PDVSA
INTEVEP

VISIÓN TECNOLÓGICA



VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 15

Número 1 - 2 / 2013

CUERPO EDITORIAL DE VISIÓN TECNOLÓGICA

Editor
José Vicente García

Editor Adjunto
Luis F. D´Elia Camacho

Miembros del Cuerpo Editorial

Pincipales	**Suplentes**
Luis F. D´Elia Camacho	Omayra Delgado
Ezequiel Zamora	Julio González
Jowar Peña	Jhonny Calderón
Gustavo Gragirena	Ricardo Harner
Juan Negrín	Norelkis Peña
Rosa Elena La Cruz	Susana Martínez
Adriana Brito	María Tortolero
Norma Vivas	Connie Zurita

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

Diseño: Elvira Masciangioli - PDVSA Intevep
Fotografías: Fotos de autores
Impresión: PDVSA Intevep
© 2016, Intevep, S. A.
Hecho el depósito legal de ley
Depósito Legal 199302MI44

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

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

ISSN 1315-0855

INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicos sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Cuerpo Editorial representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows.

Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicos entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se regirán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias a: 1) monografía, 2) capítulo de una monografía, 3) publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom, 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col.. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Para mayor información visite el sitio:
http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2006-STYG.ch014

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.
Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

NOTA DEL EDITOR

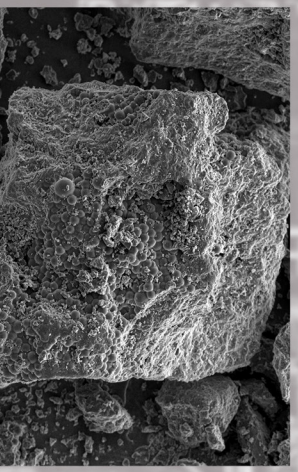
Generalmente, los esquemas de mejoramiento y refinación de crudos pesados implican, entre otros, el uso de las tecnologías de adición de hidrógeno o rechazo de carbón; siendo esta última, la de mayor masificación y en la cual se produce un sólido carbonoso llamado coque de petróleo. La República Bolivariana de Venezuela posee grandes reservas de crudos pesados y extrapesados en la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" (FPOHC), por lo que se perfila como un productor importante de coque de petróleo a nivel mundial. En la actualidad, se producen aproximadamente unas 20.000 toneladas por día de coque retardado (obtenido mediante el proceso de rechazo de carbón llamado coquización retardada), y se estima un incremento considerable a partir del año 2018, debido a los planes de desarrollo de la FPOHC.

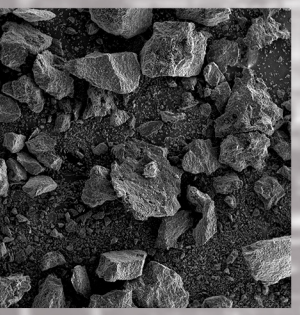
La Ley Plan de La Patria contempla dentro de sus objetivos estratégicos, diversificar y expandir el progreso de la Nación, aplicando una nueva visión social y económica, basado en ejes estratégicos claramente definidos. Integrando esta visión de país con la realidad de la industria venezolana de los hidrocarburos, es necesario y pertinente, según el Plan Siembra Petrolera, investigar y desarrollar tecnologías para maximizar la utilidad del coque de petróleo en la República, a través de usos no convencionales sustentados en tecnologías ambientalmente amigables.

Visión Tecnológica, consciente de la relevancia de las áreas relacionadas con el coque de petróleo, dedica inéditamente la edición de este volumen a aspectos asociados con la valorización de este producto. En primera instancia, se presenta una contribución que discute la visión estratégica para el aprovechamiento del coque retarado venezolano; así como algunos esfuerzos llevados a cabo por PDVSA Intevep que podrían resultar en el desarrollo de sólidas líneas de investigación que transformen el coque de petróleo en un material de mayor valor. Seguidamente, se incluye un artículo en el que se muestran algunos indicadores que permiten predecir preliminarmente, el bajo o despreciable riesgo ambiental para algunos ecosistemas, para el caso en el que estos sean accidentalmente expuestos al coque retardado venezolano. Por otra parte, se presentan dos artículos que establecen en primer lugar, la posibilidad de producir metanol a partir de un gas de síntesis generado de la gasificación de coque de petróleo, y en segundo lugar, una descripción de cómo las propiedades fisicoquímicas de los coques de petróleo venezolanos auguran una potencial aplicación en la producción a gran escala de carbón activado con excelentes propiedades. Finalmente, desde un punto de vista fundamental, se muestra una contribución que puntualiza las características microestructurales y morfológicas de coques de petróleo venezolanos y otra que aborda los aspectos de reactividad, a escala de laboratorio, de coques de petróleo venezolanos en reacciones de pirólisis, combustión y gasificación.

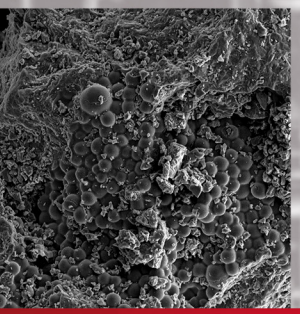
Esperamos que esta edición de Visión Tecnológica sea un mecanismo para compartir y difundir la concepción de que el coque de petróleo es un producto generado en la industria petrolera con valor distínto al energético y por otra parte, una invitación a concentrar esfuerzos para alcanzar victorias tempranas en un área relativamente nueva que ofrece un abánico de oportunidades de investigación y desarrollo tecnológico en la República Bolivariana de Venezuela.

Luis F. D´Elia Camacho
Editor adjunto

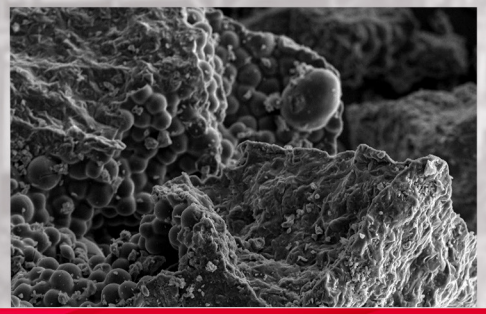












VISIÓN TECNOLÓGICA

TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

7 **UNA VISIÓN EMERGENTE Y ESTRATÉGICA DE UTILIZACIÓN DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO**
AN EMERGING AND STRATEGIC APPROACH FOR VENEZUELAN DELAYED PETROLEUM COKE UTILIZATION
Maria E. Valera, Luis F. D´Elia Camacho, Juan C. De Jesus

19 **EVALUACIÓN ECOTOXICOLÓGICA DE COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO**
ECOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF VENEZUELAN PETROLEUM COKE
José Vicente García, Vanessa Hernández, Carlos Pereira, Carolina Peña

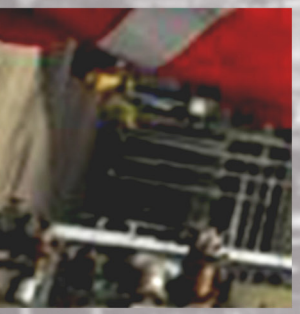
29 **PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO**
METHANOL PRODUCTION FROM PETROLEUM COKE
Albania Villarroel

39 **PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO**
PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM VENEZUELAN DELAYED PETROLEUM COKE
Luis F. D´Elia Camacho, Hilmar Guzmán, Ismael González, José Cohe, Maria E. Valera, Juan C. De Jesus

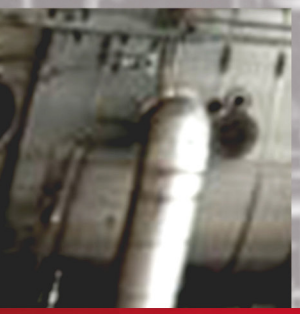
55 **MICROESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE COQUES DE PETRÓLEO VENEZOLANO**
MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY OF VENEZUELAN PETROLEUM COKES
Blas A. Delgado, Edgar J. Cañizales, Susana I. Martínez, Luis F. D´Elia Camacho

65 **MICROACTIVIDAD DE COQUES RETARDADOS OBTENIDOS DEL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ"**
MICROACTIVITY STUDIES OF DELAYED PETROLEUM COKE OBTAINED FROM THE UPGRADING OF FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ" HEAVY OILS
Juan C. De Jesus, Andrea Silva, Cynthia Urdaneta, María Eugenia Valera, Luis Aguilera, Luis F. D´Elia Camacho













VISIÓN TECNOLÓGICA

UNA VISIÓN EMERGENTE Y ESTRATÉGICA DE UTILIZACIÓN DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO

Maria E. Valera
PDVSA Intevep

Luis F. D´Elia Camacho
PDVSA Intevep

Juan C. De Jesus
PDVSA Intevep

RESUMEN

Se presenta una revisión intensa de las aplicaciones más comunes del coque de petróleo, diferentes de aquellas ampliamente reconocidas para la generación de energía, las cuales requieren una conversión prácticamente completa de esta materia prima. Una manipulación fisicoquímica cuidadosa del coque de petróleo puede dar orígen a una serie de materiales carbonosos de potencial aplicación en variados campos tecnológicos e incluso en nuevas áreas. Se discute una visión estratégica para el caso venezolano; así como algunos esfuerzos llevados a cabo que podrían resultar en el desarrollo de sólidas líneas de investigación que transformen el coque de petróleo en un material de mayor valor.

AN EMERGING AND STRATEGIC APPROACH FOR VENEZUELAN DELAYED PETROLEUM COKE UTILIZATION

ABSTRACT

An intensive review of the most common applications of petroleum coke is presented, different from those widely known for the generation of energy requiring, where an almost complete conversion of this raw material may be needed. A careful physicochemical manipulation of petroleum coke may result in a series of carbonaceous materials with potential application in a variety of well known technological fields or even in other novel, not yet explored, areas. A feasible strategic vision is discussed for the venezuelan case; therefore, research lines, devoted to transform petroleum coke in carbon materials with higher added value, could be established.

INTRODUCCIÓN

La República Bolivariana de Venezuela posee grandes reservas de crudos extrapesados, y se perfila como un productor importante de coque de petróleo a nivel mundial. El tipo de crudo existente en la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" (FPOHC) requiere tecnologías de conversión profunda de los residuos y crudos extrapesados para incrementar el rendimiento de los destilados, que consecuentemente producirán grandes volúmenes de coque de petróleo.

El coque de petróleo es un material carbonoso amorfo, cuya composición depende de la naturaleza de la alimentación empleada en el proceso de conversión del residuo y crudos extrapesados, así como del proceso de conversión utilizado. La calidad final del coque de petróleo estará definida por los factores mencionados, los cuales influyen directamente en su composición: niveles de azufre, metales, carbono y contenido de volátiles, entre otros. Venezuela produce en la actualidad unas 20.000 TPD (Toneladas por día) de coque retardado y se estima un incremento en aproximadamente 30.000 TPD para el 2018+ por el mejoramiento y refinación de los crudos de la FPOHC. El alto contenido de azufre, metales y fracción de asfaltenos, son algunas de las características singulares de los crudos de la FPOHC y debido a su procesamiento o mejoramiento, empleando esquemas convencionales, se producirá coque de petróleo con propiedades igualmente singulares; por lo que resulta atractivo el estudio del mismo como un material de carbono peculiar [1].

Una gran proporción del coque de petróleo tiene su uso final en el área de generación de energía o químicos; a través de su conversión, empleando tecnologías relativamente maduras como la gasificación o combustión. Sin embargo, debido a razones tecnológicas y económicas, se cree que la capacidad instalada de estas unidades no será suficiente para procesar todo el coque de petróleo a producir en Venezuela. Por ejemplo, las tecnologías de gasificación que producen CO en lugar de CO_2 no están desarrolladas satisfactoriamente para el empleo de una

alimentación del 100 % de coque de petróleo; en la actualidad; en este caso, el coque debe ser mezclado con carbón mineral.

Adicional al aspecto limitante de capacidad instalada de las unidades de gasificación y combustión, existen otras motivaciones por las cuales es necesario definir usos alternativos del coque de petróleo y por ende visiones estratégicas para el aprovechamiento de este producto carbonoso a nivel país: (i) Regulaciones ambientales cada vez más severas a nivel mundial limitarán la combustión y gasificación, debido a la generación de gases contaminantes (CO_2, NO_x y SO_x); y como resultado la exportación de esta fuente energética será afectada negativamente; (ii) El valor del coque de petróleo podría verse incrementado, basado en el hecho del aumento de regulaciones de calidad, en cuanto al contenido de azufre en el combustible tipo "Bunker". El valor de este combustible aumentaría y por tanto el coque de petróleo como combustible, de bajo precio, dejaría de ser atractivo; cuando se compara la calidad y cantidad de energía que podría obtenerse con otros tipos de combustibles con precios similares (carbón, crudo, entre otras) y (iii) Razones geopolíticas soportan el hecho de tener desarrollos y planes propios como contingencia a situaciones adversas que pudiesen afectar las exportaciones del coque de petróleo o la existencia de necesidades de aprovechamiento del sólido en sitio.

La Ley Plan de La Patria contempla dentro de sus directrices, diversificar y expandir el progreso del país, aplicando una nueva visión social y económica, basada en ejes estratégicos. Estos pilares filosóficos fundamentales e interrelacionados buscan consolidar y construir plenamente la soberanía e identidad nacional, promoviendo la ciencia y la tecnología al servicio y desarrollo de la Nación. Integrando esta visión de país con la realidad de la industria petrolera venezolana, es necesario y pertinente, según el Plan Siembra Petrolera, investigar y desarrollar tecnologías para maximizar la utilidad del coque de petróleo en Venezuela, a través de usos no convencionales sustentados en tecnologías ambientalmente amigables. La Fig. 1 resume los principales aspectos que sustentan la necesidad de definir una visión emergente y estratégica sobre la utilización de coque retardado obtenido del mejoramiento y refinación de crudos extrapesados de la FPOHC.

La presente contribución muestra una revisión sobre los usos alternativos de coque de petróleo. No profundiza en el uso como fuente energética ni en la manufactura de coque calcinado metalúrgico por considerarlas convencionales, de mayor madurez y susceptible a casos de negocio a corto plazo con tecnologías medulares foráneas. Dado su alto nivel de desarrollo, se cree que las oportunidades de investigación básica y estratégica en dichas tecnologías son mínimas o nulas. Se proporcionan elementos que podrían permitir plantear líneas generales de investigación que servirán de guía o soporte en el desarrollo sistematizado de productos asociados al área de usos emergentes del coque de petróleo, donde el coque de petróleo no sólo es considerado como una fuente energética, sino como una materia prima química de gran versatilidad y con impacto en el sector petrolero y áreas conexas.

PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE COQUE DE PETRÓLEO. GENERALIDADES

Desde el punto de vista químico, el coque de petróleo es un sólido negro o gris oscuro, compuesto mayoritariamente por carbón. No obstante, también se compone de heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno) y metales (vanadio y níquel, entre otros). Es un material carbonoso grafitizable, compuesto de anillos policondensados de bajo ordenamiento estructural. Se desconoce con exactitud la estructura química específica o promedio a nivel molecular del coque de petróleo; ya que dicho trabajo es altamente demandante en términos del uso de técnicas analíticas sofisticadas de caracterización química y estructural de sólidos.

