

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
ESCUELA DE QUÍMICA
CARRERA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Proyecto Final de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en
Ingeniería Ambiental

**“Análisis de potencial de aprovechamiento energético de residuos de hidrocarburos por
medio de gasificación en el Plantel El Alto de RECOPE S.A.”**

Melissa María Villalobos Barquero

Cartago, Noviembre 2017

TEC | Tecnológico de Costa Rica
Ingeniería Ambiental


“Análisis de potencial de aprovechamiento energético de residuos de hidrocarburos por medio de gasificación en el Plantel El Alto de RECOPE S.A.”

Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar por el título de Ingeniera Ambiental con el grado de licenciatura.

Miembros del tribunal



**M.Sc. Allen Arturo Puente Urbina, Químico
Director**



**Lic. Alexander Davis Barquero, Ingeniero Químico
Lector 1**



**Lic. Paola Orozco Ballester, Ingeniera Química
Lectora 2**



**M.Sc. Diana Zambrano Piamba, Ingeniera Sanitaria
Coordinadora COTRAFIG**



**Dra. Floria Roa Gutiérrez, Química
Directora Escuela de Química**

**M.Sc. Ana Lorena Arias Zúñiga, Ingeniera Civil
Coordinadora Carrera de Ingeniería Ambiental**

DEDICATORIA

Este Trabajo Final de Graduación se lo dedico muy especialmente a la abuelita más dulce y amorosa, Melba Violeta Monestel, quien a pesar de que hoy ya no me acompaña físicamente, su esencia sigue viva en mí y siempre le agradeceré por enseñarme a nunca rendirme hasta alcanzar todos mis sueños.

A mis amados padres, German Villalobos y Ana Sonia Barquero, a mi adorado hermano, David Villalobos y a mis apreciados abuelitos maternos, Rafael Barquero y Filida Durán; quienes me han acompañado a lo largo de toda mi vida y me han brindado todo su apoyo, amor y cariño incondicional.

*“Que nunca te falte:
el camino que te lleva,
la fuerza que te levanta,
el amor que te humaniza
y la razón que te equilibra”.*

-Lou Witt-

AGRADECIMIENTOS

Primero a Dios y a la Virgencita de los Ángeles, quienes a través de su intercesión me llenaron de fe, paciencia y sabiduría para poder culminar esta etapa tan importante de mi vida.

A mis padres y mi hermano, por ser mi motor diario y por alentarme a nunca desistir a pesar de cada circunstancia. A mis abuelitos y a todos mis familiares en general, por cada una de las palabras de aliento que me impulsaron a querer dar siempre lo mejor de mí durante este proceso.

A todos mis amigos queridos, colegas y compañeros que siempre estuvieron presentes brindándome el cariño y apoyo más sincero.

A M.Sc. Allen Puente, quien a pesar de no conocerme, desde el inicio me brindó todo su apoyo y confianza para la realización de este trabajo. Un agradecimiento enorme profe Allen, por guiarme, motivarme, enseñarme y demostrarme lo lejos que se puede llegar si nos lo proponemos.

Al personal de RECOPE S.A. con los que tuve la oportunidad de compartir mientras realicé el trabajo de campo en sus instalaciones. Del Plantel El Alto un agradecimiento especial a los compañeros del Laboratorio de Investigación, del Laboratorio de Control de Calidad y a Geóg. Julieta Flores, Regente Ambiental del Departamento Salud, Ambiente y Seguridad. A Alberto Vado del Laboratorio de Control de Calidad del Plantel Barranca. Gracias a ellos por ayudarme y acompañarme durante la determinación de algunas pruebas, recolección de información y toma de muestras.

Al CEQIATEC y a todos sus funcionarios, por abrirme las puertas y permitirme llevar a cabo la determinación de otras pruebas en sus laboratorios.

A Carlos Olivares y al Dr. Roger Moya del Laboratorio de Anatomía de la Madera de la Escuela de Ingeniería Forestal del ITCR, por recibirme y guiarme durante las mediciones de calorimetría.

Al Ing. Alexander Davis, por ayudarme a identificar las propiedades de los residuos de hidrocarburos de interés para este trabajo.

Finalmente, a la Escuela de Química y a la Carrera de Ingeniería Ambiental del ITCR, por guiarme hacia el camino de la excelencia académica y por hacer que el día de hoy me sienta tan orgullosa de ser parte de Ingeniería Ambiental.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo general.....	14
	Analizar el potencial energético de distintos residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto de RECOPE S.A. para su gasificación.	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REVISIÓN LITERARIA	15
3.1	Contexto actual.....	15
3.2	Refinadoras de petróleo.....	16
3.3	Residuos de hidrocarburos	17
3.4	Gasificación de residuos de hidrocarburos.....	20
3.5	Tipos de gasificadores.....	23
3.5.1	Gasificadores de lecho fijo.....	24
3.5.2	Gasificadores de lecho fluidizado.....	26
3.5.3	Gasificadores de flujo arrastrado	27
3.6	Gasificación directa e indirecta	28
3.7	Ventajas de la gasificación.....	28
4	MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
4.1	Análisis de la situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos	30
4.2	Identificación de las propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos.....	31
4.3	Establecimiento de los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial para aprovechamiento energético.....	31
4.3.1	Selección y muestreo de los residuos de hidrocarburos.....	31
4.3.2	Pruebas realizadas para la determinación del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos.....	32

4.4	Análisis del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos para ser sometidos a gasificación	40
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1	Situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos	41
5.1.1	Identificación de los residuos.....	41
5.1.2	Condiciones de las zonas de almacenamiento	45
5.1.3	Gestión aplicada.....	47
5.1.4	Formación del personal.....	49
5.2	Propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos.....	50
5.3	Establecimiento preliminar de los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial para aprovechamiento energético	52
5.3.1	Selección y muestreo de los residuos de hidrocarburos.....	52
5.3.2	Pruebas realizadas para la determinación del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos.....	54
5.4	Análisis del potencial de aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos para ser sometidos a gasificación.....	68
5.4.1	Tipo del reactor	69
5.4.2	Tipo, tamaño, humedad, poder calorífico, estabilidad térmica, contenido de cenizas, densidad, viscosidad y contaminantes de la materia prima	70
5.4.3	Capacidad para manejar materiales corrosivos.....	76
6	CONCLUSIONES.....	78
7	RECOMENDACIONES	80
8	REFERENCIAS	82
9	ANEXOS.....	89

LISTA DE CUADROS

Cuadro 5.1. Descripción de los residuos y muestreos realizados.	53
Cuadro 5.3. Contenidos de agua y sedimentos en los residuos de hidrocarburos analizados.....	55
Cuadro 5.4. Contenido de humedad en los residuos de hidrocarburos analizados.	56
Cuadro 5.5. Contenidos de humedad de diferentes tipos de residuos de hidrocarburos reportados por Geocycle.	57
Cuadro 5.6. Poder calorífico inferior de la fase orgánica de los residuos de hidrocarburos analizados.....	58
Cuadro 5.7. Poder calorífico inferior de diferentes tipos de residuos de hidrocarburos reportados por Geocycle.	59
Cuadro 5.8. Contenido de cenizas de los residuos de hidrocarburos A y C.	62
Cuadro 5.9. Fracción de masa de ceniza de dos tipos de diésel reportados por RECOPE S.A....	63
Cuadro 5.10. Densidad de los residuos de hidrocarburos analizados.	65
Cuadro 5.11. Gravedad específica de dos tipos de gasolina y dos de diésel reportados por RECOPE S.A. a una temperatura de 15 °C.	66
Cuadro 5.12. Viscosidad dinámica de los residuos de hidrocarburos analizados.....	67
Cuadro 9.1. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2012.....	99
Cuadro 9.2. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2013.....	100
Cuadro 9.3. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2014.....	101
Cuadro 9.4. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2015.....	102
Cuadro 9.5. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2016.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Gasificadores de lecho fijo.	25
Figura 3.2. Gasificadores de lecho fluidizado.	26
Figura 3.3. Principales tipos de gasificadores de flujo arrastrado: a) reactor de flujo arrastrado de alimentación lateral y b) reactor de flujo arrastrado de alimentación superior.....	27
Figura 5.1. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2012.....	42
Figura 5.2. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2013.....	42
Figura 5.3. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2014.....	43
Figura 5.4. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2015.....	43
Figura 5.5. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2016.....	44
Figura 5.6. Ubicación de los sitios de muestreo de los residuos de hidrocarburos.....	54
Figura 5.7. Resultados del análisis termogravimétrico de la fase orgánica del residuo A.	61
Figura 5.8. Resultados del análisis termogravimétrico de la fase orgánica del residuo C.....	61

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 5.1. Instalaciones del centro de acopio del Plantel El Alto de RECOPE S.A.....	45
Fotografía 5.2. Residuos sólidos en el centro de acopio del Plantel El Alto de RECOPE S.A....	46
Fotografía 5.3. Tanque de almacenamiento de residuos de hidrocarburos líquidos y lodosos.....	46
Fotografía 5.4. Tanque de camión cisterna utilizado para el almacenamiento de residuos de hidrocarburos líquidos y lodosos.	47
Fotografía 9.1. Centrifuga utilizada para la determinación de agua y sedimentos.	94
Fotografía 9.2. Determinación de agua y sedimentos.	94
Fotografía 9.3. Equipo utilizado para la determinación de humedad.	95
Fotografía 9.4. Calorímetro de combustión compacto y termómetro calorimétrico utilizados para la determinación de poder calorífico.....	95
Fotografía 9.5. Equipo utilizado para los análisis termogravimétricos.	96
Fotografía 9.6. Determinación de cenizas.....	96
Fotografía 9.7. Determinación de densidad.	97
Fotografía 9.8. Viscosímetro utilizado para la determinación de viscosidad.	97
Fotografía 9.9. Controlador de temperatura utilizado para la determinación de viscosidad.	98
Fotografía 9.10. Determinación de viscosidad.	98

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 3.1. Cálculo del porcentaje de agua y sedimentos.	33
Ecuación 3.2. Cálculo del contenido de agua en porcentaje volumen-volumen.	34
Ecuación 3.3. Cálculo de la capacidad calorífica del calorímetro empleando patrón de ácido benzoico.	35
Ecuación 3.4. Cálculo del poder calorífico de la muestra.....	36
Ecuación 3.5. Conversión del poder calorífico de la muestra.....	36
Ecuación 3.6. Cálculo del porcentaje de cenizas.	37
Ecuación 5.1. Primera derivada de la masa (m) con respecto a la temperatura (T) para el análisis termogravimétrico.....	60

LISTA DE SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEQIATEC	Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos del Instituto Tecnológico de Costa Rica
DSC	Differential Scanning Calorimetry o Calorimetría de Barrido Diferencial
DTG	Differential Thermogravimetry o Termogravimetría Diferencial
EPP	Equipo de Protección Personal
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GLP	Gas Licuado de Petróleo
IAP	Instituto Americano de Petróleo
ICE	Instituto Costarricense de Electricidad
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
ITCR	Instituto Tecnológico de Costa Rica
MINAE	Ministerio de Ambiente y Energía
MINAET	Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PGAI	Programa de Gestión Ambiental Institucional
PPI	Parallel Plate Interceptor
RECOPE S.A.	Refinadora Costarricense de Petróleo Sociedad Anónima
rpm	Revoluciones por minuto
RTCA	Reglamentos Técnicos Centroamericanos
SAG	Servicios Ambientales Geocycle
SCWG	Supercritical water gasification
SIGREP	Sistema de Gestión de Residuos Peligrosos
TGA	Thermogravimetric Analysis o Análisis Termogravimétricos

LISTA DE SÍMBOLOS

- A: contenido de agua en análisis de contenido de humedad.
- C: Porcentaje de cenizas en análisis de contenido de cenizas.
- CC: valor teórico del calor de combustión del patrón de ácido benzoico en análisis de poder calorífico.
- C_m : poder calorífico de la muestra en análisis de poder calorífico.
- C_p : capacidad calorífica del calorímetro empleando patrón de ácido benzoico en análisis de poder calorífico.
- f: factor de corrección del fusible o longitud del alambre utilizado en el reactor en análisis de poder calorífico.
- m: masa de la muestra en análisis termogravimétrico.
- M_c : masa del crisol en análisis de contenido de cenizas.
- $M_{c,c}$: masa del crisol más cenizas en análisis de contenido de cenizas.
- $M_{c,m}$: masa del crisol más la muestra líquida en análisis de contenido de cenizas.
- m_m : masa de la muestra en análisis de poder calorífico.
- m_p : masa del patrón de ácido benzoico en análisis de poder calorífico.
- PC: poder calorífico de la muestra en análisis de poder calorífico.
- T: temperatura de la muestra en análisis termogravimétrico.
- V: porcentaje de agua y sedimentos de la muestra en análisis de contenido de agua y sedimentos.
- V_a : volumen de agua en análisis de contenido de humedad.
- V_m : volumen de la muestra en análisis de contenido de humedad.
- V_1 : volumen final de agua y sedimentos por 50 mL de muestra en el primer tubo en análisis de agua y sedimentos.
- V_2 : volumen final de agua y sedimentos por 50 mL de muestra en el segundo tubo en análisis de agua y sedimentos.
- ΔT : incremento de temperatura durante la combustión en análisis de poder calorífico.

RESUMEN

Como consecuencia de las operaciones que se llevan a cabo en el Plantel El Alto de la Refinadora Costarricense de Petróleo Sociedad Anónima (RECOPE S.A.), se generan algunos residuos que en su mayoría provienen de hidrocarburos. Los que están presentes en mayor cantidad son lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos y un tipo de mezclas formadas por combustibles, agua y sólidos, que son conocidas como slop. Entre el periodo 2012 - 2016, la producción promedio anual aproximada de estos residuos en el Plantel El Alto fue de 55,66 toneladas métricas y 25,38 toneladas métricas respectivamente. Con el objetivo de brindarles una adecuada disposición, los residuos son enviados a Geocycle, empresa encargada de su tratamiento final, lo cual implica a la refinadora un costo asociado de \$430 por tonelada métrica de residuo. Algunos de estos residuos presentan contenidos energéticos importantes, razón por la cual se les realizó un análisis de potencial para ser aprovechados mediante gasificación, con el propósito de una futura producción energética en el Plantel El Alto. La gasificación es una técnica que ha sido muy utilizada para el tratamiento de residuos de refinadoras y tiene la ventaja de que es flexible con respecto a la calidad de la materia prima utilizada. Se realizó un muestreo de 4 distintos tipos de residuos de hidrocarburos identificados como A, B, C y D. Los residuos A, B y D son lodos provenientes del lavado de tanques de almacenamiento de combustibles y el residuo C es una mezcla de derrames de hidrocarburos y materiales contaminados conocida como producto negro. A estos se les determinó contenido de agua y sedimentos, contenido de humedad, poder calorífico, comportamiento térmico analizado mediante análisis termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial, contenido de cenizas, densidad y viscosidad. Los resultados obtenidos fueron analizados tomando en consideración todos los factores necesarios para obtener un adecuado desempeño en un proceso de gasificación. De los residuos estudiados, A y C presentan densidades muy similares a la del diésel, contenidos de agua y sedimentos y de humedad muy bajos y poderes caloríficos altos, correspondiendo a los residuos que presentan el mayor potencial de aprovechamiento energético; los cuales se podrán utilizar como materia prima en un sistema de gasificación. Los residuos B y D presentan altos contenidos de humedad por lo que se recomienda algún tipo de pretratamiento para separar el agua de la fracción correspondiente al hidrocarburo, y así, también poder aprovecharlos energéticamente.

Palabras claves: residuos, hidrocarburos, gasificación, potencial energético, humedad.

ABSTRACT

As a result of the operations performed at Plantel El Alto of the Refinadora Costarricense de Petróleo Sociedad Anónima (RECOPE S.A.), wastes are being generated, which mostly come from hydrocarbons. Those that are present in most quantities are sludge from hydrocarbon storage tanks and a type of mixtures formed by fuels, water and solids, which are known as slop. Between the 2012 – 2016 period, the approximate annual average aproduction of these wastes at Plantel El Alto was 55.66 metric tons and 25.38 metric tons respectively. In order to provide them an adequate disposal, the wastes are sent to Geocycle, which is a company in charge of their final treatment, but this implies to the refinery an associated cost of \$430 per metric ton of waste. Some of these wastes have important energy contents, which is why they were submitted to an analysis of energy potential to use them in a gasification process, with the purpose of a future energy production at Plantel El Alto. Gasification is a technique that has been widely used for the treatment of waste from refineries and has the advantage that it is flexible with respect to the quality of the raw material used. Sampling of four different types of hydrocarbon residues identified as A, B, C and D was carried out. Residues A, B and D are sludge from storage tanks and residue C is a mixture of oil spills and contaminated materials known as black product. There were determined water and sediment content, moisture content, calorific value, the thermal behavior analyzed by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, ash content, density and viscosity. The results obtained were analyzed taking into consideration all the factors necessary to obtain an adequate performance in a gasification process. Of the residues studied, A and C have densities very similar to that of diesel, a very low water and sediment content as well as a very low moisture content and high calorific values, corresponding to the residues that present the greatest potential of energy use, which can be used as raw material in a gasification system. The residues B and D present high moisture contents, so a pretreatment is recommended to separate the water from the hydrocarbon fraction in order to obtain raw materials suitable to be used for energy purposes.

Key words: residues, hydrocarbons, gasification, energy potential, moisture.

1 INTRODUCCIÓN

La Ley 8839 de Gestión Integral de Residuos de Costa Rica incluye el Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos en donde se indican las condiciones y requisitos a considerar en su clasificación, así como las normas y procedimientos que se deben cumplir para su gestión. Este reglamento incluye todos aquellos residuos que por su reactividad química, características tóxicas, explosivas, corrosivas, radioactivas, biológicas, bioinfecciosas e inflamables, de persistencia ambiental o que por su tiempo de exposición pueden causar daños a la salud o al ambiente (Chinchilla Miranda, Corrales Díaz, & Castro Salazar, 2013).

Los residuos de hidrocarburos son clasificados como peligrosos y constituyen uno de los productos típicos generados en organizaciones cuyas actividades se relacionan con la manipulación de combustibles, tal es el caso de refinerías. En estas, se usa y se genera una enorme cantidad de productos químicos, de los cuales algunos están presentes en las emisiones atmosféricas, aguas residuales o residuos sólidos, constituyendo un riesgo para el ambiente y la salud humana. Sin embargo, en algunas ocasiones los residuos pueden ser productos útiles y ser reciclados o reutilizados en lugar de formar parte de la corriente común de residuos. Es por esta razón, que su manejo debe ser esencial para mantener programas de gestión de residuos equilibrados (Speight, 2007). De acuerdo con Higman (2011), la gasificación es una tecnología que puede convertir combustibles carbonosos en gas de síntesis y puede utilizar como materia prima residuos de refinerías, tanto líquidos como sólidos. Este gas generado se puede aprovechar para fabricar hidrógeno, obtener productos químicos o generar energía.

En Costa Rica, la actividad petrolera se encuentra bajo el cargo de RECOPE S.A. A partir del año 2011, la empresa dejó de refinar petróleo e inició a importar todos sus productos, dedicándose solamente a garantizar el suministro de combustibles al país. Debido a que ya no lleva a cabo el refinamiento de petróleo, RECOPE S.A. no puede realizar el procesamiento de sus residuos, lo cual es una operación común de las refinerías (RECOPE S.A., 2017b). Por esta razón, resulta necesario encontrar un medio alternativo para el procesamiento o tratamiento de los residuos generados en las operaciones de dicha empresa, los cuales en su mayoría son de hidrocarburos.

Con el objetivo de brindarles algún tipo de tratamiento, los residuos se disponen por medio de empresas externas encargadas, lo cual implica un costo asociado de \$430 por tonelada métrica de residuo para RECOPE S.A. Muchos de estos residuos presentan contenidos energéticos importantes. Por esta razón, resulta valioso el análisis de su potencial para ser aprovechados energéticamente, particularmente por medio de gasificación, en miras a una futura producción energética. De esta manera, la cantidad de residuos que deben ser enviados para su disposición final reduciría, disminuyendo costos y obteniendo beneficios energéticos, así como una posible disminución de contaminación ambiental por hidrocarburos. Este análisis se llevó a cabo para estudiar la situación del Plantel El Alto de RECOPE S.A. Sin embargo, sienta las bases requeridas para guiar análisis similares en otras localidades de la empresa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Analizar el potencial energético de distintos residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto de RECOPE S.A. para su gasificación.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Analizar la situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos.
- ✓ Identificar las propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos.
- ✓ Establecer cuáles son los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial para aprovechamiento energético.
- ✓ Analizar el potencial de los residuos de hidrocarburos para ser sometidos a gasificación.

3 REVISIÓN LITERARIA

3.1 Contexto actual

A través de los años, el ser humano ha ido creciendo en dependencia de la energía y así mismo de fuentes constantes y confiables, siendo estas indispensables en la sociedad actual. Sin embargo, el uso de esta energía implica algunos inconvenientes, como lo son el agotamiento de las fuentes y problemas para la salud humana o para el ambiente. Es por esta razón que los principales retos mundiales, en términos energéticos, consisten en fortalecer la seguridad de los suministros de energía y enfrentar y solucionar los problemas ambientales relacionados con su conversión y uso (Machrafi, 2012).

Dos de las fuentes de energía más convencionales que hoy en día se utilizan son el carbón y los derivados del petróleo. Proyecciones de Sadhwani, Adhikari & Eden (2016) indican que la demanda global energética aumentará un 40 % para el año 2035. De la misma manera, dichos autores afirman que la energía renovable proveerá la mitad de la nueva capacidad de generación energética requerida entre el presente y el año 2035 (Sadhwani, Adhikari, & Eden, 2016).

A nivel mundial, el sector transporte es el mayor consumidor de combustibles fósiles, presentando un acelerado ritmo de consumo diario. Posicionado en el segundo lugar, el sector industrial emplea también petróleo y sus derivados para el funcionamiento de equipos, lo utiliza como materia prima y para proporcionar calor industrial. Otro sector responsable del consumo de petróleo y productos derivados, en menor cantidad, es el de la generación eléctrica. Sin embargo, en los últimos años se ha registrado una disminución en el consumo por parte de este sector, debido al aumento de los precios del petróleo, además del empleo de fuentes renovables más amigables con el ambiente (U.S. Energy Information Administration, 2017).