El coque de petróleo a nivel mundial proviene principalmente de procesos de conversión de residuos de destilación y crudos extrapesados. Estrictamente y considerando la filosofía predominante en la industria petrolera, el coque de petróleo es un subproducto, lo cual significa que su producción no es un objetivo, sino una consecuencia. No obstante, con la misión de darle la connotación de valor agregado que se merece, y no de desecho, PDVSA inicia una campaña en la que se reconoce al coque de petróleo como un producto.

Aproximadamente el 2,5 % de la producción de las refinerías de petróleo en el mundo es de coque de petróleo. Sin embargo, el rendimiento exacto varía de una refinería a otra en función de la calidad de la alimentación y del tipo de proceso utilizado. En la actualidad existen tres tecnologías de conversión de residuos por vía térmica, o de rechazo de carbón, que dan lugar a la producción de coque de petróleo: coquización retardada, coquización fluida y flexicoquización [1].

La composición final del coque de petróleo depende de la naturaleza de la alimentación y del proceso de conversión utilizado. Estos factores influyen directamente en su composición química, en particular los niveles de azufre, metales, compuestos volátiles y el contenido de carbono; así como en sus propiedades estructurales [2].

El proceso de coquización retardada da lugar a la obtención de diferentes tipos de coque, entre ellos:

1. *Coque tipo esponja*

Consiste en cadenas de carbono entrelazadas que le imparten una naturaleza amorfa, lo que da lugar a un coque duro, macro poroso y de forma irregular, con aspecto similar a una esponja.

Se produce a partir de residuos de destilación con bajo contenido de asfaltenos, azufre y trazas de metales. Se utiliza directamente

como combustible o puede ser calcinado para la fabricación de ánodos empleados en la industria del aluminio.

2. Coque tipo perdigón

Está formado por esferas de tamaño variable entre 2-5 mm de diámetro que muestran una capa externa lisa y brillante, mientras que su interior contiene coque amorfo. Se obtiene a partir de cargas con alto contenido de asfaltenos, aunque también puede producirse usando alimentaciones con alto contenido de oxígeno. Condiciones de operación, tales como altas temperaturas y flujos turbulentos en los tambores de coquización, también pueden dar lugar a este tipo de coque. Su uso principal es como combustible, no siendo adecuado para la fabricación de electrodos debido a su morfología.

3. Coque tipo aguja

Es un coque de morfología semejante a las agujas y con un relativamente bajo nivel de impurezas. Se obtiene a partir de cargas con alto contenido de aromáticos y muy bajo contenido de asfaltenos, provenientes de corrientes del proceso de craqueo catalítico de destilados y de aceites decantados desulfurados. Las moléculas aromáticas de este tipo de alimentación permanecen en un estado plástico durante la coquización, lo que finalmente resulta en este tipo de estructura. Este material se caracteriza por tener un bajo contenido de azufre (menor que 1 % en peso). Una vez calcinado es adecuado para el proceso de producción de electrodos de grafito de la industria del acero.

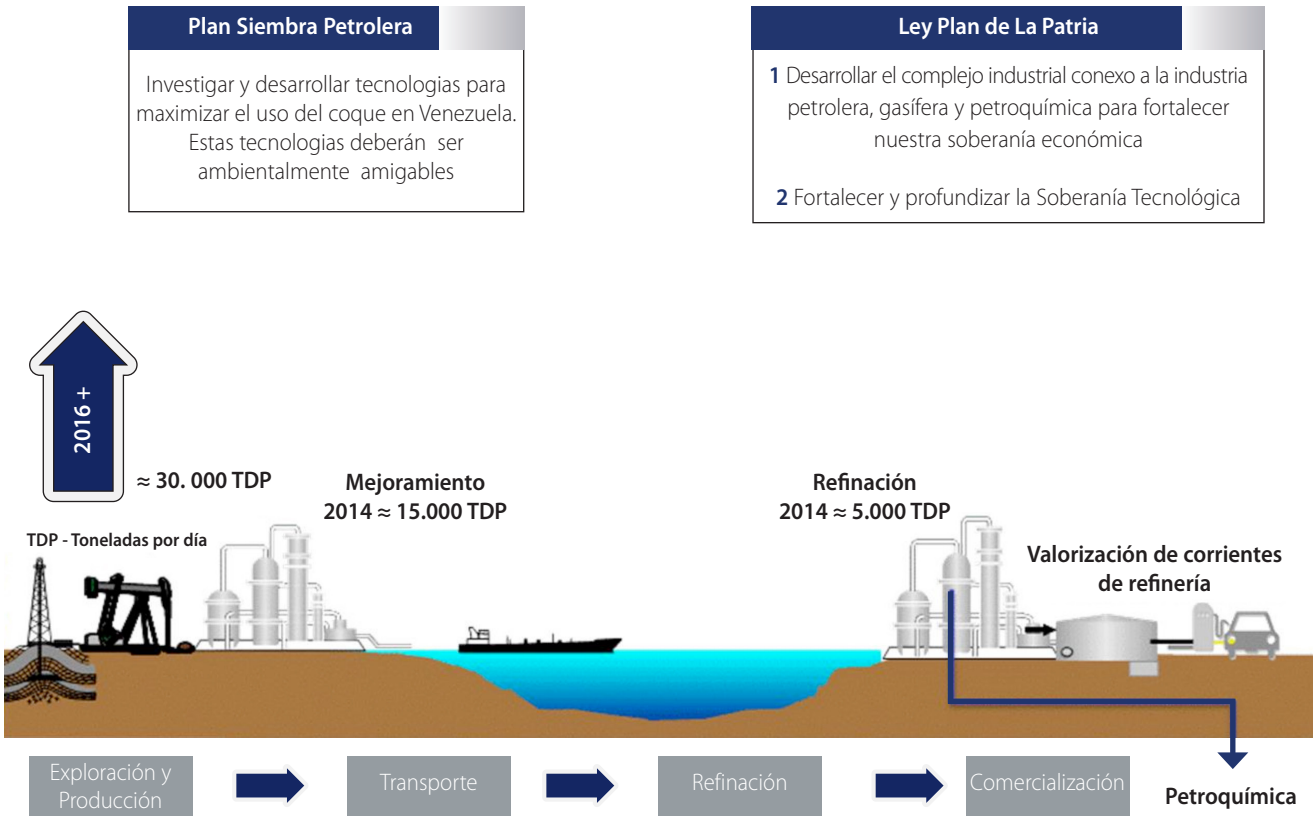


Fig.1. Elementos que sustentan la definición de una visión emergente y estratégica sobre la utilización de coque retardado

Por otra parte, los procesos de coquización fluida y flexicoquización producen otros tipos de coque:

1. Coque fluido

Está formado por pequeños granos esféricos de color negro, de menos de 6 mm de diámetro, con muy bajo contenido de hidrocarburos volátiles y aspecto parecido a la arena. Su principal uso es como combustible.

2. Flexicoque

Está formado por pequeños granos esféricos con aspecto de polvo. Estas partículas tienen menor diámetro y menor contenido de hidrocarburos volátiles que las del coque fluido; siendo el coque con mayor contenido de metales. Se usa principalmente en las industrias del cemento y cal.

La Fig. 2 muestra una infografía relacionada con los diferentes tipos de coque, clasificados según el proceso de conversión de crudo y sus principales características.



Fig. 2. Clasificación del coque de petróleo según su morfología y proceso de producción

USOS CONVENCIONALES DE COQUE DE PETRÓLEO

Tal como se mencionó anteriormente, el coque de petróleo puede ser utilizado en general como combustible o para la fabricación de electrodos [3]. Hoy en día, el coque de petróleo se considera un combustible atractivo debido a su bajo precio, disponibilidad, baja volatilidad y alto poder calorífico [4]. Durante las últimas dos décadas, la producción de coque de petróleo ha aumentado año tras año, trayendo un incremento de los problemas ambientales asociados con su almacenamiento y disposición [5]. Un número importante de investigaciones han demostrado que el coque de petróleo se ha convertido en una materia prima cada vez más atractiva, debido a que puede ser adaptado a un uso "ambientalmente amigable" [6]. En detalle, el coque de petróleo se utiliza en las siguientes áreas [2]: (i) Producción de energía: como combustible; (ii) fabricación de electrodos de grafito y carbono; (iii) aplicaciones en refractarios y (iv) productos de carbono que contienen coque de petróleo, entre otros.

Producción de energía, como combustible. El coque de petróleo es empleado como fuente de combustible en muchas industrias entre las que se incluyen [2]: (i) industria del petróleo; (ii) industria del cemento; empleado en los hornos de calentamiento de la materia prima natural; (iii)

Industria de la electricidad; utilizada en el calentamiento de calderas y (iv) Industria de producción de dióxido de titanio.

Industria del petróleo: el coque es empleado como combustible en el área de refinación. Un gran número de refinerías lo utilizan como combustible en instalaciones de co-generación. Por otra parte, una tendencia más reciente en este sector ha sido el desarrollo de plantas de gasificación, en las que el coque de petróleo u otro combustible se gasifica para formar gas de síntesis, "syngas", que se utiliza para la producción de vapor, combustibles líquidos, productos químicos y electricidad. En este sentido, la mayor parte del gas se emplea en la generación de electricidad y calor. En una unidad de ciclo combinado de gasificación, la energía almacenada en el "syngas" producido a alta temperatura (1500 °C) se aprovecha para producir vapor, el cual se alimenta a una turbina de vapor. La configuración tradicional de una turbina de combustión en combinación con una turbina de vapor se llama gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC, por sus siglas en inglés). En los próximos años se espera un aumento significativo en el uso de plantas de gasificación de coque de petróleo bajo este concepto de alta eficiencia térmica.

Industria del cemento: otra industria en la que el coque de petróleo es empleado como combustible, es la industria del cemento. La producción de cemento implica la explotación de canteras, trituración de roca calcárea, molienda con materias prima y piro-procesamiento de la mezcla en un horno rotatorio. Durante el proceso, los materiales se calientan hasta una temperatura de aproximadamente 1500 °C bajo condiciones oxidantes. Se necesitan grandes cantidades de combustible para producir estas temperaturas. Por otra parte, en este proceso, las cenizas del combustible se incorporan deliberadamente a la mezcla final e influyen en la composición química definitiva del cemento. Los materiales utilizados como combustible para calentar los hornos de cemento son petróleo, gas, coque de petróleo, carbón y diversos materiales de desecho inflamables, tales como: neumáticos usados, bolsas, envases y residuos de petróleo. De todos estos combustibles, los más baratos son el carbón, coque de petróleo y productos de desecho. El coque de petróleo posee propiedades que le dan ventajas sobre el carbón, tales como su alto poder calorífico, bajos contenidos de ceniza y menor densidad aparente; sin embargo, su bajo contenido de volátiles, alto contenido de azufre y los niveles de metales (vanadio, níquel, entre otros) son desfavorables. El contenido de volátiles, por lo general está alrededor del 10 %, frente al 20-40 % para el carbón, consecuentemente esto hace que para el coque de petróleo se dificulte la obtención de un frente de llama estable y puede en consecuencia ocasionar una combustión incompleta; aunado a la necesidad de aplicarle una molienda en el cual el 90 % de las partículas pase a través de una malla de 200 mesh, incrementando considerablemente los costos operacionales. Otro aspecto importante es el contenido de azufre, particularmente los coques de petróleo más baratos pueden exceder 5,5 % de azufre en peso. Por ejemplo, en una posible aplicación en construcción, el aumento del azufre en el cemento puede conducir a niveles elevados en el concreto final, lo cual puede causar expansión y fractura. Por otra parte, a pesar de que el coque de petróleo se utiliza como combustible en hornos de cemento en muchas partes del mundo, hay poca información disponible sobre las cantidades de coque consumidas en esta aplicación.

Generación de electricidad: la continua introducción de tecnologías que puedan quemar múltiples combustibles servirá para disminuir o sustituir el uso tradicional de combustible fósil. Adicionalmente, una mezcla de combustibles proporciona una oportunidad para darle un mayor uso al coque de petróleo. En algunas instalaciones esto puede lograrse sin la necesidad de realizar modificaciones importantes de los equipos. En este sentido, algunas instalaciones queman mezclas sólidas constituidas por coque de petróleo y carbón; particularmente en las unidades de gasificación ha sido empleadas estas mezclas con un 30 % de coque de petróleo. Uno de los principales problemas de la combustión de coque de petróleo es que produce emisiones de azufre y metales, lo cual debe limitarse a niveles ambientalmente aceptables. Aquellos coques de petróleo que poseen cerca del 3 % de azufre pueden ser empleados en la fabricación de electrodos; mientras que los coques con altos contenidos de azufre, usualmente se emplean exclusivamente como combustibles. Los coques de alto contenido de azufre, pueden quemarse en calderas equipadas con dispositivos de control de emisiones. En este caso, más que el contenido de azufre, los niveles de metales representan un problema de mayor importancia, debido a que éstos, pueden concentrarse en las cenizas dificultando su eliminación y atacando las partes metálicas de las instalaciones industriales. A pesar que el coque de petróleo comprende una parte relativamente pequeña del consumo total de combustible, el aumento de su producción es el resultado del incremento de la conversión de residuos y crudos extrapesados, lo que ocasiona una caída de los precios y consecuentemente una marcada ventaja que hace de éste, un combustible alternativo. Los factores que regulan el uso de coque en las plantas generadoras de electricidad son principalmente dependientes de su costo, en comparación con otros combustibles fácilmente disponibles, tales como carbón, gas o petróleo. En las plantas de energía, el uso de coque como combustible requiere de una inversión en sistemas de trituración. En lo económico, el uso de coque de petróleo no es del todo convincente cuando se compara con los costos del empleo de carbón. Sin embargo, el panorama es bastante diferente al comparar el costo por unidad de energía generada. El coque de petróleo tiene un costo más bajo por BTU que el carbón [2].

Industria de producción de dióxido de titanio: el dióxido de titanio (TiO_2) es un pigmento blanco brillante que se utiliza principalmente en pinturas y recubrimientos. Este óxido se produce mediante dos procesos, el primero es la ruta del sulfato y el segundo la del cloruro. El 60 % de la producción

mundial de TiO_2 es través de la ruta del cloruro, la cual implica el uso de coque de petróleo calcinado y una cantidad de coque metalúrgico no reportada.

Fabricación electrodos de grafito y carbono: el coque de petróleo es la mayor fuente disponible de carbono producido sintéticamente que puede ser grafitizado (transformación de carbono amorfo a grafito), por lo que es uno de los componentes más importantes en la fabricación de productos de carbono y grafito, junto con el carbón de antracita. Aunque el uso de coque de petróleo en la fabricación de electrodos de carbón y grafitos es la mayor aplicación en el sector de productos de carbono, también se utiliza el coque para hacer una variedad de artículos tales como cepillos industriales y cepillos automotrices, entre otros. Los electrodos de carbono y grafito se utilizan principalmente en las industrias del acero y el aluminio. En este sentido, se requiere que el coque de petróleo verde (tal como se obtiene de los procesos de coquización) y luego de calcinado, tenga ciertas especificaciones relacionadas con: humedad, densidad másica, densidad aparente, densidad real, resistividad eléctrica, reactividad en aire a 600 °C y a 525 °C, reactividad en CO_2, estabilidad de grano, factor de pulverización, contenido de hidrógeno, cenizas, volátiles, azufre y metales [7].

USOS ALTERNATIVOS O EMERGENTES DEL COQUE DE PETRÓLEO

En la literatura revisada no se encontraron reportes de conversión de coque de petróleo relacionados al desarrollo de procesos equivalentes a los convencionales. En otras palabras, aquellos que en un futuro sean competencia de la gasificación y combustión.