Relacionado con lo anterior, durante los últimos años en Costa Rica se observó una reducción significativa en el consumo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica. En el primer trimestre del año 2014, el Instituto Costarricense de Electricidad (ICE) compró 114 298 m³ de combustibles fósiles para producir electricidad (La Vanguardia, 2015). De la producción de energía total de ese año, 10,31 % fue generada a partir de combustibles

fósiles (ICE, 2014). En años más recientes, como el 2016, se registró que en el sistema eléctrico nacional total correspondiente a ese año, un 98,21 % de la energía fue generada mediante fuentes renovables y solamente un 1,79 % a través de combustibles fósiles (ICE, 2016). Las cifras anteriores evidencian que la matriz energética nacional depende cada vez menos del petróleo y sus derivados.

3.2 Refinadoras de petróleo

RECOPE S.A. es la empresa que se dedica a contribuir con la seguridad energética de Costa Rica mediante el abastecimiento de petróleo y sus derivados. Para efectos de este proyecto, resulta necesario recalcar dos de sus objetivos estratégicos relacionados con la conservación del ambiente. Estos consisten en “desarrollar proyectos y operaciones de forma amigable con el ambiente y de manera que garanticen la sostenibilidad, el uso racional de la energía y el establecimiento de medidas para mitigar la huella de carbono de RECOPE S.A.” y en el campo de la investigación se encargan de “promover el desarrollo para incorporar fuentes de energía renovable y limpia a la matriz energética nacional, tales como biocombustibles, gas natural, hidrógeno y otros combustibles alternativos” (RECOPE S.A., 2017a).

Las refinadoras de petróleo tienen como objetivo generar productos comercializables de petróleo crudo o de otras materias primas de hidrocarburos, siendo el petróleo crudo la materia prima básica. Dentro de la variedad de productos de una refinadora destacan: combustibles como GLP (gas licuado de petróleo), gasolina, diésel, combustibles de aviación, aceites, asfaltos y coque de petróleo (Orszulik, 2008).

En este contexto se debe conocer cuáles son los efectos ambientales relacionados con las refinadoras de petróleo. Dentro de las principales consideraciones ambientales que conciernen a la industria petrolera destacan las siguientes: exploración del campo (desarrollo de infraestructura, incluyendo edificios o caminos), exploración para la perforación (líquidos residuales generados), recuperación primaria, secundaria y terciaria (derrames de petróleo, sismicidad inducida y la eliminación de las plataformas petrolíferas). Además también se incluyen el transporte (derrames de petróleo o explosiones de líneas de gas), refinación

(emisiones, productos de desecho y contaminación del suelo), almacenamiento (tanques de almacenamiento subterráneos con fugas o explosiones) y el uso (contaminación del aire) (Testa & Jacobs, 2014).

3.3 Residuos de hidrocarburos

La industria petrolera genera gran variedad de residuos de hidrocarburos. Estos residuos son clasificados como peligrosos, los cuales a su vez pueden clasificarse como explosivos, comburentes, inflamables, tóxicos, nocivos, irritantes, corrosivos y peligrosos para el medio ambiente. Por esta razón, la gestión de este tipo de residuos implica un mayor riesgo, siendo imprescindible brindarles un manejo y tratamiento adecuados, de acuerdo con las regulaciones establecidas. De no ser así, pueden causar problemas significativos, dentro de los que destacan: contaminación de la atmósfera, suelo, aguas superficiales y subterráneas, daños sobre la salud de las personas y sobre la flora y la fauna, proliferación de vectores (ratas, insectos y microorganismos), alteración del paisaje y generación y propagación de incendios (Paulete Jiménez, 2012).

En general, los hidrocarburos pueden aparecer en la naturaleza de tres formas principales: como gas natural, como petróleo crudo líquido y como arenas asfálticas y pizarras bituminosas. Los crudos consisten en mezclas complejas de hidrocarburos (principalmente líquidos), se les llama crudos ligeros cuando presentan en disolución hidrocarburos gaseosos y crudos pesados cuando presentan hidrocarburos sólidos. Dentro de la composición del petróleo crudo se encuentran los hidrocarburos saturados, los aromáticos y las resinas y asfáltenos (Silos Rodríguez, 2008).

Las propiedades y características fisicoquímicas de los hidrocarburos son de suma importancia desde el punto de vista de su valor económico, energético y ambiental. Dentro de las principales destacan: densidad (gravedad específica), punto de ebullición, viscosidad, punto de fluencia, punto de inflamación, solubilidad y contenido en asfáltenos (Silos Rodríguez, 2008).

En este trabajo implican mayor importancia e interés los términos de densidad y viscosidad. Los conceptos relacionados con densidad son descritos por Shashi Menon (2010) y se describen a continuación:

- ✓ Densidad: masa de un líquido por unidad de volumen. Difiere del peso específico, el cual es el peso de un líquido por unidad de volumen. Tanto la densidad como el peso específico de productos de petróleo varían con la temperatura. Ambos disminuyen con el aumento de la temperatura y viceversa.
- ✓ Gravedad específica: es la medida de qué tan pesado es un líquido comparado al agua a una temperatura particular.

Los conceptos relacionados con viscosidad son descritos por Hartman (2015) y se describen a continuación:

- ✓ Viscosidad: es una medida de las propiedades friccionales de un líquido que generan una resistencia al flujo normal de ese líquido.
- ✓ Viscosidad dinámica: la razón de la tensión cortante (*shear stress*) de un fluido y el ritmo al cual el fluido es tensado a través de cierta longitud.
- ✓ Viscosidad cinemática: la razón entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido.

En estado gaseoso la viscosidad es mucho menor que en estado líquido, debido al distanciamiento de las moléculas, siendo mucho mayor en el gas que en el líquido. Si el fluido está en fase gaseosa la viscosidad incrementa al aumentar la temperatura. Por su parte, la viscosidad de la fase líquida disminuye al incrementar la temperatura debido a que aumenta la movilidad de las moléculas que componen el fluido. En la mayoría de los casos la viscosidad tiende a aumentar si se incrementa la presión. Esta es una de las propiedades vitales de los fluidos en la industria petrolera debido a que se relaciona con la facilidad de transporte y es importante en el diseño y desarrollo de procesos de recuperación mejorada (Castillo Gómez, 2014).

La eliminación y la disposición de los residuos representan un gran problema por los costos asociados con su gestión. Factores como el acelerado crecimiento de la población, instalación de nuevas industrias, disminución de lugares apropiados para rellenos sanitarios y la constante producción de desperdicios relacionados con la necesidad de fuentes de energía, llevan a considerar como alternativa importante el aprovechamiento del potencial energético de los residuos. Por esta razón, todos los combustibles, sean residuales o no, deberían ser utilizados para fines energéticos (Elias Castells, 2012).

A pesar de que todos los residuos combustibles presentan igual catalogación desde la perspectiva ambiental, estos deben distinguirse en los residuos renovables y los residuos del proceso industrial de combustibles fósiles. La combustión de estos últimos presenta mayores emisiones de CO₂ en comparación con combustibles de origen renovable. Sin embargo, es más conveniente y beneficioso este proceso que disponerlos en un vertedero, donde en un periodo a largo plazo las consecuencias se convertirán en un problema de difícil solución (Elias Castells, 2012).

Si se desea realizar una valoración energética de los residuos, inicialmente se debe llevar a cabo un análisis del potencial energético, el cual es medido por el valor del poder calorífico. La calidad de un combustible se encuentra determinada por la cantidad de energía que contiene y puede liberar cuando es sometido a un proceso de conversión energética. La cantidad de calor en términos de unidad de masa, y en el caso de los combustibles gaseosos referido por unidad de volumen, corresponde al poder calorífico o potencia calorífica. Este término se refiere a la cantidad de energía que produce la combustión del mismo (Elias Castells, 2012).

El poder calorífico se denomina inferior (PCI) cuando el agua formada en la combustión está presente en estado gaseoso y se denomina superior (PCS) si está en estado líquido, de forma que ha cedido su calor latente de vaporización como parte del calor de reacción (Muñoz Domínguez & Rovira de Antonio, 2014). El potencial energético de los residuos es medido por el valor del poder calorífico inferior. Elias Castells (2012) presenta el potencial energético de un conjunto de residuos, realizando la ordenación en diferentes grupos, estos se muestran a continuación:

1º grupo: residuos de plásticos, sólidos de alto PCI. Se caracterizan por tener un alto poder calorífico.

2° grupo: residuos industriales líquidos de alto PCI. Por lo general los líquidos combustibles tienen un elevado poder calorífico. El grupo inicia con los residuos de gasolina, puesto que para la mayor parte de las refinadoras de petróleo estos constituyen un compuesto no deseado. Los aceites usados de automoción son un ejemplo claro de este combustible.

3° grupo: residuos industriales sólidos de PCI medio. La lista incluye coque de petróleo y residuos de las refinadoras. Estos combustibles, además de contener una serie de hidrocarburos cíclicos de difícil combustión, contienen una gran cantidad de azufre. Otros ejemplos claros de residuos combustibles, son el lodo de carbón (de los lavaderos) y los neumáticos usados.

4° grupo: residuos orgánicos de PCI medio. En este apartado se incluyen residuos combustibles derivados principalmente de la celulosa, por lo que el poder calorífico de todos estos es muy similar. Se trata de residuos o combustibles renovables.

5° grupo: residuos orgánicos de PCI bajo. Son residuos procedentes de la actividad agroalimentaria, ganadera y de la actividad humana. Se han colocado en último lugar puesto que a diferencia de los anteriores son combustibles con mucha cantidad de agua. Ello hace que el poder efectivo útil (PCI útil) sea muy reducido.

3.4 Gasificación de residuos de hidrocarburos

Debido al crecimiento de la población y la disminución de recursos de combustibles fósiles combinado con el incremento en la generación de residuos, es que surge la necesidad de aprovechar materiales que no se utilizan o que no se necesitan. Una manera de realizar esto consiste en la conversión o valorización de los residuos, los cuales pueden ser aprovechados recuperando su fracción energética restante a través de procesos termoquímicos. Dentro de estos procesos se incluyen los siguientes: la combustión, la gasificación, la pirolisis y la carbonización hidrotérmica, entre otros (Rada, 2017).

La gasificación se define como el proceso en el que materiales combustibles, como la biomasa, son oxidados o parcialmente quemados a altas temperaturas (500 – 900 °C aproximadamente) en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor, CO₂ o mezclas de estos componentes). Este proceso da como resultado un combustible llamado gas de síntesis (*syngas*) (FAO, 2014). Este gas está compuesto por monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano y trazas de otros componentes. Es de gran uso como un material crudo para la síntesis de sustancias químicas y de biocombustibles, así como para generación eléctrica. A nivel mundial, la mayor proporción del gas de síntesis es empleada en la síntesis de amoníaco, producción de hidrógeno, generación de metanol y otros procesos (Singh Sikarwar, Zhao, Fennell, Shah, & Anthony, 2017).

Si como medio de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos se va a emplear la gasificación, se debe llevar a cabo un análisis físicoquímico de estos. Este trata de determinar el contenido de elementos simples de un combustible, por ende incluye el porcentaje en masa de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno, cenizas, humedad, agua y sedimentos. De la misma manera, se deben analizar otros elementos que puedan influir en el proceso de combustión o puedan implicar algunos problemas en cuanto a las emisiones, tal es el caso de los halógenos o los metales (Elias Castells, 2012). Algunos de los términos anteriores, los que son de mayor interés de acuerdo a los objetivos de este trabajo, se definen a continuación:

- ✓ Contenido de humedad: corresponde a la cantidad de agua en el material, expresado como un porcentaje de la masa de este mismo. Este valor se utiliza para expresar la composición de ese material respecto a un estado de referencia en base seca. El agua puede encontrarse en más de una forma, ya sea como una mezcla mecánica (se encuentra sobre la superficie formando lo que se conoce como agua libre) o como una mezcla física y química (agua combinada). De acuerdo a lo anterior existen dos tipos de contenido de humedad: la superficial o contenida en la muestra y la higroscópica (Rugeles Hernández, 2007). Valores de 10 – 15 % de humedad de la materia a gasificar son los establecidos como los más adecuados. Un alto contenido de esta reduce la eficiencia térmica, además de que secar el material a gasificar presenta dos inconvenientes. Por un lado, a medida que se seca más, implica más costos en términos energéticos y económicos, y por otro lado si se seca más allá

de su punto de ebullición, recuperará la humedad al entrar en contacto con el aire ambiente (Val Gento & Antolín, 2011).

- ✓ Contenido de agua y sedimentos: en los hidrocarburos su presencia puede generarse como consecuencia de la manipulación, extracción, carga y transporte. Los sedimentos generalmente son inorgánicos y pueden ser arenas, arcillas, rocas, etc. La presencia de agua, además de causar problemas de corrosión, puede provocar sobrevaporizaciones con modificaciones puntuales de la presión en determinados equipos y puede provocar la rotura de los mismos (Ministerio de Educación de la República de Cuba, 2010).

Cuando el contenido de agua y sedimentos y de humedad es muy elevado se puede recurrir a los sistemas de gasificación utilizando agua en estado supercrítico (SCWG por sus siglas en inglés). Este concepto consiste en que el agua supercrítica con fases gaseosa y líquida coexistente, puede servir como una especie reactiva empleada para el tratamiento de la materia prima que presenta un porcentaje de agua significativo en su composición. Presenta propiedades de transporte y solubilización mejoradas. Además, se comporta como un disolvente no polar homogéneo con grandes características de difusividad y transporte con una capacidad para disolver compuestos orgánicos (Singh Sikarwar et al., 2017).

- ✓ Contenido de cenizas: las cenizas son los residuos sólidos inorgánicos que sobran después de que el combustible es quemado completamente. Sus componentes son sílice, aluminio, hierro y calcio. En menores cantidades también están presentes el magnesio, titanio, sodio y potasio, entre otros (Basu, 2010).

En caso de que el contenido de cenizas sea muy elevado es relevante realizar la determinación del contenido de metales pesados. En la gasificación, estos junto con sustancias como los alquitranes, halógenos y alcalinos pueden ser liberados con el gas, causando problemas ambientales y operacionales dentro del reactor del gasificador. Los metales pesados son tóxicos y bioacumulables si son liberados a la atmósfera. El mayor inconveniente a nivel operacional se produce si se utiliza material de lecho catalítico, ya que algunos metales presentes en los residuos pueden afectar el desempeño del catalizador. Es por estas razones que se recomienda realizar el

análisis de metales pesados (León Santos, 2010). Este tipo de metales pesados incluyen principalmente arsénico, vanadio, hierro, sodio, níquel y mercurio. Se debe considerar también que si se concentran combustibles residuales darán lugar a cenizas corrosivas en su proceso de combustión, de manera que en estos casos deberán tomarse las consideraciones correspondientes (Ministerio de Educación de la República de Cuba, 2010).

Como parte del análisis fisicoquímico que se le realiza a los residuos de hidrocarburos, también se recomienda llevar a cabo los ensayos termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés). Estos consisten en el registro de la pérdida de masa que se produce en una muestra de cierto material al incrementar la temperatura en presencia de una atmósfera específica (por ejemplo, aire o nitrógeno). Estas técnicas se han aplicado en el estudio de carbón, productos petrolíferos, biomasa, entre otros. Específicamente con la técnica de termogravimetría diferencial (DTG por sus siglas en inglés), se obtienen perfiles de la velocidad de pérdida de masa que tiene lugar en cada temperatura durante un proceso de combustión, gasificación o pirólisis (De Andrés Almeida, 2010). Dichos análisis resultan importantes para conocer el comportamiento térmico de diferentes materiales, contribuyendo a la determinación del potencial de estos para ser empleados como materias primas de diferentes procesamientos térmicos (Barneto, Moltó, Ariza, & Conesa, 2014). Adicionalmente, estas mediciones pueden ser complementadas con análisis simultáneos de calorimetría de barrido diferencial, mediante las cuales pueden determinarse los flujos de calor en los eventos presentados en los tratamientos térmicos llevados a cabo y así realizar un análisis más detallado de los procesos (Puente-Urbina, Moya, Gaitán-Álvarez, & Rodríguez-Zúñiga, 2017).

3.5 Tipos de gasificadores

En cuanto a los reactores utilizados en gasificación, existen diferentes diseños que consideran la manera y posición en la que entran las corrientes de materias primas y agente gasificante, la geometría del sistema de reacción, la manera en la que se llevan a cabo los procesos térmicos involucrados, las condiciones de reacción, entre otros. En general, destacan los siguientes tipos:

- ✓ Gasificadores de lecho fijo, incluyendo reactores de contracorriente (*updraft*) o co-corriente (*downdraft*). Más detalles de estos gasificadores se muestran en el apartado 3.5.1.
- ✓ Gasificadores de lecho fluidizado, incluyendo reactores de lecho burbujeante y recirculante. Más detalles de estos gasificadores se muestran en el apartado 3.5.2.
- ✓ Gasificadores de flujo arrastrado, más detalles de estos gasificadores se muestran en el apartado 3.5.3.

Como criterios de selección de estos reactores se encuentran el tamaño, cantidad y densidad del combustible a procesar, la capacidad de procesamiento, la calidad deseada del gas que se va a obtener, entre otros (Val Gento & Antolín, 2011). Los rendimientos obtenidos y las características de los gases de gasificación dependerán directamente de las condiciones de reacción (temperatura, presión, agente gasificante y tiempo de reacción), del tipo de reactor empleado, así como de la aplicación de diversos sistemas de tratamiento de los gases que son las acciones destinadas a la eliminación de impurezas en estos (De Andrés Almeida, 2010).

Los de lecho fijo en contracorriente y en co-corriente corresponden a los gasificadores más utilizados. Una encuesta realizada en Europa, Canadá y Estados Unidos demostró que los de lecho fijo en co-corriente son los más comunes siendo empleados en un 75 %, los de lecho fluidizado en un 20 %, los de lecho fijo en contracorriente en un 2,5 % y otro 2,5 % correspondiente a otros diseños (Basu, 2010). En los siguientes apartados se explica brevemente en qué consiste cada uno de estos tipos de gasificadores (Ferreruela, 2016).

3.5.1 Gasificadores de lecho fijo

En este tipo de gasificadores la materia prima es introducida por la parte superior del reactor, la cual se gasifica al descender por la acción de la gravedad. Poseen una operación muy sencilla y se debe prestar especial atención a los altos gradientes de temperatura en el interior del reactor, a los requisitos específicos de la materia prima, a las caídas de presión, entre otros. Dentro de estos, se encuentran:

- ✓ Gasificador de lecho fijo en contracorriente (*updraft*): el agente gasificante circula en sentido contrario a la materia prima y este es alimentado por la parte inferior del gasificador (Figura 3.1; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El gas de síntesis tiene la salida en la parte superior y presenta temperaturas relativamente bajas, generando una alta eficiencia térmica.
- ✓ Gasificador de lecho fijo en co-corriente (isocorriente o *downdraft*): el agente gasificante circula en el mismo sentido a la materia prima (Figura 3.1). El gas de síntesis tiene la salida en la parte inferior y presenta temperaturas más elevadas que en los gasificadores de lecho fijo en contracorriente. Esto debido a que los compuestos generados pasan por la zona de oxidación antes de salir del reactor. Lo anterior implica una menor eficiencia térmica y un producto mucho más limpio. A pesar de esto, parte de la energía térmica de los gases producidos puede recuperarse y utilizarse en otras operaciones del proceso.

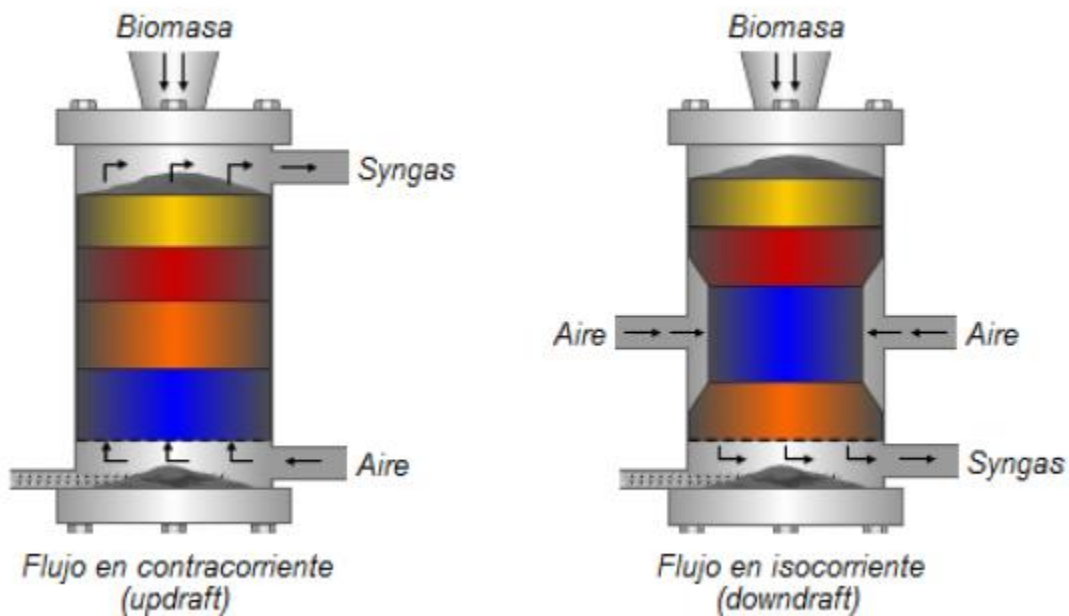


Figura 3.1 Gasificadores de lecho fijo.

Fuente: Ferreruela, 2016.

Los colores que se pueden observar en los tipos de gasificadores de la Figura 3.1 corresponden a las diferentes etapas del proceso de gasificación, donde: el gris son las cenizas, el azul es la oxidación, el naranja es la reducción, el rojo es la pirólisis y el amarillo es el secado.

3.5.2 Gasificadores de lecho fluidizado

Estos se caracterizan por la inyección del agente gasificante en la parte inferior del reactor (Figura 3.2) lo cual permite mantener en suspensión la fase sólida, mientras se lleva a cabo el proceso de gasificación. Este tipo de reactores permiten altos niveles de mezclado, favoreciendo la transferencia de materia y energía entre las fases existentes, lo que permite mayores avances de reacción y altas conversiones de la materia prima. Además, estos reactores producen mayor cantidad de gas que los de lecho fijo y son menos sensibles a las especificaciones de las propiedades de la materia prima.

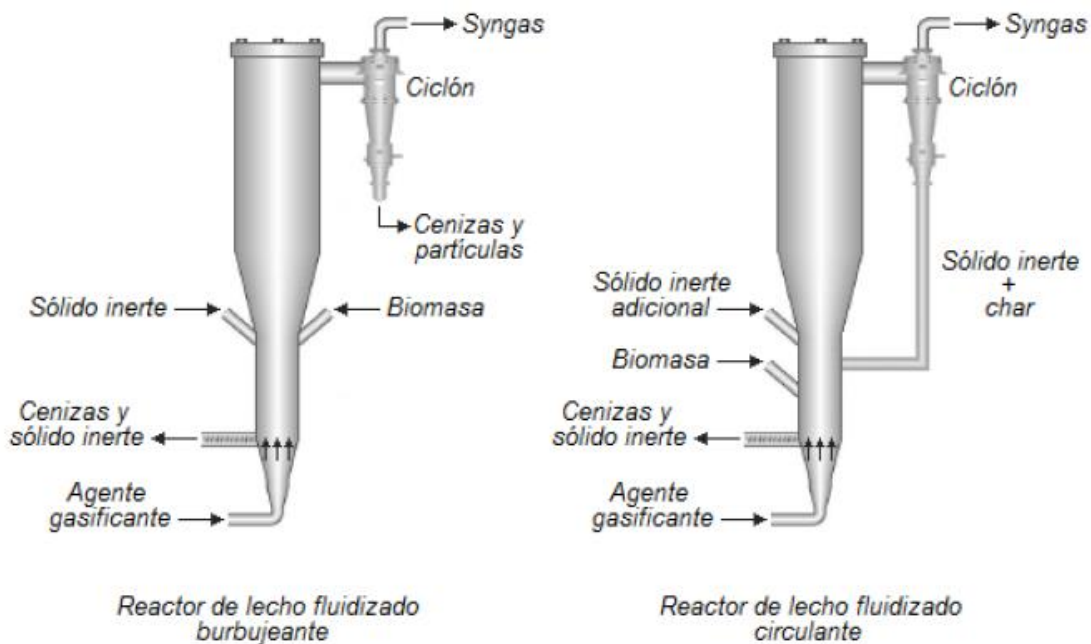


Figura 3.2. Gasificadores de lecho fluidizado.

Fuente: Ferreruela, 2016.

Como se observa en la Figura 3.2, los gasificadores de lecho fluidizado se clasifican en burbujeantes y circulantes, según la velocidad de fluidización y diseño empleados. En los

burbujeantes, la velocidad de fluidización debe ser tan baja para que no se dé una circulación significativa de sólidos. Por su parte, los circulantes utilizan mayores caudales de agente gasificante, provocando una circulación de sólidos. Estos recirculan en el reactor del gasificador por medio de un ciclón y un sistema de retorno al gasificador.

3.5.3 Gasificadores de flujo arrastrado

Este tipo de gasificadores suelen utilizarse en plantas de ciclos combinados de gasificación integrada (IGCC por sus siglas en inglés). Normalmente operan a una temperatura de 1400 °C y entre un rango de presión de 20 – 70 bar, donde el combustible en polvo es arrastrado en el medio de gasificación (Basu, 2010). En la Figura 3.3 se muestran los dos principales tipos de gasificadores de flujo arrastrado:

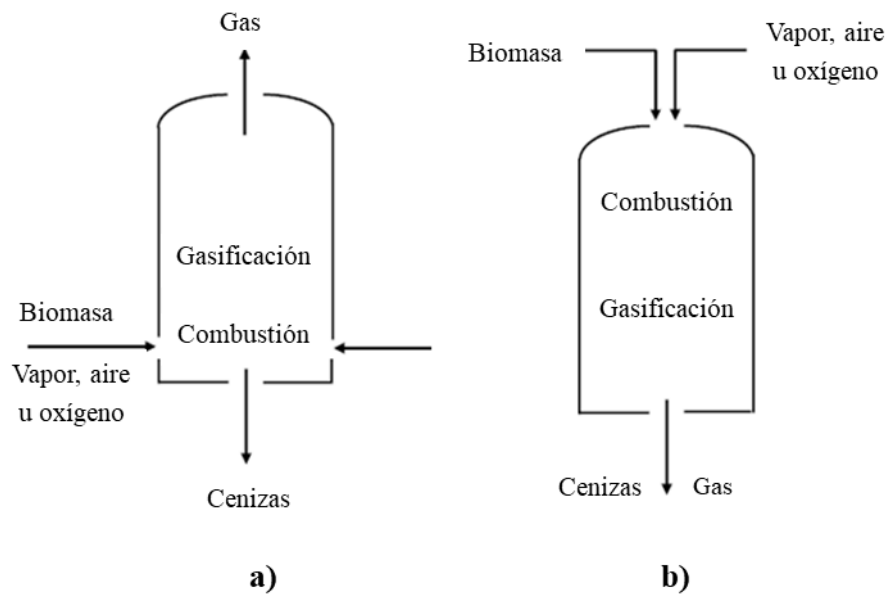


Figura 3.3. Principales tipos de gasificadores de flujo arrastrado: a) reactor de flujo arrastrado de alimentación lateral y b) reactor de flujo arrastrado de alimentación superior.

Fuente: Basu, 2010.

Como se observa en la Figura 3.3, estos gasificadores también se clasifican de acuerdo a los sitios en donde se realice la alimentación de la materia prima y del agente gasificante utilizado, en donde en el a) el agente gasificante (comúnmente se utiliza oxígeno) y el combustible en polvo ingresan por un lado del reactor, mientras que en el b) estos ingresan por la parte superior. Para facilitar la alimentación en el reactor, especialmente si es presurizado, el combustible se puede mezclar con agua para formar una especie de suspensión. La velocidad del gas en el reactor es lo suficientemente alta para permitir el arrastre completo de las partículas del combustible (Basu, 2010).

3.6 Gasificación directa e indirecta

La gasificación directa se puede realizar por medio de la mezcla de la materia prima con el carbón y la indirecta se realiza convirtiendo la materia prima en un gas o un líquido que es calentado en un quemador por separado. La directa representa una solución más simple pero requiere una materia prima de alta calidad y de un costo muy elevado. La indirecta requiere una instalación de equipo adicional, pero tiene el beneficio de que se puede manejar un amplio rango de tipos de materias primas y además, los componentes de las cenizas de la materia prima son separados (Van Der Meijden, Van Der Drift, & Vreugdenhil, 2012).

3.7 Ventajas de la gasificación

La técnica de gasificación es preferida porque presenta diversas ventajas ante otras técnicas. Entre estas, sobresalen las propiedades del gas, las cuales presentan mejor combustión respecto al sólido, aparte de que es más versátil y se puede utilizar para los mismos propósitos que el gas natural. Además, se necesita una menor cantidad de aire y hay menor emisión de partículas, por ende menos contaminación ambiental (Val Gento & Antolín, 2011).

Por otro lado, la gasificación puede adaptarse a diferentes tipos de materias primas. Dentro de estas, se incluyen combustibles de origen fósil (por ejemplo, carbón y derivados de petróleo), así como combustibles renovables tales como biomásas (Rincón, Klose, & Gómez, 2011).

Adicionalmente, es posible tener sistemas de gasificación comerciales de forma integrada hacia la obtención de productos específicos, permitiendo generar beneficios a costos razonables (Ramírez, Sierra, & Guerrero, 2011).

Considerando todo lo anterior, se establece que un tipo de tratamiento de los residuos de hidrocarburos y recuperación de energía contenida en los mismos es la gasificación. En esta última, se pasa de un residuo (sólido o líquido) a una corriente de gases calientes a partir de la cual se puede obtener calor o electricidad (Elias Castells, 2012). La gasificación del coque residual para producir electricidad representa una alternativa atractiva para las refinadoras, pues la sección de gasificación se convertiría en la sección de tratamiento de sus residuos (Speight, 2007). Esta misma forma de procesamiento puede ser aplicable a otros residuos de refinерías.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describen los procedimientos empleados en el trabajo. Este se llevó a cabo en las instalaciones del Plantel El Alto de RECOPE S.A. ubicado en la provincia de Cartago. Los análisis se realizaron en distintos laboratorios, incluidos el Laboratorio de Investigación del Plantel El Alto de RECOPE S.A., el Laboratorio de Control de Calidad del Plantel Barranca de RECOPE S.A. ubicado en la provincia de Puntarenas, el Laboratorio de Anatomía de la Madera de la Escuela de Ingeniería Forestal del ITCR y los laboratorios del CEQIATEC, los cuales también se encuentran ubicados dentro de las instalaciones del ITCR en la provincia de Cartago.

4.1 Análisis de la situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos

Este análisis se llevó a cabo en el Plantel El Alto de RECOPE S.A. En primera instancia, se identificó el personal responsable del manejo de los residuos de hidrocarburos y toda persona relacionada con este tema. Posteriormente se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- ✓ Revisión bibliográfica sobre los principales aspectos de la gestión que se le debe brindar a los residuos de hidrocarburos en las refinerías, legislación nacional aplicable y tratamientos para este tipo de residuos.
- ✓ Reuniones en donde se aplicó una entrevista de tipo semiestructurado (ver Anexo 1) para identificar información con respecto a los residuos de hidrocarburos: procesos en los cuales se generan, sitios de almacenamiento, tratamientos que se les están brindando actualmente, tipos y cantidades producidas.
- ✓ Visitas periódicas y observaciones en los sitios de almacenamiento de los residuos de hidrocarburos con la aplicación de listas de chequeo (ver Anexo 2) en cada uno de ellos para registrar de una manera detallada la descripción de cada uno de estos sitios.

4.2 Identificación de las propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

Mediante una revisión bibliográfica se identificaron cuáles son las principales propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos. Posteriormente, a través de la consulta a expertos en el tema de hidrocarburos se corroboraron las propiedades identificadas, clasificando y seleccionando las de mayor relevancia para el análisis del potencial energético.

4.3 Establecimiento de los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial para aprovechamiento energético

4.3.1 Selección y muestreo de los residuos de hidrocarburos

De acuerdo con la información obtenida en el análisis de la situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos, se seleccionaron los que se les analizaría su potencial de aprovechamiento energético a través de las propiedades anteriormente seleccionadas. Los criterios que se consideraron para su selección son la cantidad disponible y el costo de tratamiento.

Para el muestreo se realizó una consulta bibliográfica, considerando las especificaciones que indica la sección de muestreo de cada una de las normas internacionales de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) de las propiedades seleccionadas. Las tres normas que se utilizaron se describen a continuación:

- ✓ **ASTM D4057-12:** “Práctica Estándar para Muestreo Manual de Petróleo y Productos Derivados del Petróleo”. En esta norma se incluyen indicaciones de precaución sobre salud y seguridad, el equipo y los accesorios de muestreo manual de petróleo líquido, productos derivados, productos crudos, productos intermediarios, agua en forma libre y otros componentes pesados asociados con el petróleo. Además, incluye conceptos y objetivos del muestreo manual, así como procedimientos, requisitos y consideraciones del proceso de muestreo e instrucciones especiales para productos específicos (ASTM International, 2012b).

- ✓ **ASTM D4177-15a:** “Práctica Estándar para Muestreo Automático de Petróleo y Productos de Petróleo”. En esta norma se incluyen las indicaciones para la obtención de muestras de forma automática de petróleo líquido, productos derivados, productos crudos y productos intermediarios. Se describen los componentes de muestreo representativos, criterios de diseño, distintos tipos de sistemas de muestreo automático, ubicaciones de muestreo, condiciones de la mezcla de las corrientes que fluyen, proporcionalidad, volumen de muestras, contenedores, mezcla y manejo de la muestra, sistemas de control, seguridad del sistema de muestreo, pruebas del sistema de muestreo y supervisión del rendimiento. Además, se indican consideraciones específicas para el muestreo de productos crudos y productos refinados (ASTM International, 2015a).

- ✓ **ASTM D5854-96:** “Práctica Estándar para la Mezcla y Manipulación de Muestras Líquidas de Petróleo y Productos de Petróleo”. En esta norma se incluyen los procedimientos de manipulación, mezcla y acondicionamiento requeridos para asegurar que una muestra representativa de petróleo líquido o productos derivados sea entregada desde el recipiente contenedor de la muestra primario/receptor al equipo de ensayo analítico o a los recipientes contenedores intermediarios (ASTM International, 2015c).

Al consultar cada una de las normas ASTM de cada propiedad, se seleccionó el equipo necesario para el muestreo y el volumen de muestra para cada prueba tomando en cuenta realizar como mínimo dos réplicas de cada una. Los muestreos se realizaron en el Plantel El Alto de RECOPE S.A.

4.3.2 Pruebas realizadas para la determinación del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

En esta sección se mencionan las normas ASTM correspondientes para cada prueba, un breve resumen descriptivo de cada una, los cálculos realizados para la obtención de los resultados y algunas observaciones. En el Anexo 3 se presentan los procedimientos detallados.

4.3.2.1 Agua y sedimentos

✓ **Norma ASTM:**

D1796-11 “Método de Prueba Estándar para Agua y Sedimentos en Combustibles por el Método de Centrífuga (Procedimiento de Laboratorio)” (ASTM International, 2016b).

✓ **Resumen:**

Se colocan volúmenes iguales de la muestra y tolueno saturado en agua en dos tubos de centrífuga en forma de cono. Después de la centrifugación, se lee el volumen de la capa de agua y sedimentos de mayor densidad en la parte inferior de cada tubo.

✓ **Cálculos:**

Se toma el volumen combinado de agua y sedimentos acumulado en el fondo de cada tubo de centrífuga (Ecuación 3.1):

$$V = V_1 + V_2$$

Ecuación 3.1. Cálculo del porcentaje de agua y sedimentos.

dónde:

V: agua y sedimentos de la muestra (% v/v).

V₁: volumen final de agua y sedimentos por 50 mL de muestra en el primer tubo (mL).

V₂: volumen final de agua y sedimentos por 50 mL de muestra en el segundo tubo (mL).

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizó únicamente una medición por residuo.
- La centrífuga utilizada es de la marca Koehler, modelo K60002 (ver Anexo 4, Fotografía 9.1).
- Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Investigación del Plantel El Alto y en el Laboratorio de Control de Calidad del Plantel Barranca de RECOPE S.A. (ver Anexo 4, Fotografía 9.2).

4.3.2.2 Humedad

✓ **Norma ASTM:**

D95-13e1 “Método de Prueba Estándar para Agua en Productos de Petróleo y Materiales Bituminosos por Destilación” (ASTM International, 2013b).

✓ **Resumen:**

La muestra se calienta bajo reflujo con un disolvente inmiscible en agua que destila el agua de la muestra. El disolvente condensado y el agua se separan continuamente en una trampa, el agua se asienta en la sección graduada de la trampa y el disolvente vuelve al destilador.

✓ **Cálculos:**

Se calcula el contenido de agua presente en la muestra como un porcentaje de la siguiente manera (Ecuación 3.2):

$$A (\% v/v) = \frac{V_a}{V_m} * 100$$

Ecuación 3.2. Cálculo del contenido de agua en porcentaje volumen-volumen.

dónde:

A: contenido de agua (% v/v).

V_a: volumen de agua (mL).

V_m: volumen de la muestra (mL).

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizaron dos mediciones por residuo.
- Esta prueba se realizó en el CEQIATEC (ver Anexo 4, Fotografía 9.3).

4.3.2.3 Poder calorífico

✓ **Norma ASTM:**

D240-14 “Método de Prueba Estándar para Calor de Combustión de Hidrocarburos Líquidos mediante Bomba Calorimétrica” (ASTM International, 2014).

✓ **Resumen:**

El calor de combustión se determina quemando una muestra previamente pesada en un calorímetro de bomba de oxígeno bajo condiciones controladas. El calor de combustión se compone de las observaciones de temperatura antes, durante y después de la combustión, con la debida precaución para las correcciones termoquímicas y de transferencia de calor. Pueden utilizarse chalecos calorimétricos isotérmicos o adiabáticos.

✓ **Cálculos:**

Con los valores de masa obtenidos y los valores de incremento de temperatura registrados por el calorímetro se calcula la capacidad calorífica utilizando un patrón de ácido benzoico (Ecuación 3.3) y el poder calorífico de la muestra (Ecuación 3.4 y Ecuación 3.5):

$$C_p = \frac{(m_p * CC) + f}{\Delta T}$$

Ecuación 3.3. Cálculo de la capacidad calorífica del calorímetro empleando patrón de ácido benzoico.

dónde:

C_p : capacidad calorífica del calorímetro empleando patrón de ácido benzoico (cal/°C).

m_p : masa del patrón de ácido benzoico (g).

CC: valor teórico del calor de combustión del patrón de ácido benzoico (6318,4 cal/g).

f: factor de corrección del fusible o longitud del alambre utilizado en el reactor (15 cal).

ΔT : incremento de temperatura durante la combustión (°C).

$$C_m = \frac{(C_p * \Delta T) - l}{m_m}$$

Ecuación 3.4. Cálculo del poder calorífico de la muestra.

dónde:

C_m : poder calorífico de la muestra (cal/g).

ΔT : incremento de temperatura durante la combustión (°C).

m_m : masa de la muestra (g).

$$PC = C_m * 0,004184$$

Ecuación 3.5. Conversión del poder calorífico de la muestra.

dónde:

PC: poder calorífico de la muestra (MJ/kg).

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizaron tres mediciones por residuo.
- El calorímetro de combustión compacto utilizado es de la marca Parr, modelo 6725 y el termómetro calorimétrico también es de la marca Parr, modelo 6772 (ver Anexo 4, Fotografía 9.4).

Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Anatomía de la Madera de la Escuela de Ingeniería Forestal del ITCR.

4.3.2.4 Análisis termogravimétrico

- ✓ Para esta prueba no se consideró ninguna norma ASTM para llevarla a cabo, sino que se siguieron los procedimientos estandarizados que se tienen establecidos en el CEQIATEC.

✓ **Resumen:**

Los residuos se someten a centrifugación para recuperar la fase orgánica, la cual es la que se utiliza en el análisis. Se establecen las condiciones bajo las cuales se llevará a cabo la

medición (masa de muestra, atmósfera y tasa de calentamiento). Finalmente se analizan los resultados obtenidos.

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizó únicamente una medición por residuo.
- El equipo utilizado es de la marca TA, modelo SDT Q600 (ver Anexo 4, Fotografía 9.5). Los resultados fueron analizados con el programa computacional Universal Analysis 2000 v4.5A.

4.3.2.5 Cenizas

✓ **Norma ASTM:**

D482-13 “Método de Prueba Estándar para Cenizas Procedentes de Productos de Petróleo” (ASTM International, 2013a).

✓ **Resumen:**

Se coloca la muestra en un recipiente adecuado, se calienta y se deja arder hasta que sólo queden cenizas y carbono. El residuo carbonoso se reduce a unas cenizas calentándolo en una mufla a 775 °C, se lleva a masa constante y se determina la masa.

✓ **Cálculos:**

Se calcula la masa de las cenizas como un porcentaje de la muestra original (Ecuación 3.6):

$$C = \frac{M_{C,c} - M_C}{M_{C,m} - M_C} * 100$$

Ecuación 3.6. Cálculo del porcentaje de cenizas.

dónde:

C: porcentaje de cenizas (%).

$M_{C,c}$: masa del crisol más cenizas (g).

M_C : masa del crisol (g).

$M_{C,m}$: masa del crisol más la muestra líquida (g).

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizaron dos mediciones por residuo.
- Los residuos se sometieron a una reducción de volumen colocándolos en crisoles sobre una plantilla eléctrica antes de realizar el análisis de contenido de cenizas, esto con el objetivo de facilitar la obtención de cenizas principalmente para aquellos residuos que presentaran altos contenidos de humedad.
- Esta prueba se realizó en el CEQIATEC (ver Anexo 4, Fotografía 9.6).

4.3.2.6 Densidad

✓ **Norma ASTM:**

D1298-12b “Método de Prueba Estándar para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por el Método del Hidrómetro” (API corresponde a las siglas en inglés del Instituto Americano de Petróleo) (ASTM International, 2012a).

✓ **Resumen:**

La muestra se transfiere a una probeta. Se introducen un hidrómetro y un termómetro en la muestra contenida en la probeta. Después de alcanzar una temperatura de equilibrio, se lee la escala del hidrómetro y se toma la temperatura de la muestra. La lectura del hidrómetro es corregida mediante el uso de las Tablas de Medición del Petróleo contenidas en la norma ASTM D1250 y la temperatura observada en el termómetro.

✓ **Cálculos:**

Las medidas tomadas directamente de los hidrómetros indican valores de densidad relativa en unidades de kg/m^3 . Mediante una hoja de cálculo utilizada en el Departamento de Control de Calidad del Plantel El Alto de RECOPE S.A. (generada a partir de las Tablas de Medición del Petróleo), se corrigieron los valores de densidad relativa en unidades de g/mL , considerando la temperatura medida directamente del termómetro.

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizó únicamente una medición por residuo.
- Los hidrómetros utilizados son de la marca Fisher Scientific y Koehler.
- Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Investigación del Plantel El Alto de RECOPE S.A. (ver Anexo 4, Fotografía 9.7).

4.3.2.7 Viscosidad dinámica

✓ **Norma ASTM:**

D4402/D4402M-15 “Método de Prueba Estándar para la Determinación de Viscosidad del Asfalto a Temperaturas Elevadas Utilizando un Viscosímetro Rotacional” (ASTM International, 2015b).

✓ **Resumen:**

Se utiliza un viscosímetro rotacional para medir la viscosidad dinámica aparente de la muestra a una temperatura específica. Para medir la resistencia relativa a la rotación se utiliza un torque que gira dentro del contenedor de la muestra a temperatura controlada. El torque y la velocidad se utilizan para determinar la viscosidad dinámica de la muestra en pascal segundos, milipascal segundos o centipoise.

✓ **Cálculos:**

Se reporta la viscosidad dinámica de la muestra, así como la velocidad de giro, el tipo y número de eje utilizado en el equipo y la temperatura.

✓ **Observaciones:**

- En esta prueba se realizó únicamente una medición por residuo.
- El viscosímetro utilizado es de la marca Brookfield, modelo DV-I+ (ver Anexo 4, Fotografía 9.8) con un controlador de temperatura también de la marca Brookfield, modelo 75 (ver Anexo 4, Fotografía 9.9).
- Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Investigación del Plantel El Alto de RECOPE S.A. (ver Anexo 4, Fotografía 9.10).