Las principales áreas de estudio para la aplicación de coque de petróleo son las siguientes:

1. Síntesis de materiales carbonosos a partir de coque de petróleo y sus aplicaciones en el área de los adsorbentes, tales como: (i) Neutralizadores de ácidos en aguas residuales; (ii) Eliminación de metales pesados: Cu^{2+}, Cr^{4+}, Pb^{2+}; (iii) Captura de vapores de mercurio; (iv) Remoción de hidrocarburos aromáticos; (v) Eliminación de SO_2 en gases de combustión; (vi) Adsorción de fenoles en aguas y (vii) Adsorbentes de gas natural.

2. Potenciales aplicaciones de las cenizas del coque de petróleo, por ejemplo, como materia prima para la recuperación de metales o aditivos metalúrgicos.

3. Reductor para la síntesis de carburos de boro, carburo de silicio y hexaboruro de calcio.

4. Aplicaciones en el área de la construcción y pavimentación de suelos.

El mayor número de las publicaciones se relacionan con la preparación de materiales adsorbentes y con aplicaciones en la remoción de contaminantes tanto en soluciones acuosas como en corrientes de gases. En general, estos materiales se preparan a partir de la activación química del coque de petróleo empleando KOH [8-12], HNO_3 y H_3PO_4 [13]. Otro tipo de activación reportada, es la aplicación de una pirólisis al coque de petróleo seguida por una activación con SO_2. Otros agentes de activación de coque de petróleo empleados son: CO_2, vapor de agua y $ZnCl_2$ [13].

No sólo se tiene el interés en remover contaminantes que poseen severas limitaciones ambientales en aguas y gases, sino también, en la búsqueda de posibilidades de almacenamiento de gases tales como metano (CH_4). Por ello, una de las referencias muestra la preparación de adsorbentes de gas natural mediante la activación química de coque de petróleo de alto y bajo contenido de azufre, empleando KOH. El adsorbente preparado con coque de petróleo de bajo contenido de azufre tiene una capacidad de adsorción mayor que el preparado con coque de petróleo de alto contenido de azufre. Sin embargo, el preparado con el coque de alto azufre muestra un mejor desempeño en la etapa de desorción reversible del metano. Se considera que el coque de petróleo de alto contenido de azufre, es un buen precursor económico para la preparación de este tipo de adsorbentes [14]. Un grupo canadiense de la empresa *Syncrude Canada LTD* reivindica el uso de coque fluido, sin tratamientos adicionales al efecto térmico del proceso de coquización fluida, como un adsorbente para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. En la misma patente, se reivindica el uso del coque retardado, pero éste debe ser previamente pulverizado y tratado [15].

Otro grupo de información se relaciona con la preparación de adsorbentes empleando las cenizas de coque de petróleo. Como ejemplo se tiene el estudio de la preparación y caracterización de un potencial adsorbente catalítico empleado en la reducción de NO_x. Para ello se prepararon adsorbentes mediante pirólisis a 700 °C en atmósfera de N_2 de un carbón al cual luego se le impregnó vanadio a partir de compuestos y cenizas de coque de petróleo (2-12 %) en suspensiones acuosas. Se determinó que el carbón y la cenizas de coque de petróleo son futuros precursores para producir adsorbentes de NO_x a bajo costo. Adicionalmente, los adsorbentes preparados e impregnados con cenizas de coque enriquecidas con vanadio mostraron una tendencia similar, en comparación con los adsorbentes impregnados directamente con compuestos de vanadio [16]. Otra publicación muestra la preparación de briquetas de carbón sometidas a una pirólisis a 800 °C en atmósfera de N_2 y CO_2, con una oxidación en HNO_3 e impregnación llevada a cabo a partir de compuestos de vanadio y cenizas de coque de petróleo en agua. El adsorbente final se emplea en la reducción de NO, mostrando una considerable actividad, alcanzando valores entre 40 y 80 %. Aunque los valores de conversión de NO para las muestras preparadas con ceniza de petróleo son ligeramente bajos, es una opción para la preparación de este tipo de adsorbentes [17, 18].

El empleo de cenizas de coque de petróleo para la neutralización de aguas servidas en la remoción de metales pesados, ha sido propuesto con la finalidad de reemplazar el uso extendido de materiales alcalinos. Se determinó que el uso de las cenizas muestra una eficiente remoción para el Cu^{2+} y Pb^{2+}; así como una posible reducción del Cr^{4+} [4]. Adicionalmente, se desarrolló y caracterizó un adsorbente no convencional preparado a partir de la mezcla de cenizas de coque de petróleo con un desecho orgánico, posteriormente este adsorbente se empleó en la remoción de metales pesados Cu^{2+} y Pb^{2+} [19]. Se han encontrado reportes relacionados con la caracterización, especialmente la determinación de V y Ni, de las cenizas volantes provenientes de la combustión de una mezcla carbón-coque de petróleo (70-30 %) [20]. En otro reporte, se documenta el uso del residuo "slag" proveniente de la gasificación de un carbón, como catalizador en la gasificación de un coque de petróleo [21].

Otra aplicación innovadora, ha sido desarrollada empleando cenizas de coque como estabilizador de suelos arenosos y materiales de pavimento. Los resultados de laboratorio indican que el empleo de la ceniza de coque de petróleo añade valor tanto en el pavimento, como en las construcciones de vías [22]. En este sentido, otros autores hacen referencia a la preparación de mezclas de asfalto modificado con polvo de coque. Para ello, se prepararon seis muestras de asfalto mezclado con coque a 12, 18 y 24 % de coque calcinado y 18 y 24 % de coque verde. Los resultados indican que el coque actúa como agente de reforzamiento y aglutinamiento de asfalto y cemento, cuya viscosidad y estabilidad tienden a aumentar como resultado de la adición de polvo de coque (calcinado o verde), ocurriendo una ligera mejora en la retención de la capa de asfalto cuando se utiliza el polvo de coque. Finalmente, este estudio demostró que todas las mezclas preparadas cumplen con los requerimientos mínimos de calidad [23]. Así mismo, se han investigado las propiedades de cementación de las cenizas de coque de petróleo y se encontró que los finos y la composición química de las cenizas afectan a la fuerza de cementación, en particular el contenido de CaO y SO_3 [24].

De acuerdo a los datos del 2005, el uso de las cenizas de petróleo era cerca del 48 % en Europa, siendo el cemento y el concreto las principales áreas de aplicación con un 27 % . En este sentido, grandes cantidades de ceniza se habían utilizado en aplicaciones geotécnicas, tales como: relleno de asfalto, base de pavimento, ingeniería de relleno, relleno estructural y modificación del suelo. Un aspecto importante, ha sido la necesidad de establecer otras aplicaciones, ya que en la actualidad muchas investigaciones están focalizadas en la preparación de zeolitas, preparación de adsorbentes de bajo costo, materiales de relleno, neutralización de residuos mineros, extracción de metales valiosos, entre otros [25]. Una aplicación importante ha sido en el desarrollo de catalizadores de Ni-Mo soportados sobre carbón activado, producido a partir de coque de petróleo, para reacciones de hidrotratamiento de HVGO [26]; así como un reporte relacionado con la preparación de soporte catalítico derivado del coque, empleando Ni como fase activa en la hidrogenación de tolueno [27]. Adicionalmente, la preparación de materiales a partir de coque de petróleo con diferentes conductividades ha sido evaluada [28]. Por otra parte, además de la activación con KOH para la generación de carbones activados, se ha encontrado el interés de adicionar grupos funcionales (-OH, -COOH y $-SO_3H$), a los coques activados [29].

Una aplicación interesante ha sido la síntesis del carburo de boro el cual tiene varios usos debido a su extrema dureza y baja densidad [30]. En otra investigación se reporta la síntesis del carburo de boro, a partir de ácido bórico (fuente de boro) y carbón activo o coque de petróleo (agente reductor) [31]. Otro material sintetizado es el hexaboruro de calcio a partir de colemanita y coque de petróleo, mediante un método carbotérmico [32].

Un nuevo material basado en la aglomeración de coque de petróleo con cemento ha sido desarrollado para ser aplicado en la construcción de pantallas antirruido. Los resultados finales muestran que la mezcla se comporta como un material adsorbente acústico; y la adsorción del ruido es una consecuencia directa de la porosidad que el coque de petróleo introduce en la matriz, siendo la granulometría adecuada para el coque entre 2 y 5 mm [33].

En el área de electroquímica se presentan resultados referentes a la modificación de la superficie de coque de petróleo y sus propiedades electroquímicas como ánodos de baterías de litio secundarias. En ese estudio la superficie del coque de petróleo se sometió a tratamientos térmicos entre 1860 y 2800 °C, y posteriormente tratada con F_2, ClF_3 y NF_3. Por otro lado, en otra investigación se reporta el uso del coque de petróleo como ánodo para baterías de litio, debido a su bajo costo de producción. Para ello se empleó la oxidación química con H_2O_2, como un procedimiento barato para mejorar su utilidad electroquímica. Sin embargo, se determinó que los factores como la composición, morfología y la historia térmica pueden influenciar en la oxidación de los materiales precursores de los electrodos [34].

En la Fig. 3 se muestran esquemáticamente los aspectos más resaltantes sobre las aplicaciones convencionales y emergentes reportadas sobre utilización de coque de petróleo; siendo estas últimas, oportunidades de investigación muy importantes y con implicaciones potenciales en el sector productivo nacional.

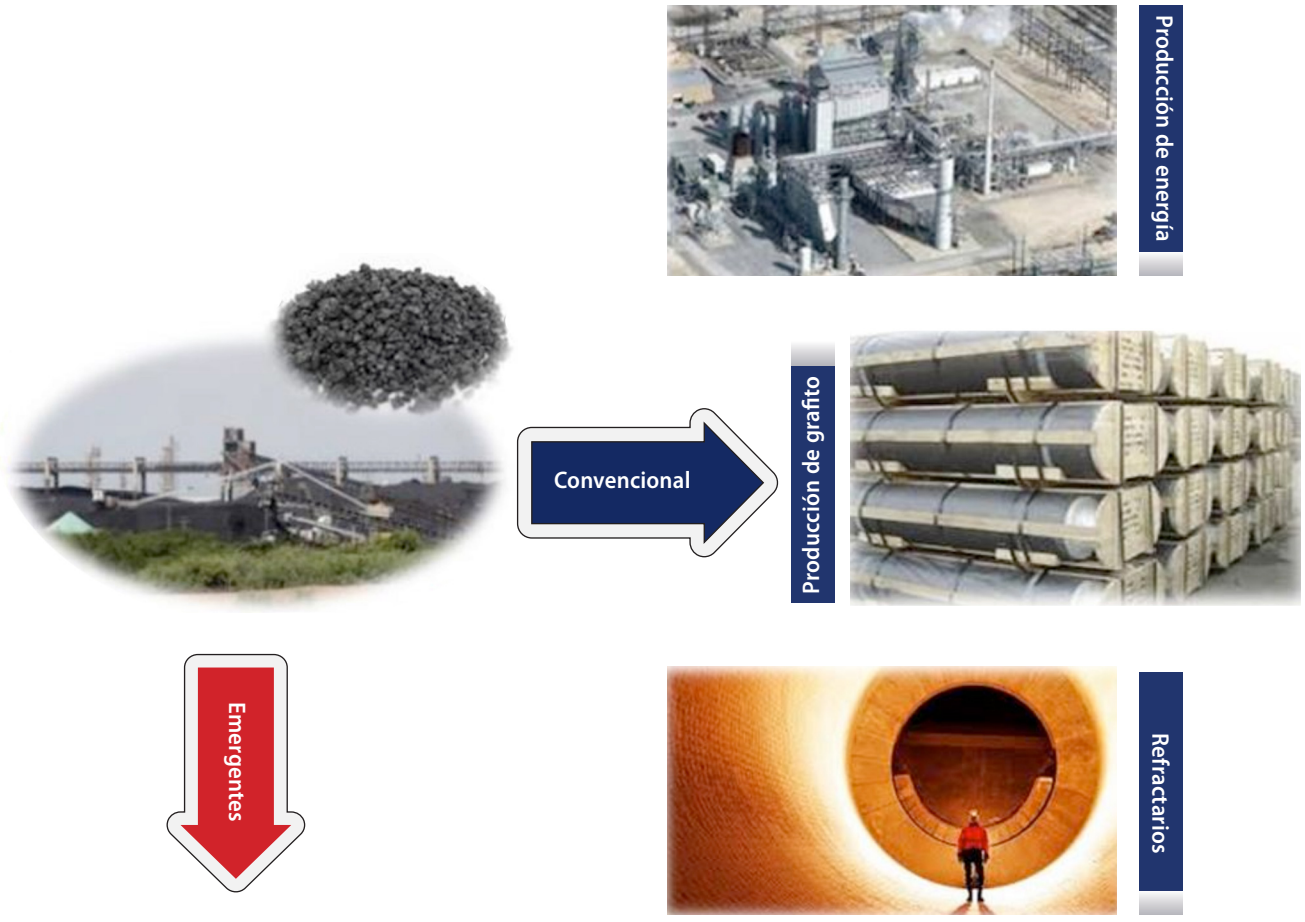


Fig. 3. Usos convencionales y emergentes del coque de petróleo

AGREGACIÓN DE VALOR A TRAVÉS DE LA INVESTIGACIÓN BÁSICA ORIENTADA

El estado del arte en el área permite orientar las actividades de investigación básica en PDVSA Intevep, las cuales se dirigen a identificar, proponer y validar conceptos no convencionales, diferentes a la conversión de coque vía gasificación y combustión, así como la producción de coque metalúrgico y calcinado.

Sustentado en la Ley Plan de La Patria y el Plan Siembra Petrolera; PDVSA Intevep emprende actividades de investigación estratégica en su primera fase (Fase I 2011-2013), cuyos objetivos específicos se orientaban a: (i) Definir líneas estratégicas de investigación en coque de petróleo; (ii) Proponer estructuras modelo del coque de petróleo y su correlación con reactividad; (iii) Desarrollar procesos de conversión y producción de coques activados o modificados y (iv) Proponer opciones que complementen al uso de coque de petróleo en la generación de energía eléctrica-térmica y coques calcinados.

La formalización de las actividades de investigación en PDVSA Intevep ha promovido la articulación de esfuerzos a nivel país con instituciones y universidades, con el objetivo de coadyuvar en la creación de masa crítica necesaria para enfrentar los retos asociados al aprovechamiento de coque de petróleo, área estratégica de interés nacional. Por lo mencionado previamente se desarrollan proyectos conjuntos de cooperación con el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) "Caracterización química y estructural de coques de petróleo verde y funcionalizados" y el Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ) "Prefactibilidad técnico-económica para producir carbón activado a partir de coque de petróleo venezolano"; además de numerosos trabajos de investigación, elaborados como trabajos especiales de grado en diferentes universidades venezolanas (Universidad de Carabobo, Universidad Central de Venezuela, Universidad Simón Bolívar y Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Bolivariana).

En su primera fase, las actividades de investigación estratégica han permitido alcanzar un grado de conocimiento profundo relacionado a las características y propiedades del coque de petróleo, así como la forma en que estas propiedades pueden influenciar los procesos y aplicaciones de este producto obtenido de la refinación y mejoramiento de crudos. La orientación de los esfuerzos ha sido dirigida a impactar con innovaciones en las siguientes áreas: (i) Procesamiento de coque de petróleo, a través de la gasificación catalítica, para la producción de energía eléctrica e hidrógeno; (ii) Materiales de carbono, derivados de coque de petróleo, de interés en operaciones petroleras y en la economía productiva nacional (por ejemplo adsorbentes de corrientes líquidas y gaseosas, grafito, entre otras) y (iii) Coque "premium" de alto valor con modificaciones en el índice de molturabilidad y contenido de azufre.