4.4 Análisis del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos para ser sometidos a gasificación

Mediante una revisión bibliográfica sobre las condiciones y características de funcionamiento y operación de un sistema de gasificación, junto con la información recaudada con las actividades anteriores, se realizó la clasificación de los residuos que presentan el mayor potencial energético para ser sometidos posteriormente a gasificación. Para ello también se tomaron en cuenta otros criterios, en estos destacan aspectos técnicos, económicos y ambientales.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos

En su cumplimiento con la ley y acatando las directrices del Decreto Ejecutivo 36499-S-MINAET (Ministerio de Ambiente, Energía y Telecomunicaciones) “Reglamento para la elaboración de programas de gestión ambiental institucional en el sector público de Costa Rica”, RECOPE S.A. integra en el PGAI todos sus compromisos con el ambiente, en donde uno de los principales es la gestión de residuos, incluyendo los peligrosos, correspondientes a los residuos de hidrocarburos. Existen cuatro aspectos importantes que se deben tomar en cuenta para su adecuada gestión: identificación de los residuos, condiciones de las zonas de almacenamiento, gestión final y formación del personal (Paulete Jiménez, 2012). A continuación se detallan estos aspectos en cuanto a los residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto.

5.1.1 Identificación de los residuos

En primera instancia, se debe tener claro qué tipos de residuos son los que se están generando, así como en qué etapas del proceso se producen y estimaciones sobre los volúmenes de cada uno de ellos. Los datos recopilados en cuanto a tipos de residuos y cantidades corresponden a los años 2012 (Figura 5.1), 2013 (Figura 5.2), 2014 (Figura 5.3), 2015 (Figura 5.4) y 2016 (Figura 5.5) (en el Anexo 5 se incluyen cuadros con información sobre las fechas específicas en que estos residuos fueron enviados a la empresa encargada de su tratamiento final) y se muestran a continuación (EPP son las siglas de equipo de protección personal):

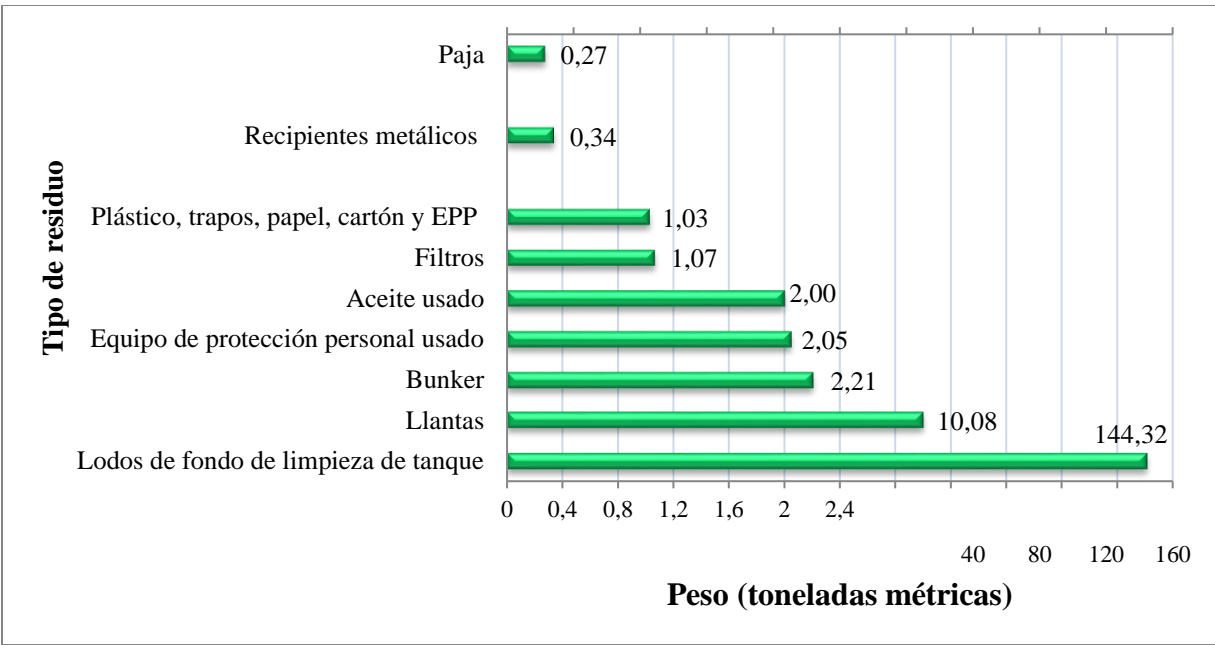


Figura 5.1. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2012.

Fuente: Geocycle, 2013.

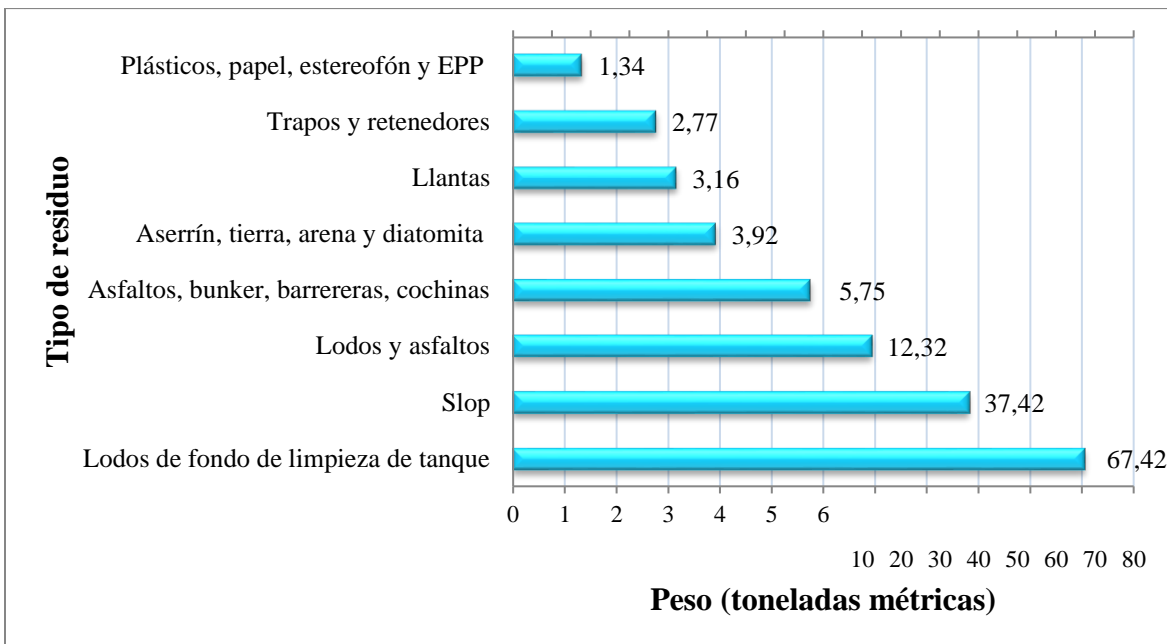


Figura 5.2. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2013.

Fuente: Geocycle, 2013.

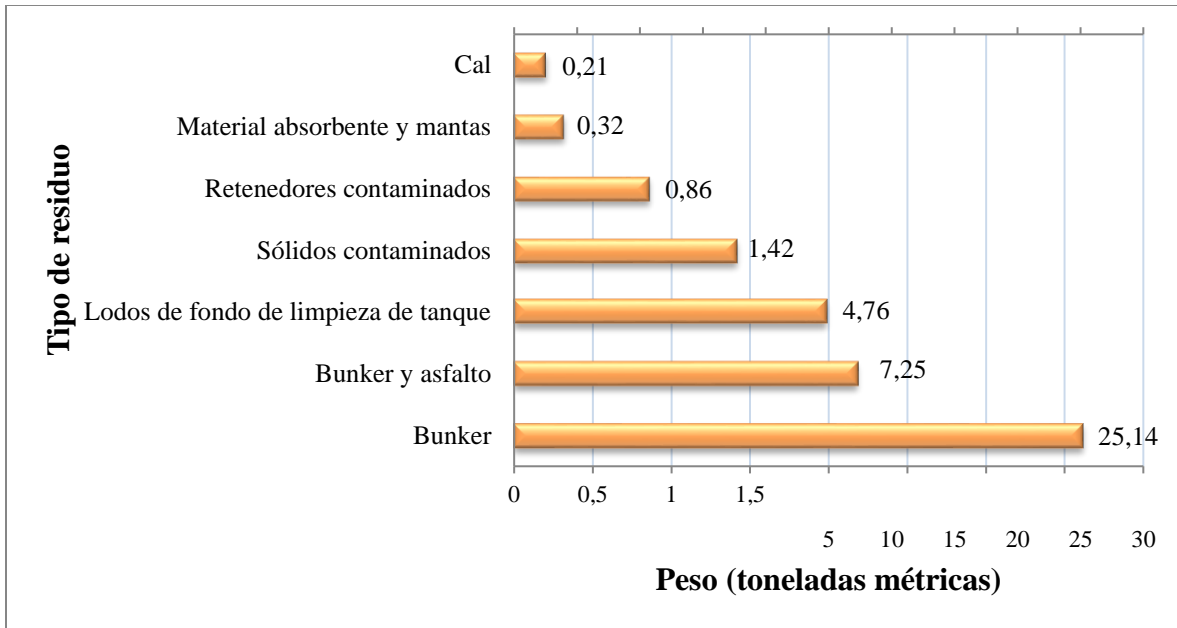


Figura 5.3. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2014.

Fuente: Geocycle, 2015.

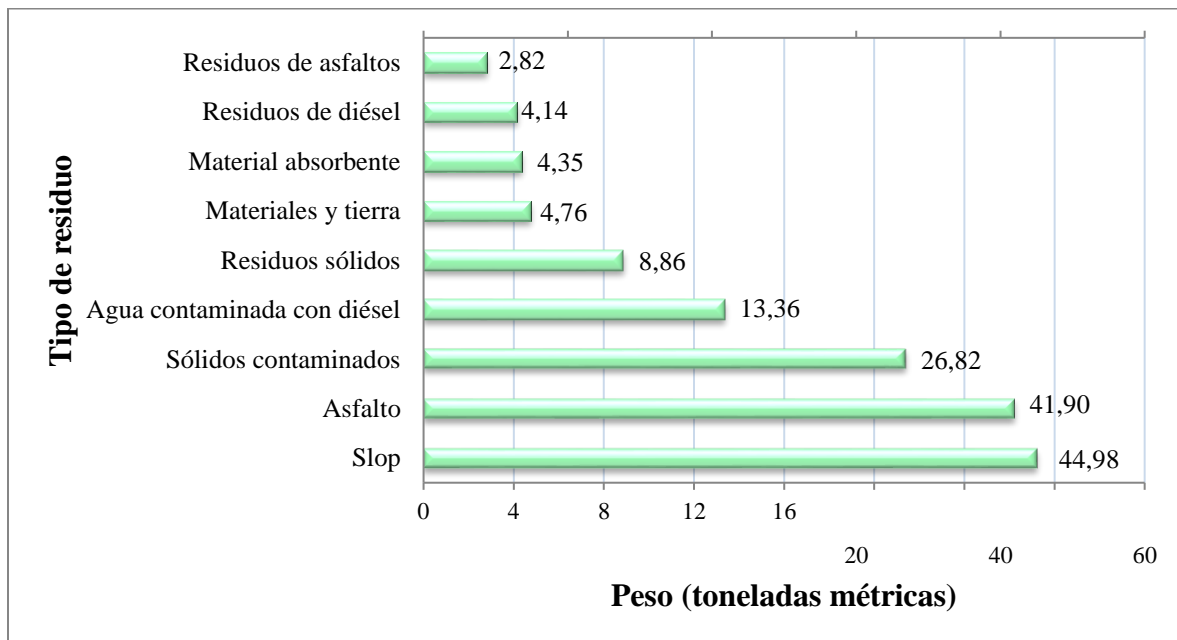


Figura 5.4. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2015.

Fuente: Geocycle, 2015.

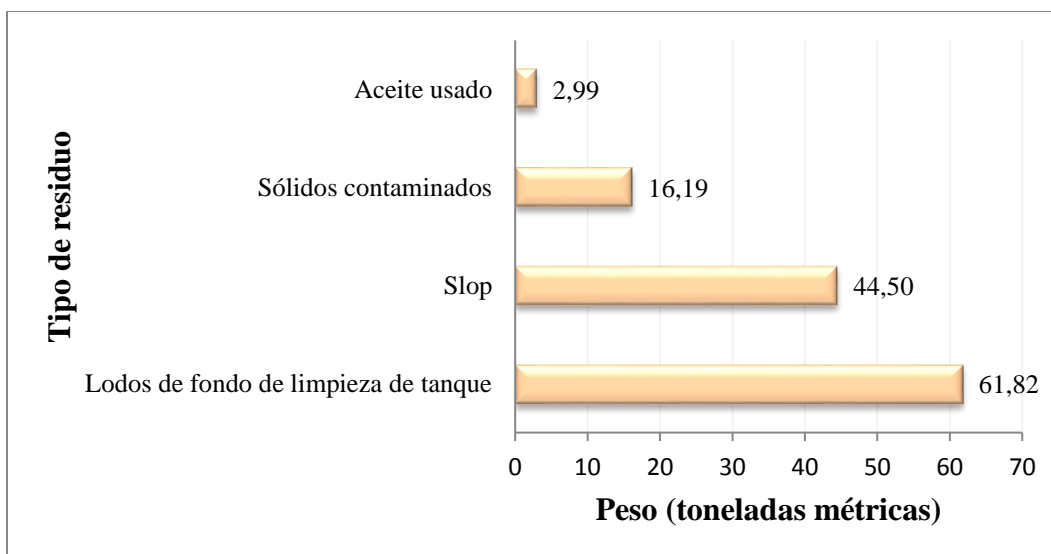


Figura 5.5. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2016.

Fuente: Geocycle, 2016.

Los residuos que se han estado generando en mayor cantidad durante los últimos 5 años son los lodos de fondo de tanques de almacenamiento de hidrocarburos y el slop, es decir los que están presentes en estado líquido y en forma lodosa. El slop consiste en una mezcla de composición variable de productos provenientes de hidrocarburos, agua y algunos sólidos. En algunos casos, esta es analizada para determinar si se puede separar el combustible para ser reutilizado, en otros se descarta como un residuo. En general los residuos provienen de diferentes procesos, destacando los siguientes:

- ✓ Limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos.
- ✓ Mantenimiento y/o reparación de la red del poliducto por donde son transportados los hidrocarburos.
- ✓ Acumulación de aguas pluviales mezcladas con hidrocarburos.
- ✓ Derrames provocados por los camiones dentro del área de los cargaderos de combustible.
- ✓ Contaminación de materiales sólidos con hidrocarburos.
- ✓ Acumulación de lodos en los fondos de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos.
- ✓ Accidentes en las operaciones que se llevan a cabo en el plantel durante la manipulación de hidrocarburos.

5.1.2 Condiciones de las zonas de almacenamiento

Los residuos sólidos son almacenados en un centro de acopio ubicado dentro de las mismas instalaciones del plantel (Fotografía 5.1 y Fotografía 5.2) en donde se van organizando de forma periódica. Los residuos líquidos y lodosos se almacenan en tanques que han sido previstos específicamente para este propósito (Fotografía 5.3) y en contenedores de camiones cisterna (Fotografía 5.4). Estos últimos también son utilizados para transportar los residuos a la empresa que se encarga de brindarles su tratamiento final. El tiempo máximo de almacenamiento de estos residuos en las instalaciones del plantel es de un mes. Estos sitios cumplen con las especificaciones estipuladas en la Ley 8839 para la Gestión Integral de Residuos y el Decreto 37788 “Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos”.



Fotografía 5.1. Instalaciones del centro de acopio del Plantel El Alto de RECOPE S.A.

Fuente: Geocycle, 2014.



Fotografía 5.2. Residuos sólidos en el centro de acopio del Plantel El Alto de RECOPE S.A.

Fuente: Geocycle, 2014.



Fotografía 5.3. Tanque de almacenamiento de residuos de hidrocarburos líquidos y lodosos.



Fotografía 5.4. Tanque de camión cisterna utilizado para el almacenamiento de residuos de hidrocarburos líquidos y lodosos.

5.1.3 Gestión aplicada

RECOPE S.A. dio inicio a la implementación del Sistema de Mantenimiento Preventivo, Predictivo y Correctivo relacionado con los residuos de hidrocarburos y creó el Manual de Sustancias Peligrosas. Estos consisten en herramientas que permiten identificar, controlar y restaurar cualquier sitio contaminado tanto por operaciones como por descargas accidentales. Aquellos residuos que no se pueden tratar o reprocessar en las instalaciones del plantel son recolectados y enviados a empresas externas encargadas de su tratamiento final (Comisión Gestión Ambiental Institucional de RECOPE, 2012). De forma complementaria, recientemente se formuló el Plan Piloto para el Manejo de los Residuos de Hidrocarburos, Potenciales a ser Gasificables (Caballero, 2016), el cual está dirigido específicamente a residuos que después de haberse analizado su potencial de aprovechamiento energético, hayan sido clasificados como posibles materias primas para ser sometidos a gasificación. Dicho plan incluye los siguientes aspectos de los residuos:

- ✓ Características generales.
- ✓ Gestión interna.
- ✓ Definición de equipos, rutas y señalizaciones que deberán emplearse para el manejo interno.
- ✓ Plan de contingencia.
- ✓ Sistemas de registro.

A nivel interno, el Plantel El Alto cuenta con 3 sistemas de tratamiento primario para las aguas mezcladas con hidrocarburos. El primero es un sistema a cielo abierto tipo API con una capacidad de 590 gal/min. La separación ocurre por gravedad debido a la diferencia de densidad entre el agua y los hidrocarburos, en donde estos últimos son removidos de la superficie líquida hacia la salida del sistema por medio de un tubo ranurado (R. S. Kraus, 2012). Los otros dos sistemas, que fueron los últimos en instalarse en el plantel, son del tipo PPI (siglas en inglés de Interceptor de Placas Paralelas) cada uno con una capacidad de 1450 gal/min. En estos se instalan una serie de placas paralelas al eje longitudinal de un separador tipo API. Las placas forman una "V" cuando se observan a lo largo del eje de flujo de manera que la lámina de hidrocarburos migra hacia arriba por la parte inferior de la placa de coalescencia y hacia los lados. Los sedimentos migran hacia el medio y hacia abajo hasta el fondo del separador donde son removidos (Stewart & Arnold, 2011).

Los residuos provenientes de estos separadores, presentes en estado líquido y en forma lodosa, junto con los residuos sólidos que se mencionaron anteriormente, son otorgados a Servicios Ambientales de Geocycle (SAG), empresa externa encargada de su gestión final. SAG forma parte de la red de gestores del Grupo Holcim (Costa Rica) quienes se encargan de producir y proveer de cemento, agregados y concreto premezclado al país (Holcim, 2015). Brinda los servicios de embalaje, reembalaje, empaletizado, trasiego, transporte y finalmente el de tratamiento final de los residuos mediante la destrucción térmica, asegurando al mismo tiempo el cumplimiento de la legislación vigente. El tratamiento final es mediante el coprocesamiento en hornos cementeros, el cual, a pesar de ser significativamente costoso, permite aprovechar las condiciones del proceso de fabricación del cemento.

En uno de los informes de gestión realizados por parte de SAG para RECOPE S.A. (Geocycle, 2016) se describe parte del proceso de tratamiento que comúnmente se les brinda a

los residuos de hidrocarburos. Este se divide de acuerdo al estado físico de los residuos de la siguiente manera:

- ✓ Residuos sólidos: son sometidos a un proceso de trituración con el objetivo de transformarlos en una mezcla de combustible que se pueda inyectar en el horno de cemento. Se toman algunas muestras para realizar análisis fisicoquímicos en el Laboratorio de Calidad de SAG.
- ✓ Residuos lodosos: son sometidos a un tratamiento previo para realizar su inyección por medio de impregnación, de manera que se induce la absorción del material en algún sólido como el aserrín u otros productos con características que permitan contenerlo y no generar residuos líquidos. Los residuos sólidos restantes reciben el tratamiento de trituración e inyección en el horno de cemento.
- ✓ Residuos líquidos: en primera instancia, estos son analizados para determinar algunas propiedades como poder calorífico, contenido de agua, entre otras. De acuerdo a los resultados obtenidos de estos análisis, el material es inyectado para su bombeo en tanques de almacenamiento de SAG.

5.1.4 Formación del personal

Es de suma importancia que el personal encargado de las tareas de gestión de residuos disponga de la información necesaria para asegurar que las operaciones que se realizan sean bajo condiciones de seguridad apropiadas. En el caso del Plantel El Alto, la persona encargada de asegurar estas condiciones es la Regente Ambiental, quien a través del Sistema de Gestión de Residuos Peligrosos (SIGREP), herramienta virtual del Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE), el Ministerio de Salud y la Contraloría Ambiental, registra toda la información relacionada con la gestión brindada a los residuos peligrosos generados en esta instalación, velando y asegurando de esta manera el cumplimiento del Decreto 37788 “Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos”. Por otro lado, SAG brinda un certificado de los residuos que son enviados desde RECOPE S.A. para hacer constar la gestión de estos.

5.2 Propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

Con el propósito de determinar si algunos de los residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto son favorables o no para su aprovechamiento energético, se debe realizar una caracterización de los mismos para conocer su composición y principales propiedades. Benítez López (2015) realizó las siguientes pruebas en su propuesta para el aprovechamiento energético de residuos de petróleo crudo:

- ✓ Análisis elemental (contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre).
- ✓ Análisis SARA (método empleado para obtener la separación de 4 compuestos principales del crudo: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, de estos últimos sus siglas).
- ✓ Determinación de metales.
- ✓ Determinación de asfaltenos.
- ✓ Determinación de punto de flama.
- ✓ Determinación del contenido de agua y sedimentos.
- ✓ Determinación del contenido de humedad.
- ✓ Determinación del poder calorífico.
- ✓ Determinación de la viscosidad.
- ✓ Determinación del contenido de cenizas.

Desde el año 2011 RECOPE S.A. dejó de refinar petróleo, dedicándose solamente a la importación de productos terminados (Canales, 2013). Por esta razón, no todas las pruebas anteriores se tomaron en cuenta para el presente estudio de aprovechamiento energético, puesto que el realizado por Benítez era referido específicamente a residuos de lodos sedimentados en los tanques de almacenamiento del petróleo crudo. Como parte de la responsabilidad de asegurar que todos sus productos cumplan con las normas establecidas en cuanto a los procesos de importación, desembarque, almacenamiento, transporte y distribución, RECOPE S.A. ha establecido mecanismos de control como es la toma de muestras de cada uno de sus productos para verificar también el cumplimiento de la calidad del combustible mediante pruebas de laboratorio (Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE S.A.), 2011).

El Manual de Productos de RECOPE S.A. presenta varias de las pruebas que se realizan comúnmente, así como sus límites de especificación y métodos empleados en cada una de ellas. Estas, junto con algunas de las que anteriormente se mencionaron, se tomaron en consideración para la selección de las propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos que se generan en el Plantel El Alto. Además, a través de la consulta a expertos en el tema se llegó, se consideraron las siguientes:

- ✓ Determinación del contenido de agua y sedimentos.
- ✓ Determinación del contenido de humedad.
- ✓ Determinación del poder calorífico.
- ✓ Análisis termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial.
- ✓ Determinación del contenido de cenizas.
- ✓ Determinación de metales.
- ✓ Determinación de densidad.
- ✓ Determinación de viscosidad.

La selección de los métodos de ensayo de las propiedades mencionadas anteriormente se realizó considerando los Reglamentos Técnicos Centroamericanos (RTCA) relacionados con los hidrocarburos, esto debido a que Costa Rica es uno de los países participantes en su elaboración. Los reglamentos tratan sobre una adaptación de las especificaciones que indican las normas ASTM, la cual es una de las organizaciones internacionales de estándares más grandes del mundo. Dichas normas se crean mediante un procedimiento que adopta los principios del Acuerdo de la Organización Mundial del Comercio sobre las Barreras Técnicas al Comercio. Cuentan con más de 140 comités técnicos y dentro de la categoría “Materiales Varios” se encuentra la D16, correspondiente a hidrocarburos aromáticos y sustancias relacionadas (ASTM International, 2016a). De este se derivan los 17 RTCA para los derivados del petróleo, que son facilitados por el Consejo Nacional de Energía de El Salvador, que incluyen los métodos de ensayo para las propiedades seleccionadas (Consejo Nacional de Energía, s.f.). De no contarse con una norma de referencia para alguna de las pruebas, se aplicaron procedimientos empleados en el CEQIATEC.

5.3 Establecimiento preliminar de los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial para aprovechamiento energético

5.3.1 Selección y muestreo de los residuos de hidrocarburos

Con el objetivo de establecer cuáles son los residuos de hidrocarburos que presentan el mayor potencial de aprovechamiento energético llevando a cabo las pruebas anteriormente identificadas con cada uno de ellos, se seleccionaron todos los residuos que se están generando en el Plantel El Alto presentes en estado líquido o de forma lodosa. Se realizó un muestreo puntual, tomando una muestra de cada residuo. Como recipientes contenedores de las muestras, se utilizaron botellas de vidrio ámbar de una capacidad de 1 litro para cada uno. En el Cuadro 5.1 se describen los residuos seleccionados, los sitios en donde se tomaron las muestras y el proceso de muestreo.

Cuadro 5.1. Descripción de los residuos y muestreos realizados.

Identificación del residuo	Descripción del residuo	Sitio de muestreo	Descripción del muestreo
A	Lodos provenientes del lavado de tanques de almacenamiento de diésel. Color amarillo-café.	Tanque de almacenamiento 2 del sistema de tratamiento primario tipo PPI.	Se tomó la muestra por medio de una válvula inferior del tanque directo al recipiente contenedor de la muestra.
B	Lodos de tanques de almacenamiento de diésel. Color café oscuro-negro.	Tanque de almacenamiento 1 del sistema de tratamiento primario tipo PPI.	Se tomó la muestra por medio de una válvula inferior del tanque directo al recipiente contenedor de la muestra.
C	Producto negro (residuos provenientes de derrames, materiales contaminados, entre otros). Color café oscuro-negro.	Tanque del sistema de tratamiento primario tipo API.	Se tomó la muestra empleando un muestreador tipo beaker de fondo pesado y de boca angosta (<i>weighted beaker</i> en inglés) de 1 litro de capacidad.
D	Lodos de limpieza de tanques de almacenamiento de combustibles. Color café oscuro-negro.	Tanque de almacenamiento de un camión cisterna perteneciente a RECOPE S.A.	Se tomó la muestra por medio de una válvula inferior del tanque del camión cisterna directo al recipiente contenedor de la muestra.

Los sitios de muestreo anteriormente mencionados se ilustran en la Figura 5.6. Esta consiste en una fotografía aérea de las instalaciones del Plantel El Alto de RECOPE S.A., en donde se señalan los sitios de muestreo de acuerdo a la identificación establecida para cada uno de los residuos (círculos amarillos).



Figura 5.6. Ubicación de los sitios de muestreo de los residuos de hidrocarburos.

Fuente: Google Earth, 2017.

5.3.2 Pruebas realizadas para la determinación del potencial de aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

Para la discusión de los resultados obtenidos en algunas pruebas, se tomó en consideración el Manual de Productos de RECOPE S.A., en el cual se reportan valores de algunas propiedades que se encuentran relacionadas a las que se presentan en esta sección. Además, también se consideraron algunos resultados de las pruebas realizadas a los residuos de hidrocarburos por parte de Geocycle, presentes en distintos reportes que han sido entregados a RECOPE S.A. Esto como base para realizar comparaciones con respecto a los resultados obtenidos. Dichas comparaciones se realizarán incluyendo los datos del diésel y de la gasolina, así como de los residuos analizados en Geocycle que son más similares a los de estudio en este trabajo.

5.3.2.1 Determinación del contenido de agua y sedimentos

La presencia de altos contenidos de agua y sedimentos en materias primas que se emplearán en determinada aplicación industrial puede afectar la óptima operación del sistema. Debido a esto, se llevó a cabo la determinación del contenido de agua y sedimentos y de forma complementaria la del contenido de humedad a los residuos en estudio. Los resultados del contenido de agua y sedimentos se muestran en el Cuadro 5.2 Cuadro 5.2.

Cuadro 5.2. Contenidos de agua y sedimentos en los residuos de hidrocarburos analizados.

Identificación del residuo	Volumen de agua y sedimentos del primer tubo (± 0,05 mL)	Volumen de agua y sedimentos del segundo tubo (± 0,05 mL)	Porcentaje de agua y sedimentos (± 0,61 %)*
A	0,20	0,15	0,35
B	48,00	48,00	96,00
C	0,30	0,30	0,60
D	47,00	47,00	94,00

*Los resultados son reportados con un 95 % de confianza, considerando todos los componentes de esta indicados en la norma ASTM D1796-11: “Método de Prueba Estándar para Agua y Sedimentos en Combustibles por el Método de Centrífuga (Procedimiento de Laboratorio)”.

Los resultados obtenidos evidencian que los residuos A y C contienen porcentajes de agua y sedimentos muy bajos. Por el contrario, los residuos B y D tienen, respectivamente, $(96,00 \pm 0,61) \%$ y $(94,00 \pm 0,61) \%$ de agua y sedimentos, lo que quiere decir que solamente un 4,00 % y 6,00 % de estos residuos está constituido por hidrocarburos.

Los residuos de hidrocarburos que se deseen utilizar en sistemas de gasificación deben tener un contenido de agua y sedimentos bajo, con el propósito de evitar el bloqueo o atascamiento en tanques de almacenamiento, tuberías y otras partes de los equipos, así como de generar energía con eficiencias razonables (RECOPE S.A., 2011). Al tratarse de residuos de hidrocarburos, los sedimentos y el agua presentes provienen de las distintas actividades por las cuales estos fueron generados. Además, la manipulación, el almacenamiento y el transporte que reciban también

pueden aportar a estos. Por lo general, los sedimentos presentes son sustancias inorgánicas, tales como arenas y arcillas, mientras que el agua se encuentra de forma libre o en emulsión con los hidrocarburos. La presencia de agua es un aspecto muy importante ya que puede solubilizar sales inorgánicas causando problemas de corrosión y modificando puntualmente la presión de los equipos, generando inconvenientes (Lluch Urpí, 2008).

5.3.2.2 Determinación del contenido de humedad

De forma complementaria a la medición del contenido de agua y sedimentos, se realizó la determinación del contenido de humedad, la cual permite conocer el porcentaje de agua que contienen los residuos de hidrocarburos. Los resultados obtenidos en la realización de esta prueba se presentan en el Cuadro 5.3.

Cuadro 5.3. Contenido de humedad en los residuos de hidrocarburos analizados.

Identificación del residuo	Contenido de humedad (% v/v)*
A	0,44 ± 0,11
B	98,0 ± 1,4
C	0,30 ± 0,11
D	96,5 ± 1,4

*Los resultados son reportados con un 95 % de confianza.

El volumen de muestra seleccionado de cada residuo para la medición en este caso varió entre los residuos A y C (100 mL) y los residuos B y D (10 mL), según a las indicaciones correspondientes de la norma utilizada para esta prueba. Como se puede observar, los resultados concuerdan con los obtenidos en la prueba de agua y sedimentos. Los residuos A y C son efectivamente los que presentan un mínimo contenido de humedad, mientras que los residuos B y D presentan un alto contenido de humedad.

Cuando estos tipos de residuos son enviados a Geocycle, que como se mencionó anteriormente es la empresa encargada de brindarles su tratamiento final, previo a este, el Laboratorio de Control de Calidad de Geocycle les realiza una serie de pruebas necesarias para

conocer sus principales propiedades, dentro de las cuales también destaca la determinación del contenido de humedad. Algunos de los valores reportados por Geocycle de estas pruebas se presentan en el Cuadro 5.4.

Cuadro 5.4. Contenidos de humedad de diferentes tipos de residuos de hidrocarburos reportados por Geocycle.

Fecha del reporte	Tipo de residuo	Contenido de humedad (%)
02/05/2012	Lodos de fondo de tanque	3,231
07/05/2012	Slop	75
10/08/2012	Lodos de fondo de tanque	2,884
16/08/2012	Lodos de fondo de tanque	0,3
22/01/2013	Slop	0,822
21/06/2013	Slop	87,316
25/06/2013	Slop	86,503
10/09/2013	Slop	2,274

Fuente: reportes de distintos análisis de residuos de hidrocarburos de los años 2012 y 2013 generados por Geocycle.

De acuerdo a los valores de contenido de humedad de algunos de los residuos de hidrocarburos reportados por Geocycle, se puede confirmar que estos difieren en gran magnitud entre sí, tal y como sucede con los resultados obtenidos para los residuos identificados como A y C con respecto a los resultados de los residuos identificados como B y D. Como se observa en el Cuadro 5.4, estos valores pueden ir de un 0,3 % hasta un 87,316 % de contenido de humedad (considerando que estos valores pueden ser mayores o menores, dependiendo del tipo de residuo), lo que quiere decir que los residuos que se están enviando a Geocycle por parte de RECOPE S.A. varían en su composición, siendo algunos en casi su totalidad agua y otros hidrocarburos en mayor porcentaje que el agua.

5.3.2.3 Determinación del poder calorífico

Se realizaron análisis calorimétricos sobre las fases presentes en los residuos que sugieren la presencia de hidrocarburos, los cuales pueden ser aprovechables para fines energéticos (cabe mencionar que se determinó específicamente el poder calorífico inferior que, como se mencionó en la sección 0, corresponde a las condiciones bajo las cuales el agua formada en la combustión está en estado gaseoso). Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 5.5.

Cuadro 5.5. Poder calorífico inferior de la fase orgánica de los residuos de hidrocarburos analizados.

Identificación del residuo	Poder calorífico (MJ/kg)*
Fase orgánica de A	43,2 ± 3,5
Fase orgánica de B	No se pudo determinar por alto contenido de humedad.
Fase orgánica de C	45,8 ± 1,1
Fase orgánica de D	43,9 ± 1,2

*Los resultados son reportados con un 95 % de confianza.

Considerando los resultados obtenidos en las pruebas de agua y sedimentos, así como de humedad, los residuos B y D son lo que contienen un mayor porcentaje de agua en su composición. Debido a esto, los residuos se sometieron a un proceso de centrifugación para poder separar de forma parcial el agua de la fase que contiene hidrocarburos, de manera que fuera posible realizar la medición de poder calorífico de una parte que tuviera más combustible y menos agua. A pesar de que se llevó a cabo esta separación, para el residuo B, que es el que presenta el mayor contenido de humedad y de agua y sedimentos, no fue posible la obtención de resultado de poder calorífico ya que al introducir la muestra en la bomba calorimétrica esta se evaporaba en su totalidad sin haber combustión.

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con el valor teórico del poder calorífico del diésel, que corresponde a 42,7 MJ/kg (Pardiñas Alvite, 2012). Como se puede observar en el Cuadro 5.5, los poderes caloríficos de la fase orgánica de los residuos en estudio son

relativamente mayores que el del diésel, confirmando que estos son bastante altos. Esto es de valioso interés puesto que demuestra que, si se realiza determinado pretratamiento a aquellos residuos que contienen altos porcentajes de agua en su composición, de manera que se les elimine o se les reduzca en la medida de lo posible este porcentaje, se convierten en fuentes útiles para alguna aplicación industrial que requiera altos valores de poder calorífico.

Dentro de las pruebas que Geocycle le realiza a los residuos que son enviados por parte de RECOPE S.A. también se encuentra la de poder calorífico inferior. Algunos de los valores reportados se presentan en el Cuadro 5.6.

Cuadro 5.6. Poder calorífico inferior de diferentes tipos de residuos de hidrocarburos reportados por Geocycle.

Fecha del reporte	Tipo de residuo	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
02/05/2012	Lodos de fondo de tanque	42,1
10/08/2012	Lodos de fondo de tanque	41,3
22/01/2013	Slop	39,5
10/09/2013	Slop	41,6
17/05/2015	Slop	41,0

Fuente: reportes de distintos análisis de residuos de hidrocarburos de los años 2012, 2013 y 2015 generados por Geocycle.

Como se puede apreciar en el Cuadro 5.6, todos los valores que reporta Geocycle de poder calorífico inferior de varios residuos analizados son menores que los obtenidos para los residuos de hidrocarburos en estudio. Lo anterior sustenta la confirmación de que realizar un pretratamiento a los residuos con el objetivo de disminuir su porcentaje de humedad resulta vital para obtener mayores poderes caloríficos que se pueden aprovechar en determinados aplicaciones industriales.

El poder calorífico superior realiza la cuantificación de la energía en forma de calor, dejando los productos en condiciones estándar y el agua restante de la combustión en estado líquido. En sentido contrario, el poder calorífico inferior cuantifica el calor dejando los productos en condiciones estándar pero el agua en estado de vapor. Lo anterior es de alta significancia ya que

en la práctica, el agua restante de los procesos de combustión es vertida a la atmosfera en estado de vapor, por lo que para la definición de rendimientos se utiliza el valor del poder calorífico inferior y por esta razón es de suma importancia el conocimiento de este mismo (Muñoz Domínguez & Rovira de Antonio, 2014).

5.3.2.4 Análisis termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial

Otros de los aspectos de interés con respecto a los residuos estudiados es su comportamiento térmico, con tal de conocer si son susceptibles a descomposición en condiciones típicas presentadas en un gasificador. Este se logró mediante análisis que miden la pérdida de masa en función de la temperatura (análisis termogravimétricos), así como mediciones simultáneas de los flujos de calor (desde la muestra o hacia la muestra) que se presentan en los eventos inducidos por cambios de temperatura (análisis de calorimetría de barrido diferencial). Los análisis se realizaron en una atmósfera oxidante, tal como la que se presentaría en sistemas de gasificación, siguiendo un proceso térmico de aumento constante de temperatura.

Las pruebas se aplicaron sobre las fases orgánicas de los residuos que en las pruebas anteriores se presentan como los que poseen mayor potencial de aprovechamiento para gasificación (A y C). Los resultados de los análisis termogravimétricos son expresados a través de termogramas, los cuales son representaciones gráficas de las variaciones porcentuales de la masa en función de la temperatura (% m/m en función de la temperatura) (Rodríguez, 2012). Una de las curvas que se pueden observar en los termogramas es la que representa la derivada de la masa en función de la temperatura (termogravimetría diferencial) la cual se utiliza para identificar la temperatura en la que sucede la máxima rapidez de descomposición de la muestra. Esta se denota matemáticamente en la Ecuación 5.1:

$$f(T) = \frac{dm}{dT}$$

Ecuación 5.1. Primera derivada de la masa (m) con respecto a la temperatura (T) para el análisis termogravimétrico.

Se debe tener presente que la aplicación de la calorimetría potencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) permite la medición cuantitativa de los flujos de calor (hacia la muestra y desde la muestra) durante el tratamiento térmico. Los resultados obtenidos en el análisis de esta calorimetría y en los análisis termogravimétricos de los residuos A y C se muestran en la Figura 5.7 y en la Figura 5.8 respectivamente.

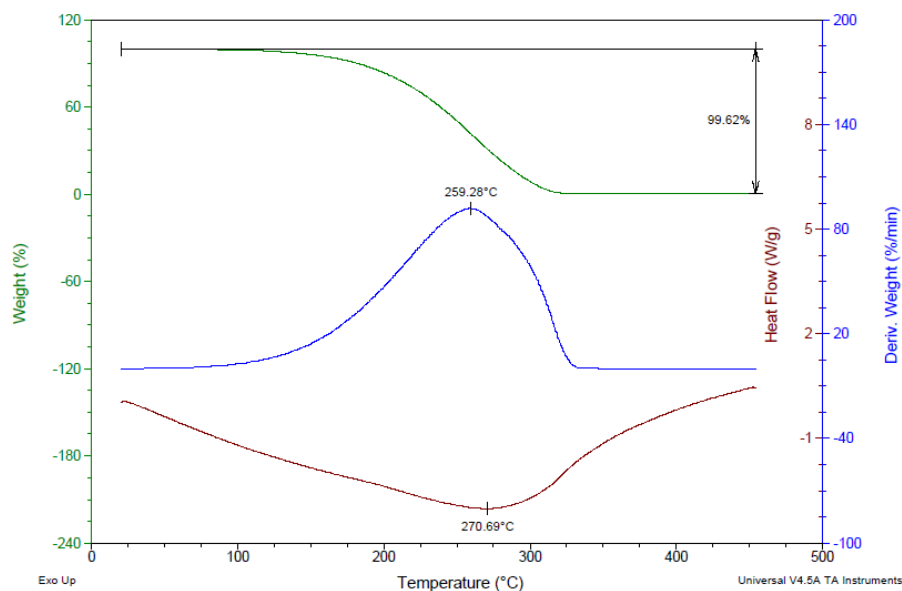


Figura 5.7. Resultados del análisis termogravimétrico de la fase orgánica del residuo A.

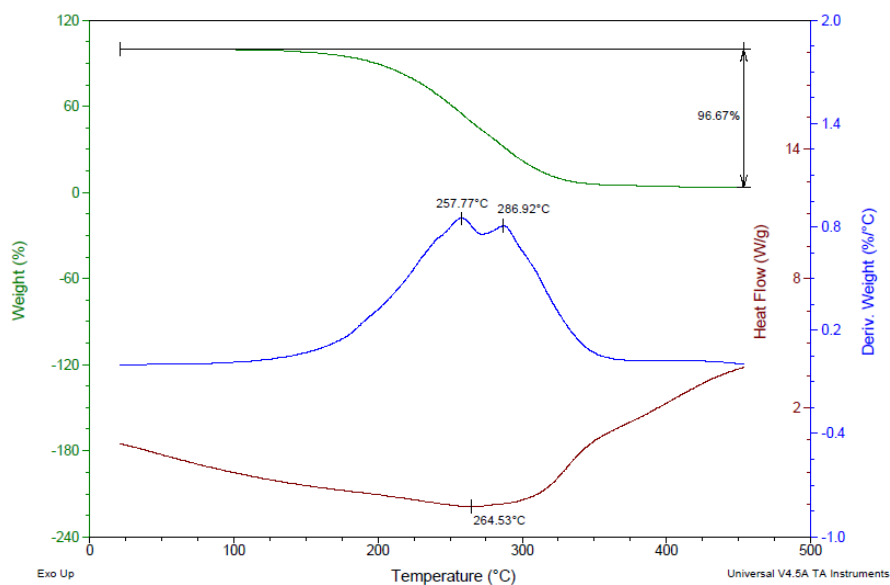


Figura 5.8. Resultados del análisis termogravimétrico de la fase orgánica del residuo C.

Como se puede apreciar en las figuras anteriores, la pérdida de masa para ambos residuos analizados es prácticamente completa (primera curva de cada figura). En la Figura 5.7, la curva azul indica que a una temperatura de 259,28 °C ocurre el máximo de rapidez de descomposición, mientras que en la Figura 5.8 se identificaron dos máximos de descomposición relativos, 257,77 °C y 286,92 °C. Así mismo, se observa que la curva café (tercera curva), que identifica las señales en DSC, coincide con la azul en ambos residuos (las temperaturas indicadas en estas curvas son relativamente cercanas a las indicadas en la curva azul), correspondiendo a eventos endotérmicos, lo cual es un comportamiento esperado debido a que se invierte energía para alcanzar la descomposición. Además, es de suma importancia resaltar que, en ambos residuos, la descomposición se da por debajo de 400 °C, lo cual es un dato valioso porque indica que este tipo de residuos se podrán descomponer sin ningún inconveniente en un sistema de gasificación donde las temperaturas son más elevadas.

5.3.2.5 Determinación del contenido de cenizas

La prueba del contenido de cenizas se realizó solamente a los residuos A y C debido a que los residuos B y D, al ser en su mayor parte agua y solamente contienen un pequeño porcentaje de hidrocarburo, no fue posible la medición del contenido de cenizas puesto que cuando se llevaba a cabo la prueba el residuo se evaporaba sin dejar una cantidad de masa que pudiera determinarse. Los resultados obtenidos para los dos residuos de los cuales si fue posible obtener un porcentaje de cenizas se presentan en el Cuadro 5.7.

Cuadro 5.7. Contenido de cenizas de los residuos de hidrocarburos A y C.

Identificación del residuo	Contenido de cenizas ($\pm 0,006$ %)*
A	0,002
C	0,020

*Los resultados son reportados con un 95 % de confianza, considerando todos los componentes de esta indicados en la norma ASTM D482-13: “Método de Prueba Estándar para Cenizas Procedentes de Productos de Petróleo”.

El Manual de Productos de RECOPE S.A. también incluye los valores promedio, mínimo, máximo y límite de especificación de la fracción de masa de cenizas como parte del control de las propiedades físicas y químicas de algunos de sus productos, los cuales fueron calculados siguiendo las especificaciones de la misma norma ASTM por la cual se obtuvieron los resultados de contenido de humedad de los residuos de hidrocarburos en estudio. Los valores correspondientes de fracción de masa de cenizas del diésel (50 Automotriz y de Generación Térmica) se presentan en el Cuadro 5.8.