La segunda fase del proyecto (Fase II 2014-2016) tiene como objetivo explorar y desarrollar, a escala laboratorio-banco, esquemas alternativos de refinamiento y valorización del coque de petróleo, alineados a: (i) Producción de energía e hidrógeno a través de la gasificación catalítica; (ii) Preparación de materiales derivados de mayor valor (adsorbentes, soportes catalíticos, catalizadores, resinas de intercambio iónico, emulsionantes, etc.) y (iii) Preparación de coques "premium", a través de procesos de modificación del contenido de azufre e índice de molturabilidad; para contribuir en la reducción de volúmenes de coque de petróleo generados por el tratamiento de crudos pesados de la FPOHC y que no serán industrializados por las vías convencionales (gasificación, combustión y calcinación). Lo anterior se logrará con la consecución de los siguientes objetivos específicos: (i) Concretar al menos dos de los esquemas de refinamiento y valorización del coque de petróleo propuestos en la primera fase, mediante la validación de aspectos técnicos fundamentales específicos y con impacto en la reducción de volumen de coque de petróleo acumulado o producido en la FPOHC, para garantizar su desarrollo en mayores escalas a partir del 2016; (ii) Definir esquemas de integración al negocio de mejoramiento y refinación, así como nivel país, estableciendo potenciales indicadores de beneficio de al menos dos de los esquemas de refinamiento y valorización del coque de petróleo propuestos en la primera fase, y con impacto en la reducción de volumen de coque de petróleo acumulado o producido en la FPOHC, para así cuantificar tempranamente el impacto de los productos que permitan llevar a otra escala los conceptos a partir del 2016 y (iii) Explorar y desarrollar al menos dos ideas innovadoras de esquemas de refinamiento y valorización del coque de petróleo que sustenten la generación continua de conceptos, con impacto en la reducción del volumen de coque de petróleo acumulado o producido en la FPOHC, y que garanticen la permanencia en el tiempo de las actividades de investigación con visión estratégica a partir del 2016.

En la actualidad PDVSA Intevep cuenta, con un nivel sin precedentes, de conocimiento que soporta el entendimiento de propiedades y características del coque de petróleo, así como el desarrollo de aplicaciones novedosas, lo cual permitirá capitalizar los esfuerzos a través de alianzas estratégicas con instituciones y universidades nacionales e internacionales. Esto permitirá impulsar la visión emergente y estratégica sobre la utilización de coque de petróleo obtenido del mejoramiento y refinación de crudos extrapesados de la FPOHC. Es importante que la industria petrolera nacional refuerce el hecho de considerar al coque de petróleo como un producto de alto valor, debido a las diversas opciones de aprovechamiento existentes y las que están por desarrollarse; un posible cambio de paradigma que podría impactar lo más refractario de la filosofía de operaciones de un mejorador y refinería, donde el coque de petróleo es sin duda una consecuencia o coloquialmente un "mal necesario". La Fig. 4 resume esquemáticamente los principales aspectos de la visión impulsada, la cual además, de impactar al sector petróleo, tiene implicaciones en las áreas conexas del sector productivo nacional.

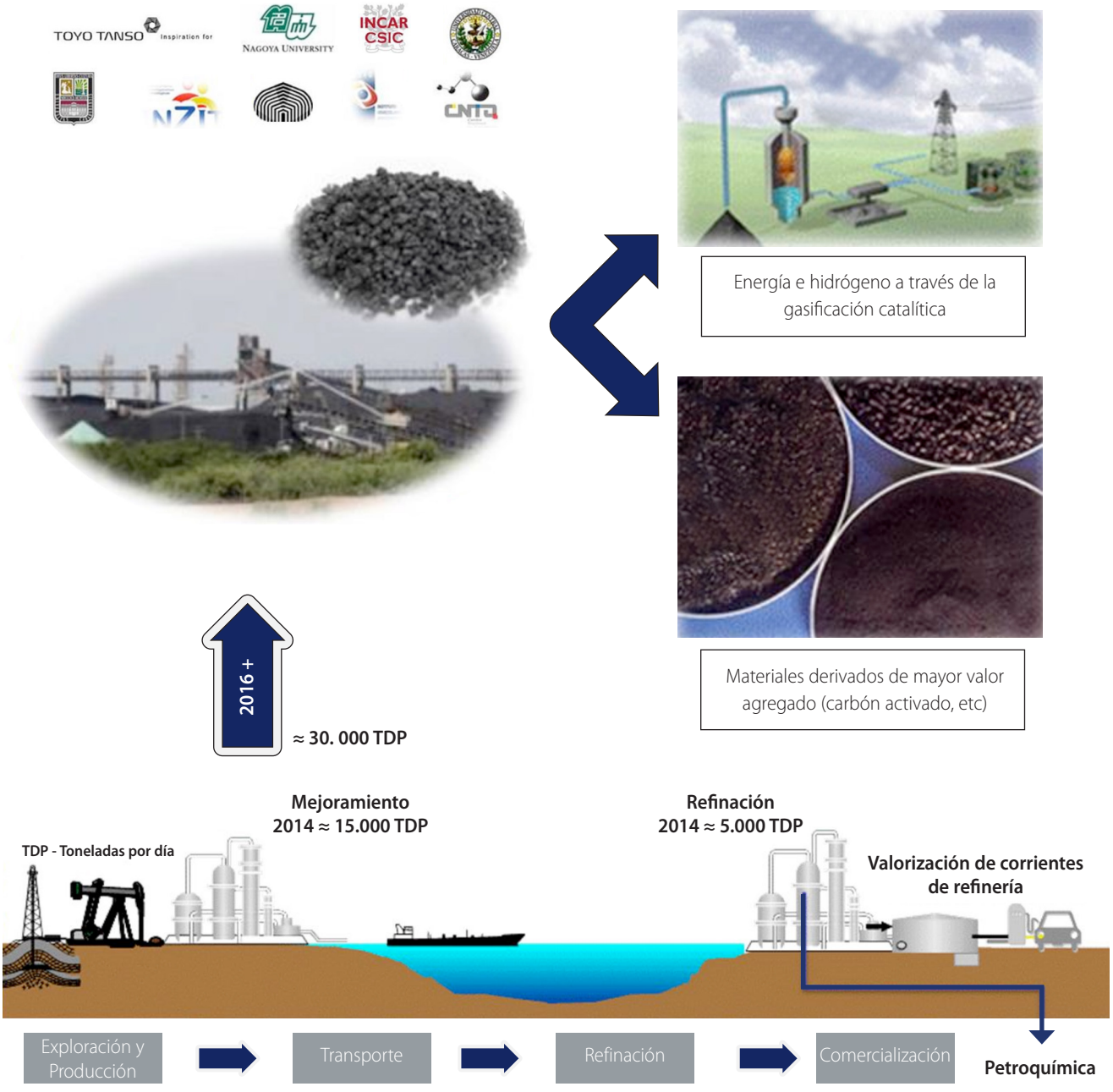


Fig. 4. Aspectos generales sobre la visión emergente y estratégica sobre la utilización de coque de petróleo retardado

REFERENCIAS

[1] Valera M. y col. Usos alternativos del coque de petróleo. XXXIII Convención Panamericana de Ingenierías, 2012, Abril 9-13; La Habana, Cuba.

[2] The Economics of petroleum Coke, ISBN 978 0 86214 515 5. 5th Ed.: 245, 2007.

[3] Gross, R. y col. Progress in renewable energy. Environment International, Vol. 29: (1)105-122, 2003.

[4] González A. y col. Study of a Chilean petroleum coke fluidized bed combustion fly ash and its potential application in copper, lead and hexavalent chromium removal. Fuel, Vol. 89: (10), 3012-3021. 2010.

[5] Twomey, C. y col. The identity of the sulfur-containing phases present in cement clinker manufactured using a high sulfur petroleum coke fuel. J Chem Technol Biotechnol, Vol.79: (5), 486–490. 2010.

[6] Jihui, C.; Xiaofeng, L. Progress of petroleum coke combusting in circulating fluidized bed boilers-A review and future perspectives. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 49, (3) 203-216. 2007.

[7] Valera, M. y col. Inteligencia tecnológica en usos alternativos del coque de petróleo. Oportunidades de investigación. Los Teques, Venezuela, PDVSA Intevep: Inteligencia tecnológica SIT-0434, 2011.

[8] Mignggiang, Y. y col. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 181, 1115–1120. 2010.

[9] Kubota y col. Pore structure and water adsorptivity of petroleum coke-derived activated carbon for adsorption heat pump-Influence of hydrogen content of coke. Applied Thermal Engineering, Vol. 31, (8-9):1495-1498, 2011.

[10] Kawano, T. y col. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. Applied Thermal Engineering, Vol. 28, (8-9): 865-871, 2008.

[11] Stavropoulos, G.G. Precursor materials suitability for super activated carbons production. Fuel Processing Technology, Vol. 86, (11):165-1173, 2005.

[12] Wu, M. y col. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. Fuel, Vol. 84, (14-15): 1992-1997, 2005.

[13] Yan, Z. y col. Activated Semi-coke in SO2 Removal from Flue Gas: Selection of Activation Methodology and Desulfurization Mechanism Study Energy Fuels, 27 (6): 3080–3089, 2013.

[14] ZHANG, H., CHEN, J. AND GUO, S. Preparation of natural gas adsorbents from high-sulfur petroleum coke. Fuel, 2008, vol. 87, No. 3, p. 304-311.

[15] Zubot, M. y col. Method of treating water using petroleum coke. U.S. patent 7,638,057,B2. 2009.

[16] Vassilev, S.V. y col. Low cost catalytic sorbents for NOx reduction. Preparation and characterization of coal char impregnated with model vanadium components and petroleum coke ash. Fuel, Vol. 81, (10): 281-1296, 2002.

[17]] Lazaro, M.J. y col. Low-cost carbon-based briquettes for the reduction of no emissions from medium-small stationary sources. Catalysis Today, Vol. 119, (1-4): 75-180, 2007.

[18] Galvez, M.E. y col. Novel activated carbon-based catalyst for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide. Catalysis Today, Vol. 102-103, 142-147, 2005.

[19] Gonzalez, A. y col. Development of a non-conventional sorbent from fly ash and its potential use in acid wastewater neutralization and heavy metal removal. Chemical Engineering Journal, Vol. 166, (3): 896-905, 2011.

[20] Silva, L. y coll. Vanadium and Nickel Speciation in Pulverized Coal and Petroleum Coke Co-combustion. Energy Fuels, Vol. 27, (3):194–1203, 2013.

[21] Ya-Min, P. y col. Physicochemical Properties of Coal Gasification Slag and Its Catalytic Effect on Gasification Reactivity of Petroleum Coke. Journal of East China University of Science and Technology, Vol.38, (1):12-16, (52) ISSN: 1006-3080, 2011.

[22] Jackson, N.M. y col. Beneficial use of CFB ash in pavement construction applications. Fuel, Vol. 88, (7):1210-1215, 2009.

[23] Ranzi, T. y col. Evaluation of coke dust-modified asphalt using superpave. Journal of materials in civil engineering, Vol. 10, (3):174-179, 1998.

[24] Guanghong, S. y col. Utilization of fly ash coming from a CFBC boiler co-firing coal and petroleum coke in Portland cement. Fuel, Vol. 86, 2625–2631, 2007.

[25] González, A.; Navia, R.; Moreno, N. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. Waste Management & Research, Vol. 27, (10): 976-987, 2009.

[26] Yu, S. y col. Preparation and evaluation of hydrotreating catalysts based on activated carbon derived from oil sand petroleum coke. Applied Catalysis A: General, Vol. 441-442: 99-107, Oct 2012

[27] Choi, J. y col. Ni catalysts supported on activated carbon from petcoke and their activity for toluene hydrogenation. Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 90 (3): 631-636, June 2012.

[28] Samarov, A.V. y col. Properties of nanoporous carbon material with one-dimensional conductivity. Solid Fuel Chemistry, Vol.46, (5):297-304, 2012.

[29] Zeng, D. y col. Acid properties of solid acid from petroleum coke by chemical activation and sulfonation. Catalysis Communications, Vol. 40 , 5-8, 2013.

[30] Alizadeh, A. y col. Production of boron carbide powder by carbothermic reduction from boron oxide and petroleum coke or carbon active. Advances in Applied Ceramics, Vol. 105, Compendex: 291-296, 2006.

[31] Alizadeh, A. y col. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, Chimica,: 3227-3234, 2004.

[32] Yildiz, O. y col. Phase transformation of transient B4C to CaB6 during production of CaB6 from colemanite. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 25 (14):3375-3381, 2005.

[33] Frias, M. y col. Development of blended cement mortars with acoustic properties using petroleum coke. Construction and Building Materials, Vol. 25, Compendex:1086-1092, 2011.

[34] Concheso, A. y col. Electrochemical improvement of low-temperature petroleum cokes by chemical oxidation with H2O2 for their use as anodes in lithium ion batteries. Electrochemical Acta, Vol. 52 (3):1281-1289, 2006.

EVALUACIÓN ECOTOXICOLÓGICA DE COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO

José Vicente García
PDVSA Intevep

Vanessa Hernández
PDVSA Intevep

Carlos Pereira
PDVSA Intevep

Carolina Peña
PDVSA Intevep

RESUMEN

Se evaluaron los efectos tóxicos de coque retardado venezolano sobre organismos representativos de ecosistemas marinos, dulceacuícolas y terrestres: *Skeletonema costatum* (microalga marina), *Litopenaeus vannamei* (camarón marino), *Scenedesmus dimorphus* (microalga de agua dulce), *Poecilia reticulata* (pez de agua dulce), *Medicago sativa* (semillas de alfalfa) y *Eisenia foetida* (lombriz de tierra). Los bioensayos se realizaron según los estándares internacionales disponibles para cada especie, usando muestras compuestas o simples de coque retardado venezolano, producido por el mejoramiento de crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez". Se obtienen valores de CE_{50} y CL_{50} para las microalgas, semillas de alfalfa y peces superiores a 1.000 mg/L. Para los camarones y las lombrices de tierra las CL_{50} son mayores a 30.000 mg/L y 71 % respectivamente, lo que indica que las muestras de coque de petróleo no presentan toxicidad potencial bajo las condiciones evaluadas. Con base a lo antes dicho, es bajo o despreciable el riesgo ambiental, para los ecosistemas que pudieran ser expuestos a coque retardado.

ECOTOXICOLOGICAL ASSESSMENT OF VENEZUELAN PETROLEUM COKE

ABSTRACT

Toxic effects of venezuelan delayed coke were evaluated by using representative organisms from terrestrial, freshwater and marine ecosystems; for instance, *Skeletonema costatum* (marine micoralgae), *Litopenaeus vannamei* (shrimp), *Scenedesmus dimorphus* (freshwater microalgae), *Poecilia reticulata* (freshwater minnow), *Medicago sativa* (alfalfa seeds) and *Eisenia foetida* (earthworms). Bioassays were conducted following available international standards for each species by using composed or single samples of venezuelan delayed coke produced by upgrading extra heavy oil from Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chavez". Values of EC_{50} and LC_{50} higher than 1,000 mg/L for microalgae, alfalfa seeds and fishes were obtained. For shrimps and earthworms, LC_{50} values were higher than 30,000 mg/L and 71% respectively, indicating absent of potential toxicity under evaluated conditions. Low environmental hazards for those ecosystems are envisaged, due to exposure venezuelan petcoke.