Cuadro 5.8. Fracción de masa de ceniza de dos tipos de diésel reportados por RECOPE S.A.

Producto	Promedio (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Límite de Especificación (%)
Diésel 50 Automotriz	0,00	0,00	0,01	Máximo 0,01
Diésel Generación Térmica	0,00	0,00	0,00	Máximo 0,01

Fuente: RECOPE S.A., 2011.

Si se comparan los resultados obtenidos de los residuos A y C con los valores del Cuadro 5.8 se puede afirmar que para el caso del residuo A este cumple con los valores de fracción de masa de cenizas reportados tanto del diésel del tipo 50 Automotriz como del de Generación Térmica. Por su parte, el residuo C, a diferencia del A, excede los valores reportados de ambos tipos de diésel, correspondiendo a un 0,02 %. A pesar de que este valor es mayor y por ende no cumple con las especificaciones reportadas por RECOPE S.A., es un porcentaje que no sobrepasa en gran magnitud los de los distintos tipos de diésel, lo cual es favorable en estos tipos de residuos para ser aprovechados en algún tipo de aplicación industrial. El origen de dichas cenizas en este residuo puede provenir de las impurezas del combustible más sus otros componentes, por ejemplo arena y otros tipos de elementos que no se descomponen bajo la acción de altas temperaturas. También puede haber presencia de escorias, que están formadas por materiales más pesados que se convierten en residuos en el sitio de combustión (Muñoz Domínguez & Rovira de Antonio, 2014). Las cenizas pueden contener sales y metales pesados que contribuyen al proceso de oxidación de distintos equipos industriales. Además, cuando las cenizas se depositan en distintas partes de estos equipos, crean un medio aislante que reduce la eficiencia de

las zonas de intercambio calórico, por lo cual resulta vital tener control de estas y asegurarse que su porcentaje no sea muy elevado (RECOPE S.A., 2011). Sin embargo, estos valores se encuentran muy por debajo de límites permitidos para diferentes sistemas de gasificación (Basu, 2010).

5.3.2.6 Determinación de metales

Los residuos de hidrocarburos pueden tener un contenido importante de metales, los cuales son parte de estructuras orgánicas complejas (porfirinas) y se concentran en los residuos de destilación atmosférica o de vacío. También, pueden estar presentes en fracciones pesadas de destilación a vacío como producto de un pobre fraccionamiento que genera un arrastre de fracciones pesadas en destilados más ligeros. Los metales más comunes que se han detectado en estas circunstancias son el níquel, vanadio, hierro, sodio, arsénico y mercurio (los últimos dos en fracciones destiladas ligeras) (Lluch Urpí, 2008).

Existen dos aspectos de suma importancia que se deben tener en consideración con respecto a la presencia de metales en residuos de hidrocarburos. En primera instancia, al concentrarse en este tipo de residuos se dará lugar a cenizas corrosivas durante su proceso de combustión y por ello su presencia debe tratar de mantenerse al mínimo (Lluch Urpí, 2008). Analizando lo anterior y comparándolo con los resultados obtenidos en la determinación del contenido de cenizas de los residuos A y C, se puede afirmar que en este caso la presencia de metales es baja, debido a los porcentajes de cenizas obtenidos después de la combustión de los residuos, considerando que para los identificados como B y D, no fue posible ni siquiera su determinación.

Por otra parte, se debe considerar que los metales pesados, así como los ligeros, pueden resultar ser perjudiciales para los catalizadores que se vayan a utilizar en determinado proceso industrial (Lluch Urpí, 2008). Dentro de los diferentes diseños de gasificadores que permitirían aprovechar energéticamente los residuos de hidrocarburos estudiados, algunos de los más importantes son los de lecho fijo (contracorriente y co-corriente) y de lecho fluidizado (Castello, 2014). Dichos gasificadores no cuentan con materiales que se vean afectados por el contenido de cenizas, considerando que este es mínimo, generando así la ventaja de mantener controlados

problemas en el gas de síntesis producto de la gasificación, así como otros problemas operativos relacionados con la presencia de altos porcentajes de materia inorgánica en los materiales de partida. Es por estas dos razones que se tomó la decisión de no llevar a cabo la determinación de metales en los residuos de hidrocarburos de estudio.

5.3.2.7 Determinación de densidad

Los resultados de las determinaciones de densidad de los 4 residuos correspondientes fueron realizadas bajo condiciones de temperatura ambiente y corregidas a una temperatura de 15 °C, la cual es la que se utiliza para reportar los valores de referencia de densidad de los productos de RECOPE S.A. Estos se pueden observar en el Cuadro 5.9, así como los valores promedio, mínimo y máximo de densidad tanto del diésel como de la gasolina reportados por RECOPE S.A. en el Cuadro 5.10.

Cuadro 5.9. Densidad de los residuos de hidrocarburos analizados.

Identificación del residuo	Temperatura (lectura termómetro) ($\pm 0,05$ °C)	Gravedad Específica Experimental (lectura hidrómetro) (kg/m^3)	Gravedad Específica corregida ($\pm 1,2$ kg/m^3)*
A	22,10	$836,0 \pm 0,5$	840,9
B	21,50	$998,00 \pm 0,25$	1002,2
C	22,10	$842,0 \pm 0,5$	846,9
D	21,60	$998,50 \pm 0,25$	1002,8

*Los resultados son reportados con un 95 % de confianza, considerando todos los componentes de esta indicados en la norma ASTM D1298-12b: “Método de Prueba Estándar para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por el Método del Hidrómetro”.

Cuadro 5.10. Gravedad específica de dos tipos de gasolina y dos de diésel reportados por RECOPE S.A. a una temperatura de 15 °C.

Producto	Promedio (kg/m³)	Mínimo (kg/m³)	Máximo (kg/m³)
Gasolina Súper	746,9	732,6	759,9
Gasolina Plus 91	743,6	730,0	756,6
Diésel 50 Automotriz	848,82	831,00	860
Diésel (Generación Térmica)	843,3	828,5	919,5

Fuente: RECOPE S.A., 2011.

Los valores de gravedad específica corregida de los residuos identificados como A y C son muy similares entre sí. Al compararlos con los valores de gravedad específica de los productos reportados en el Manual de Productos de RECOPE S.A. estos no difieren en gran magnitud con respecto a los del diésel, tanto del tipo 50 Automotriz como el de Generación Térmica (la máxima diferencia entre estos es de ca. 8 kg/m³). Ambos residuos se encuentran dentro del límite de los valores establecidos como máximo y mínimo de los dos tipos de diésel. Esto sugiere que estos 2 tipos de residuos, contienen un porcentaje importante de dicho combustible, puesto que mantienen un valor de densidad muy parecido al de los productos de referencia.

Por su parte, los valores de gravedad específica corregida de los residuos identificados como B y D difieren entre sí solamente en 0,6 kg/m³. Comparados estos valores con la gravedad específica del agua, correspondiente a 1000 kg/m³ (A. D. Kraus, Welty, & Aziz, 2012), los datos sugieren que estos 2 tipos de residuos están constituidos por un alto porcentaje de agua, puesto que presentan densidades muy similares.

La densidad del diésel tiende a variar de acuerdo al porcentaje de las fracciones utilizadas en la mezcla de componentes de hidrocarburos por las cuales fue preparado. Directamente al variar la densidad, varía el contenido energético volumétrico y por lo tanto la economía de este combustible, puesto que es vendido por medida de volumen (Kreith & Goswami, 2005). Se debe considerar que al ser en este caso residuos de hidrocarburos, hay presente una fracción de agua

que afectará los valores de densidad, por lo que este aspecto también se estará evaluando en otra sección de este trabajo.

5.3.2.8 Determinación de viscosidad dinámica

Los valores obtenidos en la determinación de viscosidad dinámica se presentan en el Cuadro 5.11 presentado a continuación:

Cuadro 5.11. Viscosidad dinámica de los residuos de hidrocarburos analizados.

Identificación del residuo	Velocidad angular (rpm)	Temperatura ($\pm 0,1$ °C)	Viscosidad dinámica (cps, Centipoise)*
A	30	25,0	$26,7 \pm 0,6$
B	30	25,0	$26,7 \pm 0,6$
C	30	24,0	$26,7 \pm 0,6$
D	30	25,0	$80,0 \pm 1,7$

*La incertidumbre corresponde a $\pm 2,1$ % del valor de viscosidad dinámica obtenido de acuerdo a las especificaciones incluidas en el Manual de Ensayo para la Determinación de Viscosidad por el Método Brookfield de RECOPE S.A. (Gurdían López & Coto Rojas, 2013).

Los valores de viscosidad dinámica de los 4 residuos de hidrocarburos presentan un comportamiento diferente con respecto al obtenido en los resultados de densidad. Los identificados como A, B y C, tal como se observa en el Cuadro 5.11, presentan la misma viscosidad, a diferencia del residuo identificado como D, el cual tiene una viscosidad dinámica mucho mayor que la de los primeros 3 residuos. Como se aprecia, las mediciones se realizaron bajo casi las mismas condiciones de temperatura y de velocidad angular. Los residuos en estudio pueden ser denominados como hidrocarburos residuales, los cuales, como se demostró anteriormente, cuentan con la presencia de un determinado porcentaje de agua y sedimentos. Esta constituye una de las razones por las que se pueden justificar los resultados obtenidos, de manera que en los combustibles la presencia de residuos (hidrocarburos residuales) aumenta el valor de su viscosidad dinámica (Organización Marítima Internacional, 2004). Dichos resultados

no se pueden comparar con los valores reportados en el Manual de Productos de RECOPE S.A., debido a que para poder realizar la comparación las mediciones deben haberse realizado bajo las mismas condiciones y en este caso las viscosidades reportadas no coinciden en temperatura.

La viscosidad es una propiedad que se debe tomar en consideración para el diseño y la selección de los equipos de determinada aplicación industrial, así como para el procesamiento y el transporte de la materia prima que se desee emplear. Afecta la operación del equipo de inyección de combustible, en donde la fluidez de este se ve afectada por el aumento de la viscosidad a bajas temperaturas. Los combustibles que presentan valores altos de viscosidad, pueden provocar una atomización deficiente y una combustión incompleta, además de favorecer la formación de depósitos de carbón en las boquillas de inyección y en la cámara de combustión. Mientras menores sean los valores de viscosidad, más sencillos serán los procesos de bombeo y atomización para aplicaciones industriales que empleen combustibles (Karunanithy & Muthukumarappan, 2011).

5.4 Análisis del potencial de aprovechamiento de los residuos de hidrocarburos para ser sometidos a gasificación

De todo el material líquido gasificado, alrededor del 95 % corresponde a residuos de refinerías. En este caso, la gasificación es un proceso típicamente no catalizado, requiere altas temperaturas, la oxidación parcial es relativamente flexible con respecto a la calidad de la materia prima y no exige grandes requerimientos con respecto a la alimentación del líquido en el reactor de gasificación. A pesar de esto, cada materia prima debe ser evaluada para asegurar que algunos aspectos de diseño sean seleccionados correctamente.

A continuación se mencionan los factores más importantes a tener en consideración para una correcta operación y desempeño en un proceso de gasificación de residuos de hidrocarburos (Worley & Yale, 2012).

5.4.1 Tipo del reactor

Como se mencionó anteriormente, debido a la escala en la que se encuentran las materias primas en este trabajo, algunos de los tipos de gasificadores que podrían utilizarse para poder aprovechar energéticamente los residuos de hidrocarburos son los del tipo de lecho fijo (contracorriente y co-corriente) y de lecho fluidizado.

Se le debe dar importante consideración a los efectos generados por la temperatura y la presión de los gasificadores. Una temperatura mayor de 800 °C produce una mayor transformación del carbón generado en el proceso y un menor rendimiento de alquitranes a cuenta de una mayor conversión. De acuerdo con lo anterior, se puede afirmar que es deseable tener altas temperaturas de gasificación. Algunos rangos óptimos de temperatura reportados se encuentran entre 850 – 950 °C para biomasa leñosa y alrededor de 1000 °C para carbón (Singh Sikarwar et al., 2017). Específicamente, para los gasificadores del tipo de lecho fijo se reportan rangos de temperatura de operación de 1000 – 1200 °C (co-corriente) y de 800 – 1000 °C (contracorriente). Para los gasificadores de lecho fluidizado se reporta un rango de temperatura de operación de 800 - 900 °C (Ptasinski, 2016).

Por lo tanto, la temperatura operacional óptima de un gasificador será determinada después de evaluar parámetros claves como la composición del gas deseada, contenido calorífico, rendimiento de alquitranes tolerado según la aplicación final del gas producido y la conversión del carbón generado. Con respecto a la presión, se ha demostrado que altas presiones con razones de equivalencia mayores generan una disminución de hidrocarburos ligeros y en el rendimiento de alquitranes junto con la conversión del carbón. La calidad de los hidrocarburos aromáticos policíclicos crece con el aumento de la presión del gasificador, a pesar de que se observa una disminución general de alquitranes (Singh Sikarwar et al., 2017).

5.4.2 Tipo, tamaño, humedad, poder calorífico, estabilidad térmica, contenido de cenizas, densidad, viscosidad y contaminantes de la materia prima

Tipo:

Dentro de los tipos de materias primas más empleadas en gasificación se encuentran 4 grandes categorías (Higman & Burgt, 2008):

- ✓ Carbón y coque.
- ✓ Materias primas líquidas y gaseosas (residuos de refinería, orimulsiones, residuos de arenas petrolíferas, residuos orgánicos líquidos, aceites lubricantes usados, alquitrán de hulla, gas natural, gas de refinería y gas de horno de coque).
- ✓ Biomasa (vegetal, animal y residual).
- ✓ Residuos (sólidos y líquidos).

Como se puede confirmar de acuerdo con la lista anterior, el tipo de residuos que se está analizando en este trabajo constituye una de las materias primas más utilizadas para gasificación, sin embargo, se deben considerar características específicas de estos para poder obtener el mejor desempeño posible.

Tamaño:

Este parámetro es de especial atención cuando se está trabajando con materias primas en estado sólido. Se ha establecido que las dimensiones de las partículas tienen un impacto directo en el rendimiento del gas, ya que el calentamiento de estas junto con la temperatura ejercen una gran influencia en la pérdida de masa durante el proceso de gasificación (Singh Sikarwar et al., 2016).

Humedad:

La operación del gasificador dependerá también del contenido de humedad de la materia prima que se vaya a emplear. La conversión eficiente de esta y la tasa de producción disminuyen con el aumento del contenido de humedad debido a que el proceso consumirá mayor carbono (si

el gasificador es calentado directamente) o porque utiliza más del calor disponible (si el gasificador es calentado indirectamente) para calentar y vaporizar el agua hasta la temperatura del gas de síntesis. El consumo de calor adicional provoca que los sistemas de gasificación indirecta (los gasificadores de lecho fluidizado son las tecnologías de gasificación indirectas más utilizadas) experimenten una caída de temperatura, produciendo más residuos carbonosos y un aumento en la cantidad de gases de combustión de estos residuos lo que finalmente aumentaría el flujo de gas caliente al gasificador en un tipo de acción autocorrectiva. Lo anterior resultaría en una menor conversión de carbono en el gasificador afectando negativamente la composición y calidad del gas de síntesis (Worley & Yale, 2012).

La presencia de un alto contenido de humedad en la materia prima también puede afectar la calidad y composición del gas de síntesis, así como generar una mayor cantidad de CO₂. Además, puede colaborar en el aumento del volumen de este gas, disminuyendo la concentración de H₂ y CO, lo que requerirá un equipo de procesamiento posterior más grande para la misma tasa de materia prima (Worley & Yale, 2012). El contenido de agua en la materia prima es el parámetro más importante, ya que cada kilogramo de humedad necesita 2260 kJ de energía irrecuperable para evaporarla. Contenidos de humedad menores que 15 % son adecuados para sistemas de gasificación convencionales. Los gasificadores de lecho fijo en contracorriente pueden funcionar eficientemente con un mayor alto contenido de humedad en la materia prima (hasta 60 % en base húmeda) comparado con los gasificadores de lecho fijo en co-corriente (25 % en base húmeda). A pesar de esto, investigadores del Instituto de Ciencia de India han desarrollado un gasificador de lecho fijo de techo abierto capaz de utilizar materia prima con mayores contenidos de humedad (Singh Sikarwar et al., 2017).

De acuerdo a la información anterior y considerando los resultados obtenidos en la sección 0, específicamente en las determinaciones del contenido de agua y sedimentos y contenido de humedad, se puede afirmar que los residuos identificados como A y C cumplen con las especificaciones con respecto a la humedad referente y adecuada en la materia prima que se vaya a utilizar en gasificación. Por otro lado, para los residuos B y D, que sobrepasan el 90 % de contenido de humedad, se pueden considerar otras opciones para poder aprovecharlos energéticamente. La gasificación supercrítica de agua es una de las potenciales opciones de gasificación para las materias primas que contienen altos porcentajes de contenido de humedad.

Dentro de las ventajas que presenta se encuentran un alto rendimiento de H₂ acoplado con una alta eficiencia de gasificación. Sin embargo, los costos de instalación son muy elevados e implica requerimientos energéticos bastante importantes (Singh Sikarwar et al., 2017).

En algunas ocasiones es rentable y beneficioso para la calidad del gas de síntesis remover el contenido de agua por medio de un equipo y proceso independiente antes de la gasificación, como lo es el secado del agua libre que está presente. No obstante, estudios realizados sobre el análisis costo-beneficio de evitar el secado y la gasificación de materias primas con contenidos de humedad de aproximadamente 50 %, han demostrado que el hecho de que el gasificador acepte la humedad y una menor eficiencia asociada, continúa siendo la mejor opción (económicamente comparada con el secado). Esto siempre y cuando haya un uso para el calor residual en la planta donde se realice el proceso (para destilación, calentamiento, entre otras) y los límites de las emisiones atmosféricas cumplan con la normativa correspondiente (Worley & Yale, 2012).

Los tratamientos de separación del contenido de agua de este tipo de residuos generalmente tienen un costo muy elevado. Para el caso de los residuos de estudio identificados como B y D, que son los que presentan mayor contenido de humedad, incluso más de 50 % si se debe recurrir a un pretratamiento, entre estos desatacan la desorción térmica y la deshidratación por medio de lechos de secado con filtros de geotextil (Gómez Ocampo & Gómez Domínguez, 2015). Otro método al cual se puede recurrir es la separación por diferencia de densidades, tal y como se realiza en el Plantel El Alto con los sistemas de tratamiento primario tipo API y tipo PPI. Posteriormente, se puede realizar una separación mecánica de la fracción de agua que aún está presente aplicando fuerza centrífuga (centrifugación), con el objetivo de obtener un residuo que esté compuesto en casi su totalidad por combustible.

Poder calorífico:

Uno de los principales factores para la valorización energética de los residuos es el análisis de su poder calorífico inferior, el cual permite expresar las cantidades de energía en unidades equivalentes de combustible (Elias Castells, 2012). La gasificación requiere altos valores de este análisis. Algunos casos de estudio reportan que si se utilizan residuos para combustión se recomiendan valores de poder calorífico inferior mayores que 6 MJ/kg, con tal de asegurar la

autosuficiencia de la combustión y que no se requiera de ningún tipo de combustible adicional (Hernández López, 2015). Los resultados obtenidos de poder calorífico de los residuos en estudio, demuestran que estos, comparados con el valor anteriormente mencionado, son lo suficientemente altos para ser empleados como único combustible en un sistema de gasificación.

Estabilidad térmica:

El conocimiento de la estabilidad térmica de la materia prima que se utilizará en un sistema de gasificación es de vital importancia debido a que esta indica la temperatura a la cual esa materia prima se descompone. Como se mencionó anteriormente, la gasificación ocurre a altas temperaturas dependiendo del proceso (en general entre 900 – 1500 °C) (Higman & Burgt, 2008). En este caso de estudio, la estabilidad térmica de los residuos de hidrocarburos es ideal para gasificación ya que sucede a temperaturas relativamente bajas (Figura 5.7 y Figura 5.8) y por consiguiente estos sin ningún inconveniente se irán a descomponer al someterlos a las altas temperaturas de gasificación.

Contenido de cenizas:

Según recomendaciones por expertos, las materias primas con un contenido de cenizas menor de 2 % son adecuadas para los gasificadores de lecho fijo. El alto contenido de cenizas provoca una disminución en la eficiencia de la conversión debido a la aglomeración de estas, además de problemas de formación de escorias. Son relativamente pocos los diseños de gasificadores que fomentan la formación de escorias generando capas protectoras en las paredes del reactor (Singh Sikarwar et al., 2017). Los resultados obtenidos para los residuos de hidrocarburos en estudio comprueban una presencia mínima de cenizas en los identificados como A y C, que no generará problemas como los mencionados anteriormente.

Cuando hay una importante generación de cenizas la principal limitante operativa radica en que si se trabaja a temperaturas muy elevadas estas se pueden fundir y generar problemas en el sistema de gasificación. Sin embargo, su generación no significa un problema mientras que estas

se puedan separar del gas de síntesis. Existen dos métodos principales de remoción, el primario (las cenizas se remueven dentro del sistema de gasificación) y el secundario (las cenizas se remueven afuera del sistema de gasificación). La combinación de técnicas primarias y de remoción después de llevarse a cabo el proceso de gasificación, resultan bastante efectivas para este propósito. Estas técnicas involucran el uso de dispositivos como ciclones separadores, filtros de bolsa, sistemas de lavado de gases, entre otras (Kumar & Shukla, 2016). Posteriormente las cenizas se pueden emplear como materiales puzolánicos y pueden ser mezclados con cemento en la producción de concreto (Singh Sikarwar et al., 2017).

Densidad:

No existen limitaciones impuestas con respecto a la densidad de los residuos cuando se trata del desempeño o diseño de un gasificador (Higman & Burgt, 2008). Esta dependerá del tipo de materia prima que se utilice. Sin embargo, se afirma que un gasificador se puede ver favorecido cuando es alimentado con materia prima de alta densidad, de forma que a medida que esta aumenta se pueden llegar a experimentar los siguientes beneficios (Worley & Yale, 2012):

- ✓ El tamaño y costo capital del equipo de manejo de la materia prima disminuye.
- ✓ El tamaño y costo capital del reactor del gasificador disminuye y la producción aumenta como resultado de:
 - Aumento del tiempo de permanencia de la materia prima dentro del gasificador.
 - Operación más predecible debido a una mejor distribución de la materia prima y a un lecho más uniforme.
 - Reducción en el volumen de reactor requerido.
- ✓ Aumento de la fiabilidad en la manipulación de la materia prima y en los sistemas de alimentación obteniendo un mejor tiempo de operación.