INDTRODUCTION

The Bolivarian Republic of Venezuela is an important oil producer with large reservoirs of heavy and extra heavy oils that need to be upgraded, resulting in products with different market values, among them petroleum coke.

Petroleum coke is primarily composed by carbon, with approximately 9-12 % of volatile matter, 0.1 to 0.3 % of ash and 2.5 to 5.5 % of sulfur. Additionally contains some metals such as iron, nickel, vanadium and others. Its chemical composition depends on the feedstock used in delayed coking process [1].

Petroleum coke is produced in large quantities, thus Venezuela is the second largest producer in the world. This product is mainly exported for its use in energy production, but recently, some initiatives propose alternative uses as row material in metallic alloys production, filtering materials and others [2].

Exploitation plans for the Faja Petrolífera de Orinoco "Hugo Chávez", and the world tendency to exploitation of non conventional heavy and extra heavy oil reservoirs with high sulfur content, allow predicting an increasing on petroleum coke production at world scale.

Since venezuelan delayed coke has high sulfur, heavy metals and volatile matter content; is

mandatory to determine its potential hazards on biota and ecosystems in areas nearby PDVSA facilities; therefore, handling, transport and disposal plans of petcoke can be designed. The aim of this work is to assess the potential toxicity, in laboratory conditions, of venezuelan delayed petroleum coke by using different representative species from marine, freshwater and terrestrial ecosystems.

PROCEDURES

Potential hazards of venezuelan delayed petroleum coke were evaluated taking into consideration two toxicity levels: acute level, employing *Poecilia reticulata, Eisenia foetida* and *Litopenaeus vannamei;* and chronic level by using *Scenedesmus dimorphus, Skeletonema costatum* and *Medicago sativa*. These species are representatives from marine, freshwater and terrestrial ecosystems.

Species selected for the assessment

Skeletonema costatum (Bacillariophyceae): it is widely used and recommended by international standards for environmental assessments of substances, products and wastes. This is due to its abundance, morphological plasticity, genetic diversity and physiological versatility. This marine diatom has the ability to change morphologically and physiologically with variations in environmental conditions [3, 4].

Scenedesmus dimorphus (Scenedesmaceae): colonial freshwater microalgae consisting of 2, 4 or 8 oblong cells, widely distributed in lakes, lagoons and rivers. These microalgae have been employed on toxicity tests to estimate chronic effects, safe and lethal concentrations, biodiesel production and in domestic and industrial wastewater treatment. Bioassays with *Scenedesmus* species are recommended by international organizations; such as the Organization for Economic Co-operation and Development and the International Organization, to estimate potential effects of substances [5, 6].

Medicago sativa (Magnoliophyta, Fabaceae): alfalfa seeds are frequently used to assess potential effects of substances on seedling emergence, root elongation and growth. Species of genera *Medicago* are widely distributed around the world and used as forage. They have a high nutritive value. These plants are employed as a representative model of possesses occurring in soils, since they have short life cycle [7, 8, 9].

Litopenaeus vannamei (Crustacea, Penaeidae): it is widely cultured in all farms of Venezuela. This is a sibling species of the autochthonous white shrimp *Litopenaeus schmitti*, has very similar responses in bioassays to predict potential hazards of substances in marine ecosystems. Shrimp species, belonging from family *Penaeidae*, are recommended to perform acute bioassays following standards [10, 11].

Eisenia foetida (Oligochaeta, Lumbricidae): bioassays using earthworms are useful tools when assessing hazard of substances on soil organisms [12, 13]. Particularly, species of *genus Eisenia* have been frequently employed in bioassays, since they have wide distribution, as well as measurable and reproducible responses. Thus, these organisms are excellent biosensors to estimate risk in terrestrial ecosystems [14].

Poecilia reticulata (Poecilidae): it is an abundant and widely distributed tropical minnow occurring in channels, rivers, lakes in South America. In Venezuela, guppies can be found in a variety of ecosystems [15]. The *genus Poecilia* includes species that have been used around the world to assess potential toxicity of substances, products or pollutants; resulting in a species very employed in toxicity studies [16, 17, 18].

Samples preparation

Venezuelan delayed petcoke samples, without any previous treatment, were grinded to obtain particle sizes between 120 and 1000 µm, and prepared following procedures established in EPA 823-B-01-002 [19], generating elutriates to be employed in bioassays with microalgae, shrimps, fishes and earthworms.

Each elutriate was obtained from delayed coke and dilution water mixture 1:10 v/v. Dilution water varied according to each species. For microalgae, fishes and earthworms, elutriates were filtered through 0.45 µm pore cellulose filters, allowing sample sterilization and particulate material elimination. In the case of alfalfa seeds, grinded petroleum coke samples were used without any pre-treatment.

Toxicity bioassays in laboratory conditions

Growth inhibition test with Scenedesmus dimorphus: the purpose is to determine potential effects of a substance on the growth of freshwater microalgae. Exponentially growing test populations are exposed to the test substance in batch cultures over a period of 72 ± 2 h. In spite of the relatively brief test duration, effects over several generations can be assessed. Experimental populations of *Scenedesmus dimorphus* were grown in cultures with EPA medium for freshwater microalgae [20], and exposed to elutriate concentrations of 0 (control), 0.1, 3, 10, 30 and 100 %, using three replicates, each with 10^4 cell/L as initial cell density. At the end of the test, cell density in each replicate is determined by using Neubauer chambers. From the average specific densities during exposure period, EC_{50} values can be estimated (Fig. 1).

Growth inhibition test with Skeletonema costatum: algal populations are cultured for several generations in a defined medium containing a range of concentrations of the test substance. It is prepared by mixing appropriate quantities of nutrient concentrate, sea water, stock solutions of the test substance, and an inoculum of exponentially growing algal cells. The test solutions are incubated for a period of 72 ± 2 h, during which the cell density in each is measured at intervals of at least every 24 ± 2 h. Inhibition is measured as a reduction in specific

growth rate, relative to control cultures grown under identical conditions. Tests were conducted using a medium recommended by the standard ISO: 10253 [4], prepared with natural sea water at an adjusted salinity of 35 ppt. Concentrations of 0 (control), 1, 3, 10, 30 and 100 % of elutriate with three replicates were used to expose an initial density of 10^4 cell/L. At the end of the test, cell density in each replicate is determined by using Neubauer chambers. From the average specific densities during exposure period, EC_{50} values can be estimated (Fig.1).

Acute toxicity tests with Eisenia foetida: the filter paper contact test involves exposing earthworms to test substances on moist filter paper, in order to identify potentially toxic chemicals to earthworms in soil. Worms should be adult (at least two months old, with clitellum) with an individual weight of 300 to 600 mg. Flat-bottomed glass vials approximately 8 cm in length and 3 cm in diameter with qualitative filter paper cut to a suitable size (so it does not overlap), were prepared to be impregnated with elutriate dilutions. For each treatment, ten replicates, each consisting of one worm per vial, are the minimum required. More than one worm in a vial should not be used because the death of one worm may have adverse effects on others in the same vial. In each test a range of treatment levels and ten control vials are used. Elutriate dilutions were: 0 (control) 12.5, 25, 50, 75 and 100 %. Vials were kept in dark and laboratory temperature for 120 hours. At the end of tests, dead and alive organisms are counted and mortality percent is used to estimate LC_{50} values [21, 22] (Fig.1).

Acute toxicity tests with Poecilia reticulata: alewives from 10 to 15 days old are exposed to each elutriate for a period of 96 hours. Mortalities are recorded at 24, 48, 72 and 96 hours, and the concentration at which 50 % of fish are dead (LC_{50}), are determined following methods described in the standard EPA 821R02-012:2002 [16-18, 20, 23]. Groups of 10 randomly selected fishes are exposed to six elutriate dilutions (Fig. 1).

Acute toxicity tests with Litopenaeus vannamei: the principle of this method is to expose shrimp PL-5 larvae to serial dilutions of elutriate under controlled laboratory conditions for a period of 96 hours. Mortalities are recorded at 24, 48, 72 and 96 hours and the concentration at which 50 % of larvae are dead (LC_{50}). Groups of 10 randomly selected larvae are exposed to six elutriate dilutions [10, 24] (Fig.1).

Seed germination/root elongation toxicity test with Medicago sativa: consist in the exposition of seeds under laboratory conditions to a range of concentrations of the sample in a period of 15 days, following procedures already described [7, 8, 25, 26]. Original petroleum coke samples were considered as higher concentrations. Doses of 100, 50, 25, 10 and 0 % (controls) were prepared with three replicates in Petri dishes containing 60 g of each petroleum coke-soil mixture (Fig. 2). All dishes were rehydrated with 10 ml distilled water (20% field capacity). At the end of bioassays, germination index (GI) and the effect concentration (EC_{50}) were calculated.

Germination index was calculated according to established criteria for GI, used in soils phytotoxicity assessments [7, 8]; in which, there are three toxicity levels:

- GI= 80 %: absence of phytotoxic substances or low concentration (non-toxic)
- 50 %<GI < 80 %: moderate concentration of phytotoxic substances (moderate)
- GI= 50 % : high concentration of phytotoxic substances (severe)

Statistical analyses

Results form chronic tests with *Scenedesmus dimorphus*, *Skeletonema costatum* and *Medicago sativa* were used to compute concentrations in which an effect on the 50 per cent of the population is observed (EC_{50}), with the *Trimmed Spearman-Karber* (TSK) program [27]. Results from acute tests with *Litopenaeus vannamei*, *Poecilia reticulata* and *Eisenia foetida* were used to estimate the lethal concentration at which the 50 percent of the individuals die (LC_{50}), both with the *Trimmed Spearman-Karber* (TSK) program and the LC_{50} program [27, 28].

Toxicity criteria

Toxicity values obtained in tests with microalgae, fishes and shrimps, were compared with the toxicity rating scale from GESAMP [29]. A substance is considered as toxic when EC_{50} or LC_{50} values are lesser than 1,000 mg/L (Table 1). Although this scale has been established for marine ecosystems, it can be used to assess toxicity of substances in freshwater ecosystems. For terrestrial organisms; such as, alfalfa seeds and earthworms, a relative toxicity scale, in at which a substance is considered toxic when EC_{50} or LC_{50} values are lesser than 50%, was used (Table 2).

RESULTS AND DISCUSSION

Chronic tests performed with *Skeletonema costatum* and *Scedesmus dimorphus* resulted in EC_{50} values higher than 1.000 mg/L (Table 3); as a result, venezuelan delayed coke is not toxic, according the toxicity rating system proposed by GESAMP [29] (Table 1). In other words, total absence of effects on population specific growth rate of both microalgae.

Acute tests performed with *Poecilia reticulata* and *Litopenaeus vannamei* resulted in LC_{50} values higher than 1.000 mg/L (Table 3); as a result, Venezuelan delayed coke is not toxic according the toxicity rating system proposed by GESAMP (Table 1). In addition, the LC_{50} value obtained with *L. vannamei* is higher than the criteria value established in the Code of Federal Regulations of United States of America for evaluations of the suspended solid fractions (30,000 mg/L or 3 %), indicating absent of potential toxicity for marine bottom fauna [24].

Acute test with *Eisenia foetida* resulted in a LC_{50} value of 71 % for evaluated petroleum coke (10 mg/kg) (Table 4), indicating absent or a scarcely toxic effect on the individuals, when comparing with a relative rating scale. In this case, LC_{50} value is so high to predict potential toxicity, but it is possible that an effect could be occurring. Chronic tests using earthworms are required since toxicokinetic and toxicodynamic processes within earthworms are different due to of the fact that pollutants can be absorbed through the integument or via ingestion.

For alfalfa seeds, toxicity related to petroleum coke samples is no observed. EC_{50} value could not be estimated, since germination percentages upper than 80 % were obtained in all evaluated concentrations of petroleum cokes. Germination index resulted in values up to 80 % for treatments with high petcoke concentrations, indicating absence of phytotoxic substances (Fig. 3). A similar result has been found for sunflower seed germination and growth when using venezuelan petcoke samples [30].

Based on the results shown above, it is possible to predict, in the case of an accidental release of petroleum coke, a low environmental risk, since majority of test organisms are not affected. Another type of environmental impacts such as visual, aesthetic and social should be assessed.

Low potential toxicity of venezuelan delayed coke allows proposing efficient handling, transport and disposal programs, taking into actual consideration and alternative uses of venezuelan delayed coke.