Viscosidad:

Es de suma importancia considerar que la materia prima debe mantenerse dentro de ciertos límites de viscosidad dinámica en puntos críticos de la planta de gasificación. Un aspecto relacionado a lo anterior, es la viscosidad y su variación con respecto a la temperatura. . Las

condiciones de almacenamiento de los combustibles, en este caso de los residuos de hidrocarburos, deberán establecerse considerando la temperatura y sus fluctuaciones en el espacio en donde se almacenarán. Para ello se debe tener presente que las variaciones de la viscosidad de los residuos no será la misma (Cortés Del Pino, 2014).

La viscosidad es un parámetro importante en el diseño de un sistema de gasificación, debido a que la efectividad de la atomización en el quemador depende de los límites de este parámetro. Valores teóricos reportados señalan un límite de 20 – 300 cps. En términos generales, las temperaturas deseadas requeridas para alcanzar el rango de temperatura establecido se pueden lograr calentando con vapor. Si durante la operación la alimentación falla, se genera un aumento en la viscosidad y la tendencia será a que ocurra una afectación en la atomización y provoque la producción de hollín (Higman & Burgt, 2008). De acuerdo con lo anterior, se deben considerar los resultados obtenidos en la sección 5.3.2.8, sobre la determinación de viscosidad, cuando se vayan a establecer las especificaciones con respecto a los residuos que serán destinados a gasificación en el Plantel El Alto de RECOPE S.A.

Contaminantes:

Estos pueden ser clasificados como macro o micro (Worley & Yale, 2012). Dentro de estos destacan los siguientes:

✓ Macro:

- Mugre, arena y rocas. En algunas ocasiones son un problema para el proceso de gasificación por lo que pueden ser removidos de la materia prima a través de algunos equipos de pretratamiento.
- Metales. Pueden estar presentes en la materia prima en forma de alambres o trozos fibrosos, o formando pelotas que defluidizan el lecho si el tamaño y el número de estas es suficientemente grande (si están presentes, deben separarse de la materia prima antes del proceso de gasificación, en este caso de estudio no se detectó su presencia).

- ✓ Micro: álcalis (sustancias producidas a partir de materiales alcalinos), cloro y compuestos de azufre. Estos no son beneficiosos para el ambiente de gasificación ya que son capaces de generar compuestos corrosivos que pueden atacar las diferentes partes del sistema de gasificación. La materia prima como tal, en este caso los residuos de hidrocarburos, también pueden presentar metales incorporados. Al presentarse contenidos bajos de cenizas (óxidos metálicos), se sugiere que estos no representarán un problema para el proceso de gasificación.

De acuerdo con lo anterior se puede afirmar que es de suma importancia conocer la composición de la materia prima para determinar los costos de las posibles técnicas de reducción de contaminantes. En este caso de estudio, como se mencionó anteriormente no existen problemas con respecto a la presencia de metales en los residuos de hidrocarburos analizados. Con respecto a los demás tipos de contaminantes, estos tampoco representan un inconveniente puesto que este tipo de materia prima se puede gasificar siempre y cuando se realicen esfuerzos para eliminar y controlar los contaminantes cuando se encuentran en grandes escalas.

5.4.3 Capacidad para manejar materiales corrosivos

El problema de la corrosión surge de las especies inorgánicas presentes en la materia prima que se utilice y por lo tanto depende de la composición de esta misma. Esta ocurre a partir de la generación de gases ácidos presentes en el gas de síntesis (por ejemplo, CO₂, CO y compuestos de azufre). La corrosión requiere un control de la temperatura como el enfriamiento rápido del gas de síntesis manteniéndolo por encima de los puntos de rocío ácido, estrategias de mantenimiento activo o atención a materiales de construcción o recubrimientos (Singh Sikarwar et al., 2016).

La vida útil de los reactores de gasificación se encuentra limitada por la resistencia a los golpes térmicos y a la corrosión. Las partes internas del reactor están expuestas a una combinación compleja de factores estresantes como la temperatura y sus fluctuaciones, la presión del gas, abrasión por combustibles sólidos, oxidación y reducción de componentes del gas de síntesis y principalmente por reacciones químicas con cenizas y escorias como resultado

de las variaciones en la materia prima que se utilice (Herrmann, Standke, Höhn, Himpel, & Gestrich, 2013). En este caso de estudio, la corrosión tampoco implica un problema para el proceso de gasificación, puesto que el contenido de cenizas de los residuos es bajo. A pesar de esto, es importante destacar que un ataque corrosivo puede realizarse por cenizas ácidas, alcalinas o neutras y todos sus efectos deben tomarse en consideración. Para aumentar la vida útil de los reactores, se han evaluado recubrimientos de gran cantidad de materiales refractarios. Dentro de estos, destacan materiales con alto contenido de alúmina, alúmina cromia y carburo de silicio, así como otros a base de óxido de cromo (III) y óxido de circonio (IV), los cuales han demostrado ser los más estables (Herrmann et al., 2013).

6 CONCLUSIONES

Los residuos que se generan en mayor cantidad en el Plantel El Alto corresponden a los lodos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos y las mezclas formadas por combustibles, agua y sólidos, que son conocidas como slop. Entre el periodo 2012 – 2016, la producción promedio anual aproximada de estos residuos en el Plantel El Alto fue de 55,66 toneladas métricas y 25,38 toneladas métricas respectivamente. El tratamiento final de estos residuos le implica un costo a la empresa de \$430 por tonelada métrica de residuo.

Las determinaciones de contenido de agua y sedimentos, contenido de humedad, poder calorífico, análisis térmicos (termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial), contenido de cenizas, metales pesados, densidad y viscosidad dinámica resultan valiosas para conocer propiedades que permiten evaluar el potencial de aprovechamiento de una materia prima para someterse a gasificación.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las determinaciones de contenido de agua y sedimentos, contenido de humedad y densidad, además considerando el origen de las muestras, se concluye que los residuos A y C son, en la mayor parte de su composición hidrocarburos, presentando valores de contenido de agua y sedimentos y contenido de humedad menores que 1 %. De forma contraria, los residuos B y D presentan más de 90 % de contenido de agua y sedimentos y contenido de humedad, con una mínima fracción de combustible. Por esta razón, estos últimos no son considerados como factibles para ser sometidos a un proceso de gasificación. Los residuos A y C podrían ser los ideales para este tipo de proceso.

Los poderes caloríficos de las fases orgánicas de los residuos de hidrocarburos se encuentran en un rango de 43,2 - 45,8 MJ/kg, siendo estos relativamente altos, lo cual resulta de valioso interés para fines energéticos, siempre y cuando se realice la correspondiente separación de la fase húmeda, para que su contenido de agua disminuya.

El contenido de cenizas en los residuos de estudio no es significativo, lo que afirma que estos no generarán problemas con respecto a la presencia de metales pesados puesto que los resultados evidencian que no existen impurezas en los residuos que puedan alterar los equipos utilizados

para la gasificación. Por esta misma razón no se llevó a cabo la determinación de metales en los residuos.

Los análisis termogravimétricos realizados a las fases orgánicas de los residuos de hidrocarburos, evidencian como estos se descomponen a temperaturas inferiores de 400 °C, demostrando que si son sometidos a un sistema de gasificación, que opera a temperaturas muy elevadas, no habría ningún inconveniente para que estos puedan descomponerse.

Los residuos A, B y C presentan el mismo resultado de viscosidad dinámica de 26,7 cps, mientras que el residuo D presenta una mayor viscosidad de 80 cps. Estos resultados son comparados con el rango de viscosidad recomendado para asegurar una efectiva atomización en un sistema de gasificación, el cual es de 20 – 300 cps, demostrando que los valores de viscosidad obtenidos son óptimos para este tipo de sistema.

En términos generales, si no se les realiza ningún tratamiento previo a los residuos de hidrocarburos, los identificados como A y C son los ideales para ser sometidos a gasificación, mientras que a los residuos B y D se les debe realizar una separación del porcentaje de agua de su composición y analizarlos nuevamente para definir si valdrían la pena como materia prima para gasificación.

7 RECOMENDACIONES

En cuanto a las condiciones de almacenamiento de los residuos de hidrocarburos sólidos se recomienda que todos los recipientes contenedores del centro de acopio presenten el debido etiquetado de acuerdo a las especificaciones establecidas en la regulación correspondiente y que estén en buenas condiciones, esto debido a que no todos los contenedores estaban debidamente identificados y algunas etiquetas se encontraban en mal estado.

Con respecto a la generación de todos los residuos se debe procurar y evitar su generación, esto mediante las buenas prácticas durante las operaciones diarias que se realizan en el Plantel El Alto. Con aquellos que se generan de forma inevitable se recomienda evitar, en la medida de lo posible, mezclarlos con agua, con el fin de mantener su composición (hidrocarburo) y poder brindarles un aprovechamiento energético. Con los que están presentes en mayor cantidad, los cuales se envían a Geocycle para su tratamiento final, se recomienda brindarles un análisis para poder reutilizarlos como la materia prima de un posible sistema de aprovechamiento energético como la gasificación.

Los residuos que presentan características similares a los identificados como A y C, los cuales son los seleccionados como potenciales para ser sometidos a gasificación según las propiedades que se les determinaron y considerando los factores necesarios para un adecuado desempeño de este proceso, pueden ser aprovechados en el mismo lugar de su generación, en este caso el Plantel El Alto, en lugar de ser enviados a Geocycle para brindarles un tratamiento final. Además, se recomienda realizar un análisis costo-beneficio para este cambio de práctica, y así conocer los costos que podrían implicar invertir, recuperar o evitar.

Para los tipos de residuos como los identificados como B y D, a pesar de que no presentan propiedades ideales para ser aprovechados energéticamente por medio de gasificación, si se les realiza una separación de la fase húmeda, algunas de estas si son importantes de rescatar en ellos, tal y como el poder calorífico. Por esta razón, en primera instancia se recomienda realizar algún pretratamiento con el objetivo de separar el volumen correspondiente al agua de estos, lo cual es uno de los mayores inconvenientes que presentan. Un ejemplo de estos pretratamientos es la centrifugación. En segunda instancia, se recomienda realizar una densificación, de forma que se

utilizan otros materiales que se mezclan con los residuos para reducir el porcentaje de humedad de estos y además generar beneficios para el proceso de gasificación. Se pueden utilizar materias primas orgánicas para la densificación como lo son residuos orgánicos como pastos, maderas, entre otros.

8 REFERENCIAS

- ASTM International. (2012a). *ASTM D1298-12b Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1298-12B.htm>.
- ASTM International. (2012b). *ASTM D4057-12 Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D4057.htm>.
- ASTM International. (2013a). *ASTM D482-13 Standard Test Method for Ash from Petroleum Products*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D482.htm>.
- ASTM International. (2013b). *ASTM D95-13e1 Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D95.htm>.
- ASTM International. (2014). *ASTM D240-14 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D240-14.htm>.
- ASTM International. (2015a). *ASTM D4177-15a Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D4177-15A.htm>.
- ASTM International. (2015b). *ASTM D4402/D4402M-15 Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D4402.htm>.
- ASTM International. (2015c). *ASTM D5854-96(2015) Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D5854.htm>.
- ASTM International. (2016a). *¿Qué es ASTM International?*. Recuperado a partir de https://www.astm.org/GLOBAL/images/What_is_ASTM_Spanish.pdf.
- ASTM International. (2016b). *ASTM D1796-11(2016) Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*. Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D1796.htm>.
- Barneto, A. G., Moltó, J., Ariza, J., & Conesa, J. A. (2014). Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 8–13. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237013002027>.
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Reino Unido: Elsevier. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780123749888>.

- Benítez López, O. B. (2015). *Propuesta para el Aprovechamiento Energético de los Lodos Sedimentados en los Tanques de Almacenamiento de Crudo* (Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México). Recuperado a partir de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/7353/1/Tesis.pdf>.
- Caballero, A. (2016). Plan Piloto para el Manejo de los Residuos de Hidrocarburos, Potenciales a ser Gasicables. Cartago, Costa Rica: RECOPE S.A.
- Canales, D. (2013, July). Sin refinar, Recope gasta millones destacando actividad. *LaRepública.net*. Recuperado a partir de https://www.larepublica.net/noticia/sin_refinar_recope_gasta_millones_destacando_actividad.
- Castello, A. (2014). *Diseño de un Reactor Continuo de Gasificación de Biomasa* (Tesis, Universidad de Chile). Recuperado a partir de <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/132303/Diseno-de-un-reactor-continuo-de-gasificacion-de-biomasa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- Castillo Gómez, C. (2014). *Diseño, validación e implementación de un sistema experimental de alta presión y temperatura para medición de viscosidad de aceites crudos con precisión de referencia* (Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México). Recuperado a partir de [http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/3547/TESIS%20Viscosidad%20\(Bibliotecas%20UNAM\).pdf?sequence=2](http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/3547/TESIS%20Viscosidad%20(Bibliotecas%20UNAM).pdf?sequence=2).
- Chinchilla Miranda, L., Corrales Díaz, D., & Castro Salazar, R. (2013). *Reglamento General para la Clasificación y Manejo de Residuos Peligrosos*. San José, Costa Rica. Recuperado a partir de http://www.digeca.go.cr/sites/default/files/de-37788_reglamento_clasificacion_manejo_residuos_peligrosos_0.pdf.
- Comisión Gestión Ambiental Institucional de RECOPE. (2012). *Programa de Gestion Ambiental Institucional de RECOPE S.A., 2012 -2016*. Recuperado a partir de <https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2013/07/PGAI-RECOPE-2012-2016.pdf>.
- Consejo Nacional de Energía. (s.f.). *Hidrocarburos Reglamentos Técnicos Centroamericanos*. Recuperado a partir de http://www.cne.gob.sv/index.php?option=com_phocadownload&view=category&id=12:reglamentos-tecnicos-centroamericanos&Itemid=63.
- Cortés Del Pino, A. (2014). *Proceso de Refino del Petróleo para la Obtención de Combustibles Marinos* (Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña). Recuperado a partir de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/21742/PROYECTO%20FINAL%20E%20CARRERA%20ETN%20ADRIA%20CORTES%20DEL%20PINO.pdf>.
- De Andrés Almeida, J. M. (2010). *Gasificación de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR)* (Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid). Recuperado a partir de http://oa.upm.es/3388/1/JUAN_MANUEL_DE_ANDRES_ALMEIDA.pdf.

- De Lima Silva, A. (2012). *Análisis del proceso de producción de aceites básicos en la Refinería Sergio Soto* (Tesis de Maestría, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana). Recuperado a partir de <http://bdigital.reduniv.edu.cu/fetch.php?data=1723&type=pdf&id=1728&db=2>.
- Elias Castells, X. (2012). *Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*. Madrid: Díaz de Santos. Recuperado a partir de <https://www.casadellibro.com/ebook-tratamiento-y-valorizacion-energetica-de-residuos-ebook/9788499691411/1997285>.
- Ferreruela, J. S. (2016). *Análisis tecno-económico del proceso de producción de butanol a partir de biomasa lignocelulósica por vía termoquímica* (Tesis, Universidad Politécnica de Madrid). Recuperado a partir de http://oa.upm.es/40350/1/TFG_JAVIER_SANZ_FERRERUELA.pdf.
- Geocycle. (2013). *Informe Gestión de Residuos 2012-2013*.
- Geocycle. (2015). *Informe Gestión de Residuos 2014-2015*.
- Geocycle. (2016). *Informe de Gestión Residuos 2015-2016*.
- Gómez Ocampo, L. J., & Gómez Dominguez, M. (2015). Métodos utilizados para el tratamiento de las borras de tanques de almacenamiento en la industria del petróleo. *Biblioteca Digital, Universidad de San Buenaventura Colombia*. Recuperado a partir de http://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/2867/1/M%C3%A9todos%20utilizados%20tratamiento_G%C3%B3mez_2015.pdf.
- Google Earth. (2017). *Refinadora Costarricense de Petróleo, Cartago*. Recuperado a partir de <https://earth.google.com/web/>.
- Gurdían López, R., & Coto Rojas, R. (2013). *Ensayo para la determinación de viscosidades por el método Brookfield*. RECOPE S.A.
- Hartman, J. (2015). *Kinematic and Dynamic Viscosity of Diesel, Biodiesel, and JP-900 Compared to Other Non-Standard Fluids with a Demonstration of Viscosity Changes at Varying Temperatures*. Recuperado a partir de http://sites.psu.edu/jhartmanportfolio/wp-content/uploads/sites/11907/2015/06/jzh5270_viscosity.pdf.
- Hernández López, S. (2015). *Diseño de una planta de gasificación de residuos sólidos urbanos para generación d electricidad con una pila de combustible* (Tesis, Universidad de Sevilla) Recuperado a partir de <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/90450/fichero/TFG.+Santiago+Hern%C3%A1ndez.pdf>.
- Herrmann, M., Standke, G., Höhn, S., Himpel, G., & Gestrich, T. (2013). High-temperature corrosion of silicon carbide ceramics by coal ashes. *Ceramics International*, 40(1), 1471–1479. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213008250>.

- Higman, C. (2011). Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. En *Gasification process technology* (pp. 155–185). Woodhead Publishing Limited. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781845697273>.
- Higman, C., & Burgt, M. (2008). *Gasification* (Segunda Edición). Oxford, Reino Unido: Gulf Professional Pub./Elsevier Science. Recuperado a partir de <https://www.elsevier.com/books/gasification/higman/978-0-7506-8528-3>.
- Holcim. (2015). *Holcim Costa Rica - Nuestra empresa*. Recuperado a partir de <http://www.holcim.cr/nuestra-empresa.html>.
- Instituto Argentino de la Energía. (s.f.). *Tipos de Hidrocarburos*. Recuperado a partir de <http://www.iae.org.ar/archivos/educ9.pdf>.
- Instituto Costarricense de Electricidad (ICE). (2014). *Generación y Demanda, Informe Anual 2014*. Recuperado a partir de <https://appcenter.grupoice.com/CenceWeb/CenceDescargaArchivos.jsf?init=true&categoria=3&codigoTipoArchivo=3008>.
- Instituto Costarricense de Electricidad (ICE). (2016). *Generación y Demanda, Informe Anual 2016*. Recuperado a partir de <https://appcenter.grupoice.com/CenceWeb/CenceDescargaArchivos.jsf?init=true&categoria=3&codigoTipoArchivo=3008>.
- Karunanithy, C., & Muthukumarappan, K. (2011). Rheological Characterization of Bio-Oils from Pilot Scale Microwave Assisted Pyrolysis. *Biofuel's Engineering Process Technology*, 3. Recuperado a partir de <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/17486.pdf>.
- Kraus, A. D., Welty, J. R., & Aziz, A. S. (2012). *Introduction to Thermal and Fluid Engineering*. Boca Raton, Florida: CRC/Taylor & Francis. Recuperado a partir de <https://www.crcpress.com/Introduction-to-Thermal-and-Fluid-Engineering/Kraus-Welty-Aziz/p/book/9781420088083>.
- Kraus, R. S. (2012). Petróleo y gas natural. En: *Enciclopedia de la OIT*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Recuperado a partir de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/78.pdf>.
- Kreith, F., & Goswami, D. Y. (2005). *The CRC Handbook of Mechanical Engineering* (Segunda Edición). Boca Raton, Florida: CRC Press/Taylor & Francis. Recuperado a partir de <https://www.crcpress.com/The-CRC-Handbook-of-Mechanical-Engineering-Second-Edition/Goswami/p/book/9780849308666>.
- Kumar, S., & Shukla, S. K. (2016). A Review on recent gasification methods for biomethane gas production. *International Journal of Energy Engineering*, 6, 32–43. Recuperado a partir de <http://article.sapub.org/10.5923.s.ijee.201601.05.html>.

- León Santos, J. M. (2010). Análisis de problemas operacionales en tecnologías de gasificación en lecho fluido de residuos poliméricos. *Repositorio Institucional de Documentos, Universidad de Zaragoza*. Recuperado a partir de <http://zaguan.unizar.es/record/4563>.
- Lluch Urpí, J. (2008). *Tecnología y Margen de Refino del Petróleo*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos. España: Ediciones Díaz de Santos. Recuperado a partir de <http://www.editdiazdesantos.com/libros/lluch-urpi-jose-tecnologia-y-margen-de-refino-del-petroleo-L03008750201.html>.
- Machrafi, H. (2012). *Green Energy and Technology* (Primera Edición). Emiratos Árabes Unidos: Bentham Science Publishers. Recuperado a partir de <http://orbi.ulg.ac.be/handle/2268/126461>.
- Ministerio de Educación de la República de Cuba. (2010). *Caracterización de Crudos, Manual Del Petróleo Y Derivados*. Recuperado a partir de <http://educaciones.cubaeduca.cu/medias/pdf/2428.pdf>.
- Muñoz Domínguez, M., & Rovira de Antonio, A. (2014). *Máquinas Térmicas*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia. Recuperado a partir de <http://e-uned.es/product/product.php?prductID=436>.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). (2014). *Gasificación*. Recuperado a partir de <http://www.fao.org/3/a-bp852s.pdf>.
- Organización Marítima Internacional. (2004). *Reconocimiento de Instalaciones de Máquinas*. Londres: CPI Books Limited. Recuperado a partir de https://books.google.co.cr/books?id=31wiFnpdcaUC&pg=PA60&lpg=PA60&dq=viscosidad+de+aceite+combustible+residual&source=bl&ots=a5aw7NcSY9&sig=tNxPueh91Pwx5ezw2gHN0ipe92o&hl=es&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=viscosidad de aceite combustible residual&f=.
- Orszulik, S. (2008). *Environmental Technology in the Oil Industry*. Hampshire, Reino Unido: Springer. Recuperado a partir de <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4020-5472-3>.
- Pardiñas Alvite, J. (2012). *Sistemas Auxiliares del Motor*. Editex. Recuperado a partir de <http://www.editexebooks.es/libros-texto-digitales-detalle.aspx?idLibro=628&idAsignatura=268&idNivel=4&idCurso=36&AspxAutoDetectCookieSupport=1>.
- Paulete Jiménez, I. (2012). *Identificación de Residuos Industriales: Gestión de Residuos Urbanos e Industriales (UF0287)*. Málaga: IC Editorial. Recuperado a partir de <https://www.iceditorial.com/gestion-de-residuos-urbanos-e-industriales-seag0108/7511-identificacion-de-residuos-industriales-uf0287-9788417026820.html>.
- Ptasinski, K. J. (2016). *Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries*. Nueva Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc. Recuperado a partir de <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118702107.html>.