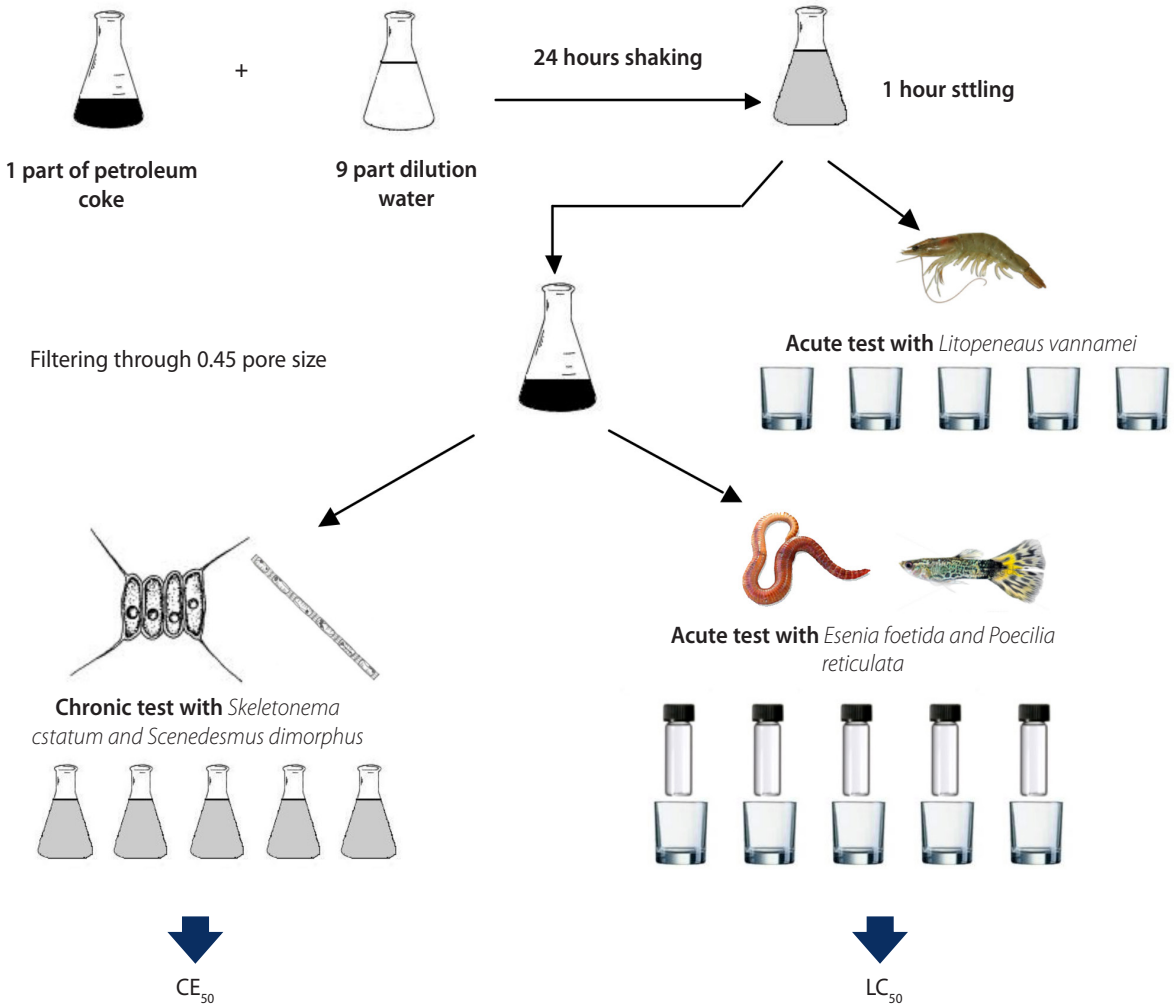


Fig. 1. Methods employed for acute/chronic test with Skeletonema

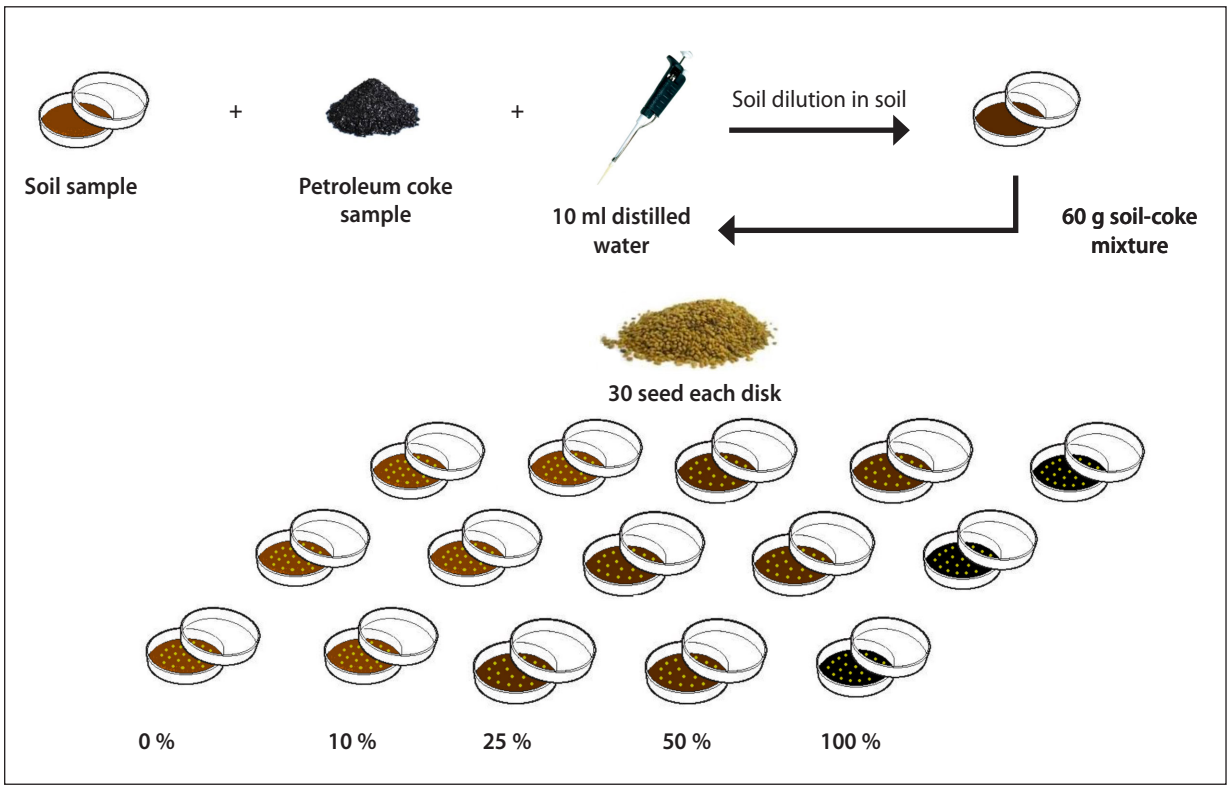


Fig. 2. Method employed for seed germination/root elongation toxicity tests with Medicago sativa in laboratory conditions

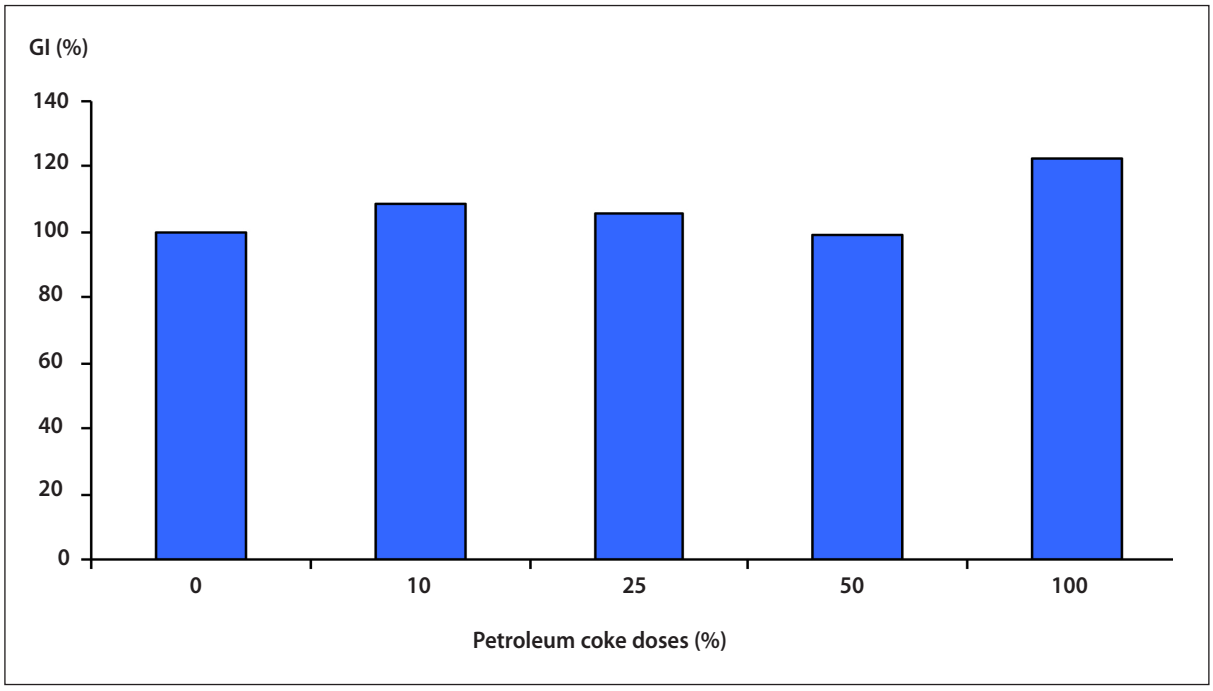


Fig. 3. Germination Index (GI) obtained from tests with alfalfa seed exposed to delayed coke

Table 1.Toxicity rating system according GESAMP [29]

Acute toxicity	
Rating	48 - 96 h LC_{50} or EC_{50} (mg/L)
(0) Non-toxic	> 1,000
(1) Practically non-toxic	> 100 - ≤ 1,000
(2) Slightly toxic	> 10 - ≤ 100
(3) Moderately toxic	> 1 - ≤ 10
(4) Highly toxic	> 0.1 - ≤ 1
(5) Very highly toxic	> 0.01 - ≤ 0.1
(6) Extremely toxic	< 0.001

Table 2. Relative rating scale used to compare toxicity values obtained for terrestrial species

Rating	LC_{50} or EC_{50} (%)
(1) Extremely toxic	< 20%
(2) Highly toxic	20 - 50%
(3) Slightly toxic	50 - 70%
(4) Non-toxic	70 - 100 %

Table 3. Acute and chronic toxicity values obtained for venezuelan delayed coke with marine and freshwater species

Species	CE_{50}/LC_{50} (mg/L)	Petcoke
Skeletonema costatum	> 100,000	Sample 1
Skeletonema costatum	> 100,000	Sample 2
Scenedesmus dimorphus	89,630	Sample 3
Scenedesmus dimorphus	> 100,000	Sample 1
Poecilia reticulata	69,680	Sample 3
Litopenaus vannamei	77,260	Sample 1

Table 4. Acute and chronic toxicity values obtained for venezuelan delayed coke with terrestrial specieswith marine and freshwater species

Species	CL_{50} (%)	Petcoke
Eisenia foetida	71	Sample 1
Medicago sativa	> 100	Sample 1
Medicago sativa	> 100	Sample 2

CONCLUSIONS

Assessed venezuelan delayed coke samples do not have toxic effects on *Scenedesmus dimorphus, Skeletonema costatum, Medicago sativa, Eisenia foetida, Poecilia reticulata* and *Litopenaeus vannamei*. It is possible to predict a low potential environmental risk in the case of an accidental release of petroleum coke, since majority of tests organisms are not affected.

REFERENCES

[1] American Petroleum Institute (API). (2008). Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. April 14, 2014, de Petroleum HPV Testing Group. Petroleum Coke CAD Sitio web: http://www.petroleumhpv.org/docs/pet_coke/petcoke_Petroleum_Coke_CAD_ Revised_08_22_2008.pdf.

[2] Valera, M. y Col. Usos alternativos del coque de petróleo. XXXIII Convención Panamericana de Ingenierias, 2012, Abril 9-13; La Habana, Cuba.

[3] Castelvi, J. Contribución a la biología de Skeletonema costatum (Grev.) Cleve*. En: Investigaciones Pesqueras. Vol. 35 (2): 365 – 520, 1971.

[4] International Organization for Standardization (ISO). Water Quality. Marine Algal Growth Inhibition Test with Skeletonema costatum and Phaeodactylum tricornotum. Standard No. 10253, 2006.

[5] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). Freshwater Alga and Cyanobacteria. Growth Inhibition Test 201. OECD Guideline for Testing of Chemicals. July, 2011.

[6] International Organization for Standardization (ISO). Water Quality. Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae. Standard No. 8692, 2004.

[7] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). Terrestrial Plant Test 208: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. OECD Guideline for Testing of Chemicals. September, 2003.

[8] Zamora, L.; García, J.V. Fitotoxicidad aguda de ripios impregnados con fluidos a base de aceite mineral en condiciones de laboratorio. Visión Tecnológica, 11 (2): 29-37, 2009.

[9] Zamora, L.; García, J. Mineral Oil-Based Drilling Cuttings Phytotoxicity Assessment Using Species of Temperate and Tropical Climate. Global Journal of Environmental Research, 7 (1): 01-07, 2013.

[10] American Society of Testing and Materials (ASTM). Standard guide for conducting acute toxicity tests on test materials with fishes, macroinvertebrates, and amphibians. Designation ASTM E: 729 – 96, 2007.

[11] Perkins, R.A. Selection of potential cold-water marine species for testing oil, dispersants, and chemically dispersed oil. Proceedings of the Twenty-Third Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, Environment Canada, Ottawa, Ontario; 2000.

[12] Norton, D. Earthworm bioassay protocol for soil toxicity screening Environmental Investigations and Laboratory Services Program. Washington State Department of Ecology USA. 96-327. 1996.

[13] Lukkari, T.; Haimi, J. Avoidance of Cu and Zn contaminated soil by three ecologically different earthworm species. In: Ecotoxicology and environmental safety. 62 (2): 35-41, 2005.

[14] Cortet, J.; Gomot de Vauflery, A.; Poinsot-Balaguer, N.; Gomot, L.: Texier, C.; Cluzeau, D. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. In: European Journal of Soil Biology. 35: 115 -134, 1999.

[15] Royero, R. Peces ornamentales de Venezuela. Cuadernos Lagoven. 1993.

[16] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). Fish, acute toxicity test 203. OECD Guideline for Testing of Chemicals. July, 1992.

[17] Gallo, D.; Merendino, A.; Keizer, L.; Vittozzi, L. Acute toxicity of two carbamates on the guppy (*Poecilia reticulta*) and zebrafish (Brachydanio rerio). The Science of Total Environment. -171: 131-136, 1995.

[18] Polat, H and coll. Investigate of acute toxicity of beta-cypermethrinopn on guppies *Poecilia reticulta*. Chemosphere, 49: 39-44, 2002.

[19] United States Environmental Protection Agency (EPA). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. Office of Science & Technology, EPA-823-B-01-002: 208. Washington DC, USA, 2001.

[20] United States Environmental Protection Agency (EPA). Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. EPA-821-R-02-013; 4th edition: 335. Pennsylvania, Washington D.C. USA, 2002.

[21] Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). Earthworm, acute toxicity tests. Guideline for testing of chemicals N° 207. Paris, France. April, 1984.

[22] United States Environmental Protection Agency (EPA). Earthworm subchronic toxicity test. Ecological Effects Test Guidelines. 712-C-96-167. OPPTS 850.6200; 11. Washington DC. USA, 1996.

[23] United States Environmental Protection Agency (EPA). Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.1075. Fish Acute Toxicity Test. Freshwater and Marine, EPA 712–C–96–118: 13, Washington DC. USA, April 1996.

[24] Federal Register. (2014). Electronic Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment Parts 435, Oil and Gas Extraction Point Source Category, Subpart A, Offshore Category. April 14, 2014, Sitio web: http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr435_main_02.tpl.

[25] American Society of Testing and Materials (ASTM). Standard guide for conducting terrestrial plant toxicity tests. E1963-93: 1481-1500. 1998.

[26] United States Environmental Protection Agency (EPA). Ecological Effects Test Guidelines, OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test, EPA 712–C–96–154. April, 1996.

[27] United States Environmental Protection Agency (EPA). Trimmer Spearman-Karber (TSK) program version 1.5. EPA, Ecological Monitoring Research Division, EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory: 22. Ohio, EUA. 1993.

[28] Stephan, C.; Meyer, F.; Hamelink, J. Methods for calculating and LC50. In: American Society for Testing and Materials (ASTM). Aquatic toxicology and hazard evaluation. ASTM STP 534. Philadelphia. USA, 1977.

[29] Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP). The revised GESAMP Hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships. Report 64: 39. London, UK, 2002.

[30] Rincón M. A. y col. (2011). Estudio preliminar sobre el uso de coque de petróleo como un agrocarbono. May 14, 2014, de 19th Congreso Venezolano sobre Ciencia de Suelos. Sitio web: http://www.sian.inia.gob.ve/repositorio/



VISIÓN TECNOLÓGICA

PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO

Albania Villarroel
PDVSA Intevep

RESUMEN

En Venezuela se producen 22000 toneladas por día (TD) de coque aproximadamente. Una de las rutas para valorizar el coque de petróleo, es su empleo como materia prima para la producción de metanol, lo cual tiene un impacto directo en la cadena de valor de petroquímicos e impulsa la transformación del modelo productivo nacional. En este trabajo se presenta un estudio de simulación de proceso para estimar la producción de metanol a partir de un gas de síntesis proveniente de la gasificación de 2500 TD de coque de petróleo, empleando como base las condiciones de un proceso comercial de producción de metanol a baja presión (LPM). Adicionalmente, se abordan aspectos cinéticos de la reacción principal de producción de metanol, que incluye el desarrollo de la ecuación de velocidad de reacción y el cálculo de las constantes cinéticas asociadas. Se determinó que a partir de 2500 TD de coque de petróleo se obtienen aproximadamente 5360 TD de gas de síntesis con una relación hidrógeno/carbono de 0,31; con el cual se pueden producir 2000 TD de metanol al 99 %.

METHANOL PRODUCTION FROM PETROLEUM COKE

ABSTRACT

Petcoke production in Venezuela is approximately 22,000 tones per day (TD). One way to take advantage of this compound is through the methanol synthesis, which also can contribute to the development of the petrochemical industry and boost national production. A study was conducted by means of a simulation to determine methanol production from synthesis gas produced by the gasification of 2,500 TD petroleum coke, based on methanol low pressure (LPM) process conditions. In addition, it was performed a kinetic study for the reaction of methanol production, which included the development of the reaction rate equation and calculation of the associated kinetic constants. It was determined that 5,360 TD of syngas, with a hydrogen to carbon ratio of 0.31, can be obtained from 2,500 TD of petroleum coke; therefore, 2,000 TD of methanol at 99 % can be produced.

INTRODUCCIÓN

El metanol es un alcohol de alto valor para la industria petroquímica. A partir de este compuesto se obtienen productos finales de alto valor, tales como: formaldehído, ácido acético y metil terbutil éter (MTBE); así como también, puede ser usado como aditivo de gasolinas para aumentar el octanaje.

El proceso más conocido para obtener metanol es a partir del gas de síntesis o syngas, generado por la reformación del gas natural. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado nuevos procesos que permiten obtener syngas a partir de materiales carbonosos [1]. Considerando que en Venezuela, el gas natural es altamente deseado para otros usos, como el gas doméstico, el uso de materias primas alternativas para la generación de químicos va ganando cada vez más espacio y podría permitir liberar la tasa de gas natural que actualmente se usa en el parque petroquímico nacional para producir metanol.

Actualmente, en Venezuela se produce alrededor de 22.000 toneladas día (TD) de coque de petróleo [2]. El coque de petróleo se vende y en algunos casos se almacena en las instalaciones de mejoramiento de crudo y refinerías de PDVSA. Con los desarrollos de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez", se espera que la producción de coque de petróleo aumente en aproximadamente 140 %. El proceso de gasificación de carbón y otros materiales carbonosos, como la biomasa, ha sido ampliamente estudiado y se han desarrollado diversas tecnologías;

no obstante, los desarrollos orientados a la utilización del coque de petróleo como alimentación son escasos. El gas de síntesis que se obtiene de la gasificación puede ser usado para la producción de metanol a través de tecnologías como las desarrolladas por *JM Synetix, Lurgi* o *Haldor Topsoe* [3].

El proceso LPM (del inglés *Low Pressure Methanol*) de *JM Synetix* (anteriormente ICI), es el más empleado a nivel mundial. Se introdujo en 1966 como un concepto innovador por el uso de bajas presiones, hecho que permitió un aumento significativo en la producción mundial de metanol. Este proceso puede dividirse en tres etapas: generación del syngas, síntesis de metanol y purificación del metanol crudo [4].

Uno de los principales problemas al integrar el proceso de gasificación con el tren de síntesis de metanol es la baja relación H/C (calculada según la formula $H_2/(CO+CO_2)$) en el syngas, ya que el gas efluente es pobre en hidrógeno y es necesario adecuarlo para obtener la composición requerida en el reactor. En este momento no se cuenta con una tecnología comercial instalada que permita procesar directamente una alimentación pobre en hidrógeno; ya que está en fase de estudio el proceso de producción de metanol en fase líquida (reactor tipo *slurry*), con el cual se podría integrar el gasificador a la planta de metanol sin reactores intermedios de adecuación del gas [2,5,6].

El presente trabajo muestra un estudio predictivo del rendimiento a metanol que se obtendría al procesar 2500 TD de coque de petróleo, empleando como referencia las condiciones del proceso LPM. Adicionalmente, se presenta una contribución relacionada a los aspectos cinéticos de la reacción principal para la producción de metanol, analizando datos teóricos, con el fin de obtener una ecuación cinética que describa el proceso.

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE METANOL

La vía ideal de producción de metanol es la oxidación directa de metano a través de una reacción de un solo paso:

$$CH_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_3OH \quad \Delta H = 30{,}34 \text{ Kcal/mol} \quad (1)$$

La tasa teórica de consumo, basada en el valor calorífico neto (LHV, por sus siglas en inglés) de metano por tonelada de metanol (MeOH) producida es 25,05 GJ/T MeOH; debido a que el LHV del metanol es 19,90 GJ/T MeOH; la eficiencia térmica teórica de la conversión directa de metano a metanol es alrededor de 80 %. Sin embargo, aún no se han desarrollado catalizadores comerciales para la reacción 1 [3].

La mayoría de las tecnologías de producción de metanol emplean un proceso que implica dos pasos: el primero es la generación de syngas a partir de gas natural o materiales carbonosos y el segundo es la transformación del syngas en metanol. Para el caso en el que se emplee coque de petróleo en lugar de metano, las reacciones involucradas podrían ser:

Paso 1:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H = -94{,}32 \text{ Kcal/mol} \quad (2)$$

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO \quad \Delta H = 40{,}78 \text{ Kcal/mol} \quad (3)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \quad \Delta H = 32{,}47 \text{ Kcal/mol} \quad (4)$$

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4 \quad \Delta H = -21{,}4 \text{ Kcal/mol} \quad (5)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -8{,}31 \text{ Kcal/mol} \quad (6)$$

Paso 2:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \quad \Delta H = -24{,}01 \text{ Kcal/mol} \quad (7)$$

$$CO_2 + 3H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H = -14{,}72 \text{ Kcal/mol} \quad (8)$$

Las reacciones de gasificación ocurren a temperaturas entre 1300 °C y 1600 °C para el caso de coque de petróleo (dependiendo de la tecnología) y presiones entre 35 y 55 barg [7]. Existen otros reactivos, como hidrocarburos de cadena corta y compuestos azufrados que forman parte del coque de petróleo y se transforman durante el proceso de gasificación; para simplificar, éstos no se consideraron dentro de las reacciones mostradas en el paso 1.

Las reacciones de síntesis de metanol ocurren a temperaturas entre 180 y 270 °C y presiones entre 80 y 100 bars. El rendimiento global hacia metanol (Metanol producido/óxidos de carbono alimentados al reactor) está por encima de 90 % [8,9].

Debido a la presencia de vapor en el gas de síntesis, y a la necesidad de prevenir la deposición de coque sobre el catalizador a partir de monóxido de carbono, durante la síntesis de metanol también ocurre la reacción de desplazamiento de agua (6) (WGS, por sus siglas en inglés).

El diagrama de bloques del proceso de producción de metanol a partir de coque de petróleo se muestra en la Fig. 1. En el primer bloque ocurre la transformación del coque de petróleo a gas de síntesis a través del proceso de gasificación. Este gas de salida contiene compuestos tipos H_2S y NH_3 que deben ser removidos y por eso son llevados a una segunda etapa de pretratamiento. En esta misma etapa ocurre la adecuación de la relación hidrógeno/carbono (H/C) del syngas a través de un reactor *shift*.

Una vez que el syngas tiene la relación H/C adecuada, entre 2 y 3, es llevado a la etapa de síntesis donde en presencia de un catalizador tipo Cu/Zn es transformado en metanol. Finalmente, en el último bloque ocurre la separación del metanol de los gases que no reaccionan y del agua que se forma durante el proceso.

La composición típica del syngas que sale de un gasificador alimentado con carbón se muestra en la Tabla 1. Los rendimientos que se obtendrían al alimentar coque de petróleo serían similares, ya que los metales contenidos en el coque quedarían depositados en las cenizas y el gas efluente no se vería afectado. Se observa que tiene cantidades considerables de compuestos azufrados, lo cual justifica la etapa de pretratamiento. Para los procesos de producción de metanol, en esta etapa generalmente se usa el proceso Rectisol, ya que usa al mismo metanol como solvente [10].

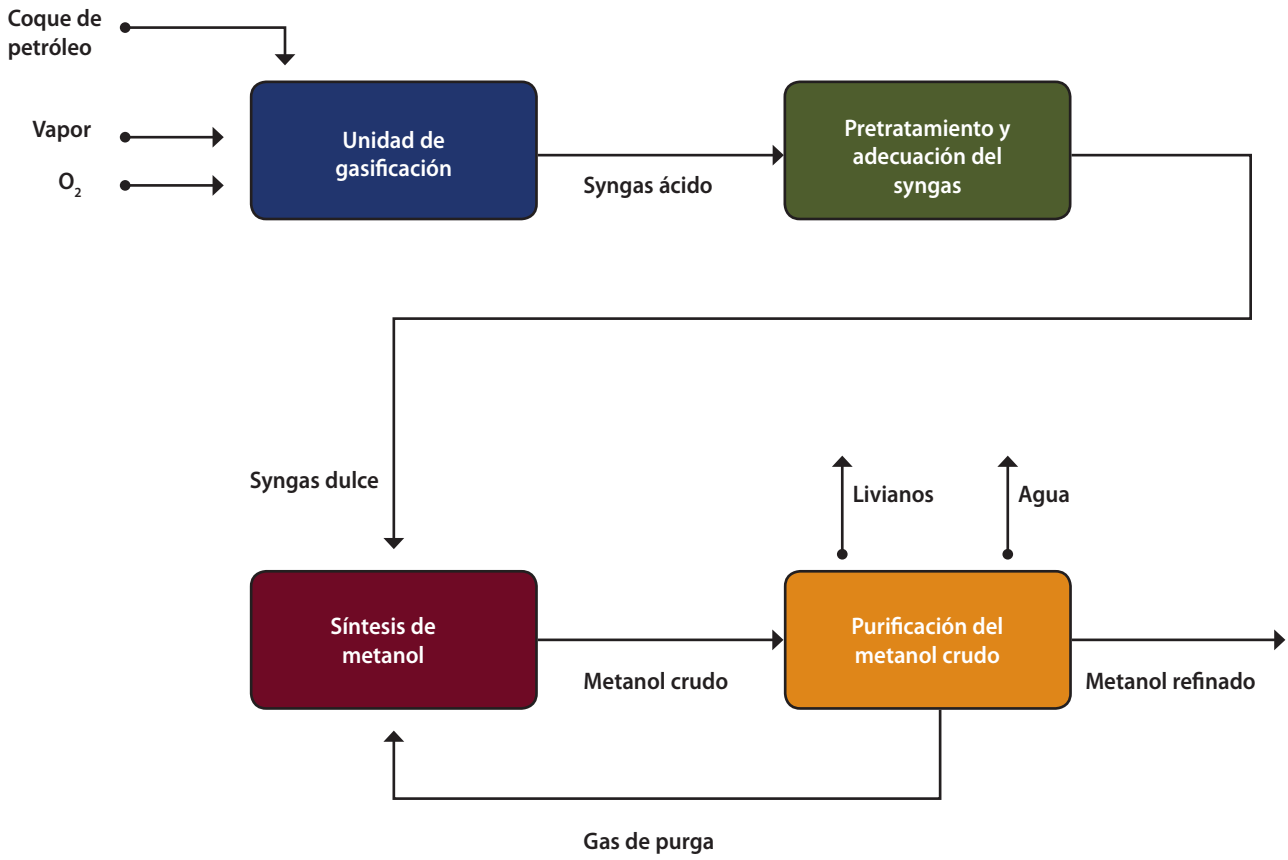


Fig. 1. Diagrama de bloque del proceso de producción de metanol a partir de coque de petróleo

Tabla 1. Composición típica del syngas producto de un gasificador de carbón [6]

Componente	Porcentaje molar
CO	54,91
CO_2	3,52
N_2	0,49
H_2	19,42
CH_4	13,58
H_2O	7,16
COS	0,07
H_2S	0,85

PREMISAS DE LA SIMULACIÓN

El diagrama de flujo de los procesos empleados para la simulación se basa en los existentes para los procesos convencionales de producción de metanol, el cual se muestra en la Fig. 2. La simulación se realizó partiendo de un syngas con la calidad reportada en la Tabla 1.

La herramienta de simulación empleada para este estudio fue Pro II 9,0. Tal como se mencionó anteriormente, la simulación se basó en los procesos comerciales Rectisol y LPM; el primero para la adecuación del gas de síntesis y el segundo para la síntesis de metanol.

El proceso LPM contempla un reactor de lecho fijo, donde el control de la temperatura se hace a partir de disparos de alimentación fresca (tipo *quench*). Se emplearon cinco reactores de conversión con interenfriadores para simular los lechos que generalmente tienen los reactores comerciales.

En vista de que se empleó un modelo convencional del reactor, se añadió un reactor "shift" (R-1001) para obtener la relación H/C deseada en este proceso, la cual debe oscilar entre 2,5 y 3 [3].

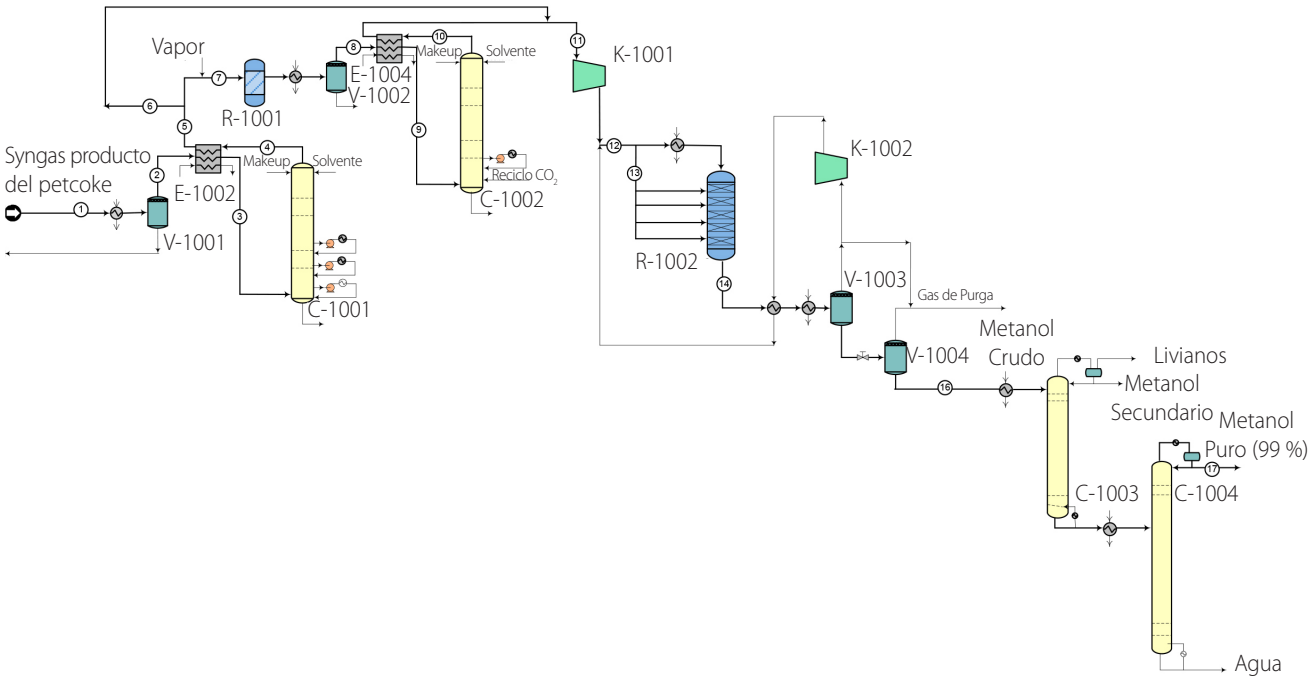


Fig. 2. Diagrama de flujo del proceso de producción de metanol a partir de syngas generado en la gasificación de coque de petróleo

El proceso Rectisol puede tener dos variantes: *post-shift* y *pre-shift*. El primero, requiere que tanto el adsorbente de H_2S (C-1001) como la columna de remoción de CO_2 (C-1002) manejen el total de gas alimentado a la planta, lo cual implicaría un mayor tamaño de los equipos y por ende, mayores costos de instalación y operación [10]. Con el proceso Rectisol *pre-shift* se podría disminuir la cantidad de gas alimentado al adsorbedor (C-1002), ya que no todo el gas desulfurado tendría que pasar por esta etapa. Una vez que el gas salga de la sección de remoción de H_2S, sólo se alimentaría al reactor *shift* la cantidad de gas requerida para adecuar la relación H/C.