- Puente-Urbina, A., Moya, R., Gaitán-Álvarez, J., & Rodríguez-Zúñiga, A. (2017). Torrefaction analysis of woody biomasses from fast-growing plantations of Costa Rica. *25th European Biomass Conference and Exhibition*. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/317607011_Torrefaction_analysis_of_woody_biomasses_from_fast-growing_plantations_of_Costa_Rica.
- Rada, E. C. (2017). *Thermochemical Waste Treatment: Combustion, Gasification, and other Methodologies*. Canada/Estados Unidos: Apple Academic Press Inc. Recuperado a partir de <https://www.crcpress.com/Thermochemical-Waste-Treatment-Combustion-Gasification-and-Other-Methodologies/Rada/p/book/9781771883085>.
- Ramírez, S., Sierra, F. E., & Guerrero, C. A. (2011). Gasificación de materiales orgánicos residuales. *Ingeniería E Investigación*, 31(3), 17–25. Recuperado a partir de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/ingenv/article/view/26374>.
- Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE S.A.). (2011). *Manual de Productos*. Recuperado a partir de https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2015/08/Manual_Productos_RECOPE_2015.pdf.
- Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE S.A.). (2017a). *Objetivos | RECOPE S.A.* Recuperado a partir de <https://www.recope.go.cr/quienes-somos/marco-estrategico/objetivos/>.
- Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE S.A.). (2017b). *Recope | Refinadora Costarricense de Petróleo S.A.* Recuperado a partir de <https://www.recope.go.cr/>.
- Rincón, S., Klose, W., & Gómez, A. (2011). *Gasificación de Biomasa Residual de Procesamiento Agroindustrial. Gasificación de Carbonizados*. Kassel, Alemania: Kassel University Press. Recuperado a partir de <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-950-4.volltext.frei.pdf>.
- Rodríguez, E. (2012). Caracterización de Polímeros aplicando el Método Termogravimétrico. *Métodos Y Materiales*, 2, 26–32. Recuperado a partir de <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/materiales/article/view/13470>.
- Rugeles Hernández, B. (2007). *Balance Energético y Caracterización del Proceso de Gasificación en la Finca Ecológica Tosoly ubicada en Socorro, Santander* (Tesis, Universidad Industrial de Santander). Recuperado a partir de <http://studylib.es/doc/5244992/balance-energético-y-caracterización-del-proceso-de-gasif...>
- Sadhvani, N., Adhikari, S., & Eden, M. R. (2016). Biomass Gasification Using Carbon Dioxide: Effect of Temperature, CO₂/C Ratio, and the Study of Reactions Influencing the Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(10), 2883–2891. Recuperado a partir de <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.5b04000>.
- Shashi Menon, E. (2010). *Piping Calculations Manual*. McGraw Hill Education. Recuperado a partir de <https://www.accessengineeringlibrary.com/browse/piping-calculations-manual>.

- Silos Rodríguez, J. M. (2008). *Manual de Lucha contra la Contaminación por Hidrocarburos*. Cádiz, España: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz. Recuperado a partir de http://servicio.uca.es/publicaciones/resumen_indices_resenas/manual-de-lucha-contra-la-contaminacion-por.pdf.
- Singh Sikarwar, V., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Zaki Memon, M., ... Fennell, P. (2016). An overview of advances in biomass gasification. *Energy & Environmental Science*, 9(10), 2939–2977. Recuperado a partir de <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2016/EE/C6EE00935B#!divAbstract>.
- Singh Sikarwar, V., Zhao, M., Fennell, P. S., Shah, N., & Anthony, E. J. (2017). Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189–248. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851630106X?via%3Dihub>.
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Cuarta Edición). Laramie, Wyoming: CRC Press Taylor & Francis Group. Recuperado a partir de <https://www.crcpress.com/The-Chemistry-and-Technology-of-Petroleum-Fifth-Edition/Speight/p/book/9781439873892>.
- Stewart, M., & Arnold, K. (2011). *Produced Water Treatment Field Manual*. Oxford, Reino Unido: Gulf Professional. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781856179843>.
- Testa, S. M., & Jacobs, J. A. (2014). *Oil Spills and Gas Leaks: Environmental Response, Prevention, and Cost Recovery*. USA: McGraw Hill Education. Recuperado a partir de <http://www.mheducation.com/highered/product/oil-spills-gas-leaks-environmental-response-prevention-cost-recovery-testa-jacobs/H9780071772891.html>.
- U.S. Energy Information Administration. (2017). *International Energy Outlook 2017*. Recuperado a partir de [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf).
- Val Gento, V., & Antolín, G. (2011). Planta de cogeneración mediante gasificación de biomasa residual. *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales*. Recuperado a partir de http://www.eis.uva.es/energias-renovables/trabajos_07/Cogeneracion-Biomasa.pdf.
- Van Der Meijden, C., Van Der Drift, B., & Vreugdenhil, B. (2012). Benefits of Allothermal Biomass Gasification for Co-Firing. 2nd Workshop on Cofiring Biomass with Coal. Recuperado a partir de <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2012/m12008.pdf>.
- Worley, M., & Yale, J. (2012). *Biomass Gasification Technology Assessment*. Oak Ridge: U.S. Department of Energy. Recuperado a partir de <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/57085.pdf>.

9 ANEXOS

Anexo 1: Entrevista realizada a personal responsable del manejo de los residuos de hidrocarburos

INSTRUMENTO DE RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN: ENTREVISTA

Tema: Situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos

Fecha: _____

Nombre: _____

Puesto: _____

Preguntas:

1. ¿Cuáles son los procesos que generan residuos de hidrocarburos?
2. ¿Cuáles son los principales residuos que se generan, en qué estado se encuentran, tipo, composición, origen y características de peligrosidad?
3. ¿Cuál es el principal problema que se genera con respecto a la generación de los residuos de hidrocarburos?
4. ¿Se ha aplicado algún plan de gestión integral de residuos enfocado a los de hidrocarburos?
5. ¿Cuál es el manejo que actualmente se les brinda a los residuos de hidrocarburos a nivel interno?
6. ¿En qué lugar se almacenan los residuos de hidrocarburos y bajo qué condiciones?
7. ¿Existe algún mapa/croquis que contenga los principales puntos de generación y almacenamiento de residuos de hidrocarburos?
8. ¿Qué tipo de residuos de hidrocarburos son enviados a Geocycle para su tratamiento final?
9. ¿Cuál es el costo de enviar los residuos de hidrocarburos a Geocycle?
10. ¿Han valorado otras opciones para la disposición final de los residuos de hidrocarburos?

Anexo 2: Lista de chequeo aplicada en cada uno de los sitios de almacenamiento de los residuos de hidrocarburos

INSTRUMENTO DE RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN: LISTA DE CHEQUEO

Tema: Situación actual de la gestión de los residuos de hidrocarburos.

Fecha: _____

Lugar: _____

Aspecto a evaluar	Si	No	Observaciones
Los recipientes de almacenamiento cuentan con: <ul style="list-style-type: none"> • Nombre del residuo • Peligrosidad • Fecha de almacenamiento • Codificación 			
El sitio de almacenamiento se localiza en un área cerca a la fuente de generación.			
Se realizan inspecciones periódicas en los sitios de almacenamiento para visualizar algún derrame o fuga.			
En el caso de alguna eventualidad, cuentan con un sistema de emergencia.			
Poseen extintores y dispositivos para el control de incendios.			
Poseen dispositivos para control de fugas.			
Poseen equipos de descontaminación o material absorbente en caso de fugas.			
Existe rotulación en los sitios de almacenamiento.			
Se evidencia la presencia de un protocolo de acciones y rutina de emergencias.			

Anexo 3: Procedimientos seguidos para cada prueba realizada para la determinación del aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

✓ Agua y sedimentos

1. Se llenaron dos tubos de centrífuga de 100 mL hasta la marca de 50 mL con cada uno de los residuos.
2. Se llenaron hasta la marca de 100 mL cada tubo de centrífuga con tolueno previamente saturado con agua (de acuerdo con la viscosidad dinámica que tenga la muestra en algunas ocasiones es necesario llevar el tolueno a una temperatura de 60 °C, en este caso no lo fue debido a que no eran muestras muy viscosas).
3. Se cerraron los tubos y se agitaron vigorosamente.
4. Se introdujeron los tubos en la centrifuga y se hicieron girar por 10 minutos a una velocidad de centrífuga de 1706 revoluciones por minuto (rpm) que es la velocidad es la utilizada en las pruebas de agua y sedimentos realizadas en el Laboratorio de Investigación del Plantel El Alto y en el Laboratorio de Control de Calidad del Plantel Barranca de RECOPE S.A.

✓ Humedad

1. Se colocó una cantidad de muestra suficiente en un balón de 250 mL o en un recipiente Erlenmeyer con unión esmerilada según el contenido de agua previsto en cada muestra. Adicionalmente, se agregaron perlas para ayudar la ebullición.
2. Se agregó el líquido portador disolvente seleccionado (xilenos según lo recomendado por la norma) en una cantidad suficiente, también de acuerdo al contenido de agua esperado.
3. Se armó todo el equipo de Dean-Stark, que es el indicado por la norma.
4. Se calentó el respectivo recipiente contenedor de la muestra sobre una plantilla eléctrica y se destiló hasta que todo el contenido de agua haya pasado a la trampa del aparato de Dean-Stark.
5. Si agregaron pequeñas cantidades de xilenos por la parte superior del condensador con el objetivo de arrastrar hacia la trampa algunas gotas de agua faltantes.
6. Se suspendió el calentamiento, se dejó en reposo y se efectuó la lectura en el tubo graduado (el agua se acumuló directamente en la parte inferior de la trampa).

✓ **Poder calorífico**

1. Se encendió el calorímetro de combustión compacto (bomba calorimétrica) y se dejó calentar por 20 minutos aproximadamente.
2. Antes de cualquier medición realizada después de encender el calorímetro, se calibró este mismo con un patrón de ácido benzoico.
3. Se midió la masa de la muestra y se preparó en el reactor del calorímetro.
4. Se inició el proceso de medición de poder calorífico, introduciendo en el termómetro calorimétrico el nombre de la muestra y la masa medida.

✓ **Análisis termogravimétrico y de calorimetría de barrido diferencial**

1. Se centrifugaron los residuos por analizar. Posteriormente, se recuperó la fase orgánica para ser analizada.
2. Se hicieron las mediciones usando las siguientes condiciones: alrededor de 20 mg de muestra, atmósfera compuesta por aire a un flujo de 20 mL/min y un calentamiento de constante de 100 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C.
3. Se analizaron los resultados utilizando el programa computacional Universal Analysis 2000 v4.5A.

✓ **Cenizas**

1. Se calentó el crisol que se utilizó en este ensayo en una mufla a 800 °C durante 10 minutos y se dejó enfriar en un desecador a temperatura ambiente.
2. Se midió la masa del crisol después de que se había enfriado.
3. Se transfirió al crisol una cantidad suficiente de muestra dependiendo del contenido de cenizas esperado.
4. Se midió la masa del crisol más la muestra líquida.
5. Se calentó cuidadosamente el crisol con la muestra líquida sobre una plantilla eléctrica, a una rapidez de calentamiento y temperatura suficientes para dejar solamente un residuo carbonoso en el crisol.
6. Se calentó ese residuo carbonoso restante en el crisol en una mufla a 775 °C hasta que desapareciera todo el material carbonoso y después se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador.

7. Se midió la masa del crisol más las cenizas obtenidas.
8. Se repitieron los pasos 6) y 7) hasta que las medidas de masa consecutivas no difirieran en más de 0,5 mg.

✓ **Densidad**

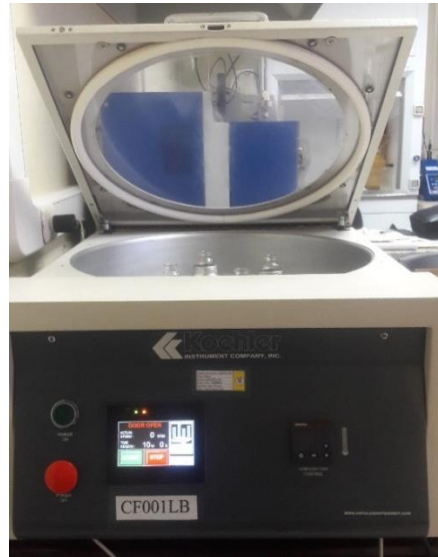
1. Se transfirió cada residuo a probetas de vidrio de 500 mL.
2. Se seleccionaron los hidrómetros de acuerdo a la densidad prevista de cada residuo y según los recomendados por la norma ASTM (se usaron los de rangos comprendidos entre 800-850 y 950-1000 en unidades de kg/m^3).
3. Se colocó el hidrómetro y un termómetro en cada probeta.
4. Se tomaron las medidas de densidad y temperatura.

✓ **Viscosidad**

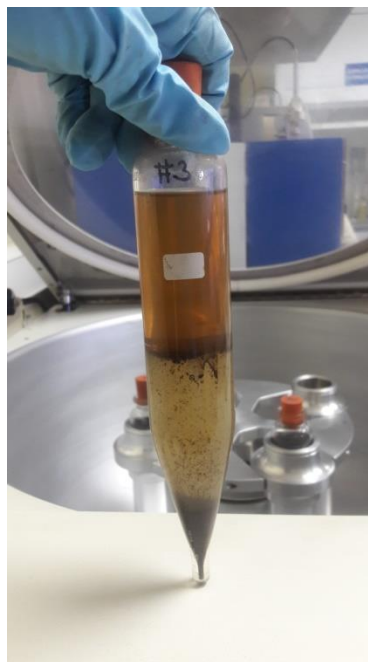
1. Se encendieron los instrumentos eléctricos y electrónicos del viscosímetro utilizado y se dejaron calentar por 5 minutos antes de llevar a cabo el análisis.
2. Se ajustó la temperatura deseada en el controlador de temperatura utilizado.
3. Se seleccionó el eje (*spindle* en inglés) adecuado basado en valores teóricos de viscosidad dinámica y en los tipos de ejes recomendados en el manual del viscosímetro.
4. Se transfirió una cantidad de muestra suficiente a un contenedor de muestra (beaker), asegurando que la forma geométrica del eje quedara completamente inmersa.
5. Se insertó el eje dentro de la muestra y se procedió a acoplarlo al viscosímetro.
6. Se llevó la muestra a la temperatura deseada y se permitió que se mantuviera a esa temperatura de equilibrio por 10 minutos antes de efectuar la medición.
7. Se encendió el motor de rotación del viscosímetro, evitando que este causara turbulencias que podrían introducir burbujas de aire en la muestra.
8. Se anotó la viscosidad dinámica reportada por el viscosímetro.

Anexo 4: Equipos e instrumentos empleados durante la determinación de las pruebas de las propiedades que influyen en el aprovechamiento energético de los residuos de hidrocarburos

✓ **Agua y sedimentos**



Fotografía 9.1. Centrifuga utilizada para la determinación de agua y sedimentos.



Fotografía 9.2. Determinación de agua y sedimentos.

✓ **Humedad**



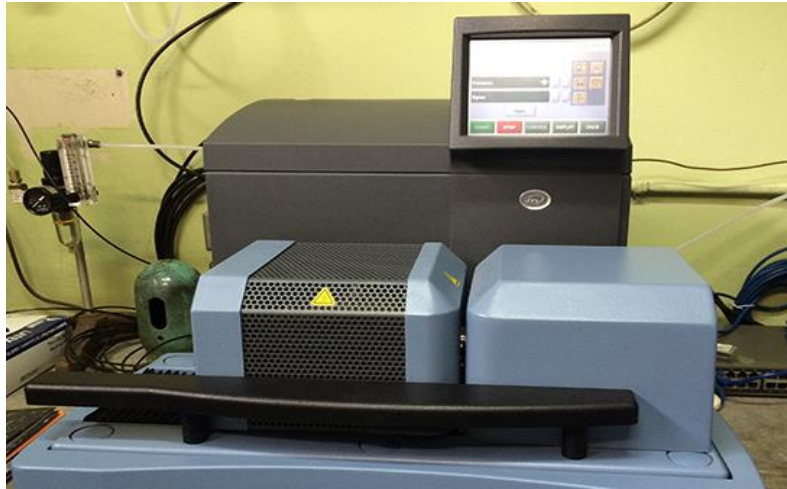
Fotografía 9.3. Equipo utilizado para la determinación de humedad.

✓ **Poder calorífico**



Fotografía 9.4. Calorímetro de combustión compacto y termómetro calorimétrico utilizados para la determinación de poder calorífico.

✓ **Análisis Termogravimétrico**



Fotografía 9.5. Equipo utilizado para los análisis termogravimétricos.

✓ **Cenizas**



Fotografía 9.6. Determinación de cenizas.

✓ **Densidad**



Fotografía 9.7. Determinación de densidad.

✓ **Viscosidad**



Fotografía 9.8. Viscosímetro utilizado para la determinación de viscosidad.



Fotografía 9.9. Controlador de temperatura utilizado para la determinación de viscosidad.



Fotografía 9.10. Determinación de viscosidad.

Anexo 5: Reportes de ingreso de residuos de hidrocarburos a SAG provenientes del Plantel El Alto de RECOPE S.A.

Cuadro 9.1. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2012.

	Fecha	Material	Masa (toneladas)
2012	02 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	20,95
	07 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	20,1
	08 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	6,4
	09 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	7,45
	16 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	7,718
	16 de mayo	Bunker	1,115
	17 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	23,3
	05 de junio	Llantas	4,08
	05 de junio	Llantas	1,096
	05 de junio	Paja	0,274
	27 de julio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	12,19
	09 de agosto	Aceite usado	2
	10 de agosto	Filtros	0,28
	16 de agosto	Lodos de fondo de limpieza de tanque	6,54
	17 de agosto	Plástico, trapos, papel, cartón y equipo de protección personal (EPP) contaminado con hidrocarburos	0,98
	17 de agosto	Recipientes metálicos impregnados con hidrocarburos	0,34
	17 de agosto	Plástico, trapos, papel, cartón y equipo de protección personal contaminado con hidrocarburos	0,05
	31 de agosto	Lodos de fondo de limpieza de tanque	1,653
	31 de agosto	Bunker	1,09
	31 de agosto	Filtros	0,46
	05 de octubre	Lodos de fondo de limpieza de tanque	29,94
	08 de octubre	Lodos de fondo de limpieza de tanque	8,08
	11 de octubre	Filtros	0,046
	18 de octubre	Filtros	0,28
	19 de octubre	Llantas	4,9
	23 de octubre	Equipo de protección personal usado	2,05
	TOTAL		163,362

Fuente: Adaptado de Geocycle (2013).

Cuadro 9.2. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2013.

	Fecha	Material	Masa (toneladas)
2013	23 de enero	Trapos y retenedores contaminados con hidrocarburos y solventes	0,167
	23 de enero	Lodos de fondo de limpieza de tanque	2,122
	22 de mayo	Lodos y asfaltos	6,082
	22 de mayo	Slop	21,78
	22 de mayo	Plásticos, papel, estereofón, EPP contaminados con hidrocarburos y solventes	1,34
	22 de mayo	Aserrín, tierra, arena y diatomita contaminados con hidrocarburos	3,92
	22 de mayo	Trapos y retenedores contaminados con hidrocarburos y solventes	2,6
	11 de junio	Residuos sólidos contaminados con hidrocarburos como asfaltos, bunker, barrereras, cochinas	0,581
	11 de junio	Residuos sólidos contaminados con hidrocarburos como asfaltos, bunker, barrereras, cochinas	5,165
	11 de junio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	5,375
	17 de junio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	23,2
	21 de junio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	13,72
	25 de junio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	15,55
	09 de agosto	Lodos de fondo de limpieza de tanque	7,45
	11 de setiembre	Lodos y asfaltos	6,24
	11 de setiembre	Llantas	3,16
	20 de setiembre	Slop	15,64
	TOTAL		

Fuente: Adaptado de Geocycle (2013).

Cuadro 9.3. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2014.

	Fecha	Material	Masa (toneladas)
2014	10 de abril	Lodos de fondo de limpieza de tanque	4,758
	10 de abril	Sólidos contaminados	1,02
	16 de julio	Sólidos contaminados	0,075
	16 de julio	Cal	0,205
	16 de julio	Bunker	11,6
	06 de agosto	Retenedores contaminados	0,86
	06 de agosto	Bunker	6,776
	25 de noviembre	Material absorbente, mantas con hidrocarburos	0,32
	25 de noviembre	Bunker	2,727
	25 de noviembre	Bunker y asfalto	7,247
	25 de noviembre	Sólidos contaminados	0,32
	26 de noviembre	Bunker	4,04
	TOTAL		

Fuente: Adaptado de Geocycle (2015).

Cuadro 9.4. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2015.

	Fecha	Material	Masa (toneladas)
2015	08 de mayo	Material absorbente	1,85
	11 de mayo	Residuos de asfaltos	2,817
	15 de julio	Asfalto	12,32
	15 de julio	Material absorbente	2,5
	16 de julio	Asfalto	5,46
	17 de julio	Asfalto	11
	18 de julio	Slop	15,76
	22 de julio	Slop	19,92
	23 de julio	Residuos de diésel	4,141
	23 de julio	Materiales y tierra	4,76
	23 de julio	Slop	9,3
	24 de julio	Residuos sólidos	8,86
	29 de julio	Asfalto	13,12
	30 de julio	Sólidos contaminados	5,2
	28 de setiembre	Agua contaminada con diésel	13,36
	15 de octubre	Sólidos contaminados	10,72
	19 de octubre	Sólidos contaminados	10,9
TOTAL			151,988

Fuente: Adaptado de Geocycle (2015).

Cuadro 9.5. Reporte de residuos de hidrocarburos generados en el Plantel El Alto durante el año 2016.

	Fecha	Material	Masa (toneladas)
2016	08 de abril	Sólidos contaminados	15,76
	08 de abril	Sólidos contaminados	0,4
	05 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	13,26
	09 de mayo	Lodos de fondo de limpieza de tanque	13,36
	17 de mayo	Slop	14,66
	18 de mayo	Slop	16,48
	19 de mayo	Slop	13,36
	09 de junio	Lodos de fondo de limpieza de tanque	19,14
	18 de agosto	Lodos de fondo de limpieza de tanque	16,06
	18 de agosto	Sólidos contaminados	0,03
	07 de octubre	Aceite usado	2,99
	TOTAL		

Fuente: Adaptado de Geocycle (2016).