Tomando en cuenta que no todo el gas de síntesis se convierte, y que el producto tiene altas cantidades de compuestos inertes como el nitrógeno, se colocó un reciclo al reactor y una purga para controlar las concentraciones de compuestos inertes dentro del sistema. Una vez purificado y adecuado, el syngas se lleva a un compresor donde se eleva la presión hasta la requerida en el reactor de síntesis (R-1002), 80 barg. Los productos de reacción se enfrian para condensar el metanol y los gases no convertidos recirculan al lazo de síntesis.

Para la sección de purificación, se modelaron columnas de destilación que permitan obtener metanol grado analítico (99,5 %). En una primera sección (C-1003) se separaron los compuestos livianos de la mezcla metanol-agua y en la segunda destilación, (C-1004) se separa el metanol del agua.

Para la selección del modelo termodinámico se utilizó un algoritmo desarrollado por IFP [11]. Tomando en consideración

las condiciones de operación, que el fluido de proceso es una mezcla gaseosa con hidrocarburos C_5 y una cantidad significativa de hidrógeno. Se seleccionó el modelo de *Soave-Redlich-Kwong* (SRK).

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN

En esta sección se presentan los balances de masa, balances de energía y las condiciones de operación de los principales equipos y corrientes del proceso. Todos estos valores se obtuvieron a través de la simulación del proceso, con base en estudios comerciales [1, 4].

En la Tabla 2 se presentan los balances de masa y las condiciones de presión y temperatura de las principales corrientes del proceso. El gas de síntesis dulce, luego de la adecuación en el reactor *shift* (corriente 11), tiene una relación H/C de 2,6; valor adecuado para la síntesis de metanol en reactores convencionales.

En cuanto al gas, producto del reactor de síntesis (corriente 14), se observa una alta conversión de metanol, así como un aumento en los moles de CO_2 con respecto al syngas alimentado. Esto indica que la reacción WGS está desplazada hacia la derecha debido a la presencia de vapor en el medio.

Tabla 2. Balances de masa y condiciones de presión y temperatura de las principales corrientes del proceso

Corriente	Número	11		14		16		17	
	Nombre	Syngas dulce al compresor K-1001		Gas producto a la salida del reactor de síntesis		Metanol crudo del V-1004		Metanol puro de la columna C-3002	
Componente	PM	% mol	T/D	% mol	T/D	% mol	T/D	% mol	T/D
CO	28,01	18,92	1266,2	1,76	698,6	0,00	0,0	0,00	0,0
CO_2	44,01	8,86	931,3	2,12	1321,1	0,52	18,2	0,00	0,0
N_2	28,01	0,95	63,7	3,81	1512,0	0,01	0,3	0,00	0,0
H_2	2,02	71,10	342,4	85,33	2439,2	0,01	0,0	0,00	0,0
CH_4	16,04	0,16	6,1	0,62	140,9	0,01	0,2	0,00	0,0
H_2O	18,02	0,00	0,0	1,33	339,7	22,62	325,4	0,89	9,9
COS	60,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
H_2S	34,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
CH_3OH	32,04	0,01	0,5	5,04	2288,8	76,82	1965,5	99,11	1958,6
SO_2	64,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
Total		100,00	2610,2	100,00	8740,2	100,00	2309,7	100,00	1968,5
Fase		Vapor		Vapor		Líquido		Líquido	
Fracción de vapor		1,000		1,000		1,000		0,000	
Presión (barg)		38,4		79,0		5,5		1,5	

Un factor importante de evaluar en este proceso es la eficiencia de carbono (EC), la cual se define como:

$$EC=\frac{(nCH_3OH)\ \text{corriente 16}}{(nCO+nCO_2)\ \text{corriente 11}} \quad (9)$$

En planta, la EC se encuentra alrededor del 90 %, valor similar al obtenido en este estudio. En cuanto a la eficiencia de destilación, el valor está por encima del 99 %. Bajo el esquema planteado, se observa que alimentando 2.500 TD de coque de petróleo, pueden obtenerse hasta 2.000 TD de metanol grado analítico. Las características de los principales equipos del proceso estudiado se muestran en las tablas 3 a la 5. Tal como se observó anteriormente, las reacciones de producción de metanol a partir de syngas son altamente exotérmicas. El control de la temperatura de reacción a través del mecanismo *quench* implica tener perfiles térmicos poco eficientes dentro del reactor y alejados del comportamiento de equilibrio, tal como puede observarse en la Fig. 3.

Estos cambios continuos en la temperatura de reacción pueden provocar deformaciones en el material del reactor y alteraciones de la mezcla reaccionante, es por esto que los nuevos procesos apuntan a desarrollos en los que el mecanismo de control de la temperatura produzca perfiles más suaves y cercanos al equilibrio (Fig. 4) [5].

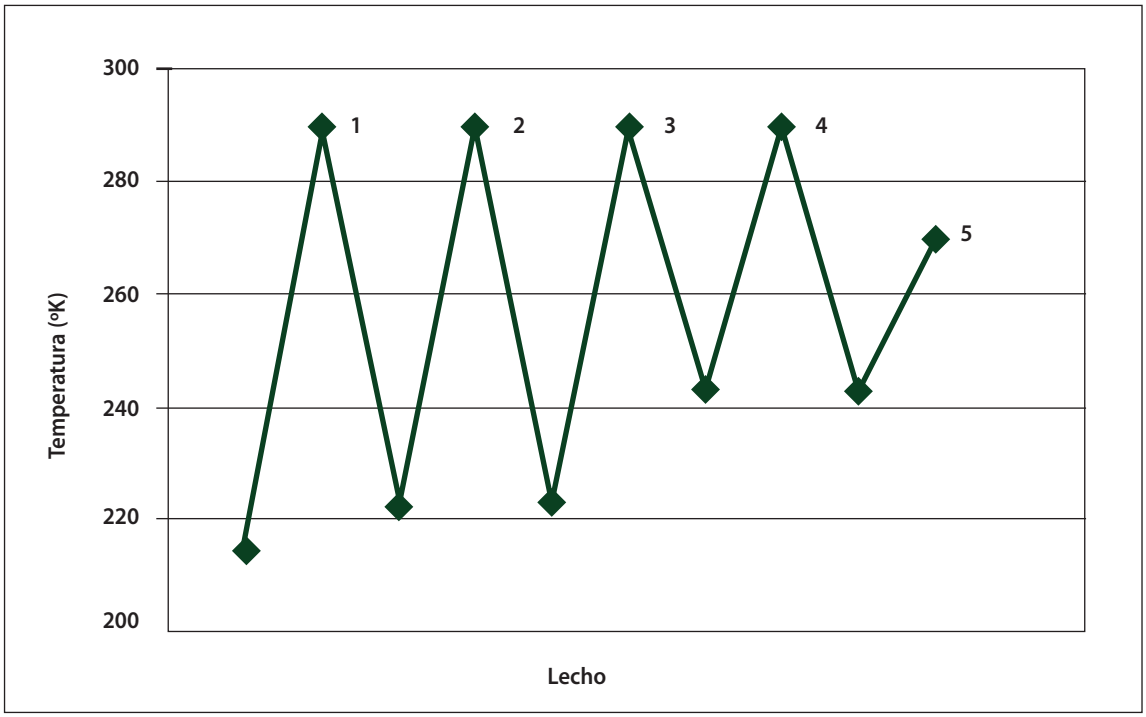


Fig. 3. Perfil de temperaturas en el reactor de síntesis de metanol

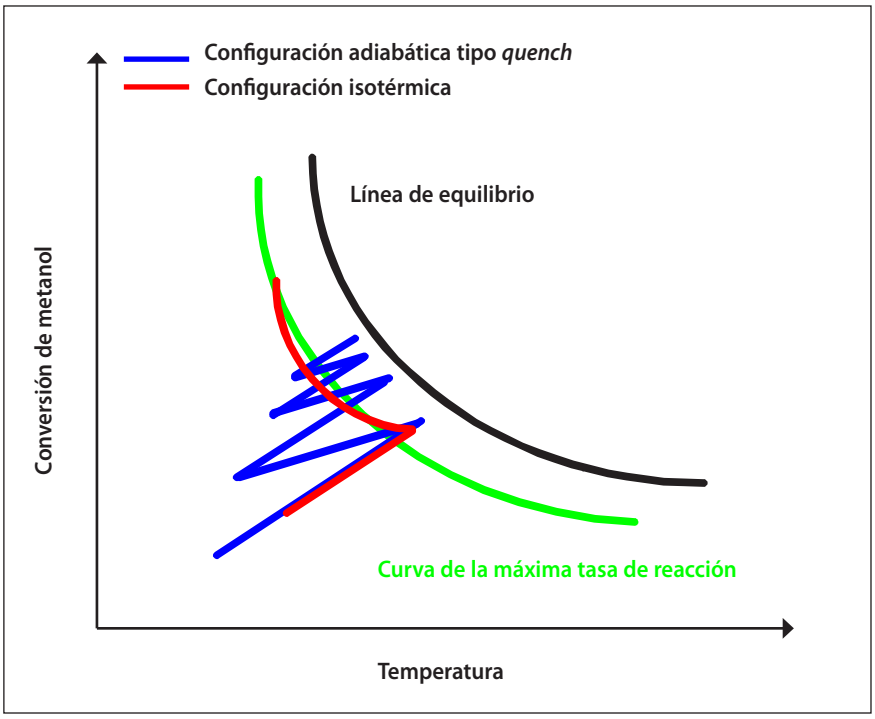


Fig. 4. Comparación de los perfiles de temperaturas en el reactor de síntesis de metanol para diferentes configuraciones del reactor

Tabla 3. Adsorbedores de la sección de pretratamiento y adecuación del syngas

C-1001	**Número de platos**		**25**
	Número de *pumparound*		**3**
	Calor de los rehervidores (Kcal/D)		**-9,38E6**
		Fluido	Metanol
		Flujo (T/D)	3000,0
		% Vapor	0,000
	Solvente	T (°C)	-40,0
		P (barg)	39,3
	Número de platos		
	Número de *pumparound*		**-9,50E6**
	Calor de los rehervidores (Kcal/D)		
		Fluido	Metanol
		Flujo (T/D)	15000,0
C-1002	Solvente	% Vapor	0,000
		T (°C)	-48,9
		P (barg)	-

Tabla 4. Reactor de síntesis de metanol

	Lecho		
R-2001	1	Calor (Kcal/D) Conversión CO Conversión CO_2	2,69 E7 0,400 0,093
	2	Flujo de disparo fresco (T/D) Calor (Kcal/D) Conversión CO Conversión CO_2	1152,8 6,55 E7 0,400 0,104
	3	Flujo de disparo fresco (T/D) Calor (Kcal/D) Conversión CO Conversión CO_2	1807,0 1,32 E8 0,400 0,108
	4	Flujo de disparo fresco (T/D) Calor (Kcal/D) Conversión CO Conversión CO_2	1712,7 8,6 E7 0,317 0,190
	5	Flujo de disparo fresco (T/D) Calor (Kcal/D) Conversión CO Conversión CO_2	2195,2 1,09 E8 0,320 0,190

Tabla 5. Columnas de destilación de la sección de purificación del metanol crudo

C-1003	Número de platos Calor del condensador (Kcal/D) Calor del rehervidor (Kcal/D) % Metanol en el refinado	38 - 1,82 E7 1,07 E8 77,9
C-1004	Número de platos Calor del condensador (Kcal/D) Calor del rehervidor (Kcal/D) % Metanol en el refinado	98 - 1,96 E9 2,08 E9 99,5

MODELO CINÉTICO

Con la herramienta empleada para simular el proceso no es posible realizar un modelado riguroso del reactor de síntesis de metanol. Sin embargo, con base en datos teóricos reportados por Fogler [10] para la reacción (6) es posible realizar un estudio cinético.

Fogler [10] realizó una serie de experimentos variando la temperatura y la presión parcial de reactivo, con lo cual calculó las velocidades de reacción para cada experiencia. A partir del análisis de estos datos cinéticos se dedujo una Ley de Velocidad de reacción y el mecanismo de reacción asociado; además se calcularon las constantes cinéticas y de equilibrio empleando el programa Polymath 5,1.

La deducción de la ecuación de velocidad de reacción se basó en el estudio de la dependencia de la velocidad de desaparición del CO respecto a las presiones parciales de CO, H_2 y CH_3OH. La relación obtenida fue:

$$-rCO = \frac{K \cdot P_{co} \cdot P_{H_2}}{1 + K_M \cdot P_M + K_{co} \cdot P_{co}} \qquad (10)$$

Donde $K = K_S \cdot K_{CO} \cdot C_T$

Con base en este mismo análisis se propone que la reacción ocurre por un mecanismo de sitio dual combinado con *Eley-Rideal*, donde el CO se adsorbe en la superficie y el hidrógeno reacciona en la fase gaseosa. El catalizador para la síntesis de metanol es de carácter metálico, con una mezcla CuO/ZnO soportado sobre alumina, por lo que un mecanismo que contemple sitio dual es una hipótesis probable.

Empleando los datos experimentales y el método de *Levenberg-Marquardt* para regresiones no lineales, se determinaron los valores de las constantes K, K_{CO}, K_M para distintas temperaturas, los cuales se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes de la ley de velocidad para la síntesis de metanol a partir de CO

T (K)	475	485	495
$K \cdot 10^{12}$ ($mol/m^3 \cdot s \cdot Pa^2$)	1,00	1,51	2,69
$K_{CO} \cdot 10^{10}$ (kPa^{-1})	5,50	5,05	4,60
$K_M \cdot 10^{10}$ (kPa^{-1})	0,12	8,45	6,90

Estos valores se emplearon para obtener expresiones que relacionaran la constante cinéticas y las constantes de adsorción con la temperatura:

$$k = 6e\,23 \cdot e^{0,0495\,T} \qquad (11)$$

$$K_{CO} = 4E - 8 \cdot e^{-0,0089\,T} \qquad (12)$$

$$K_M = 7E - 6 \cdot e^{-0,0186\,T} \qquad (13)$$

Estos ajustes se validaron comparando los datos experimentales con los obtenidos a través del modelo. En la Fig. 5 se observa que la velocidad de reacción calculada teóricamente prácticamente coincide con los valores experimentales reportados por Fogler [10].

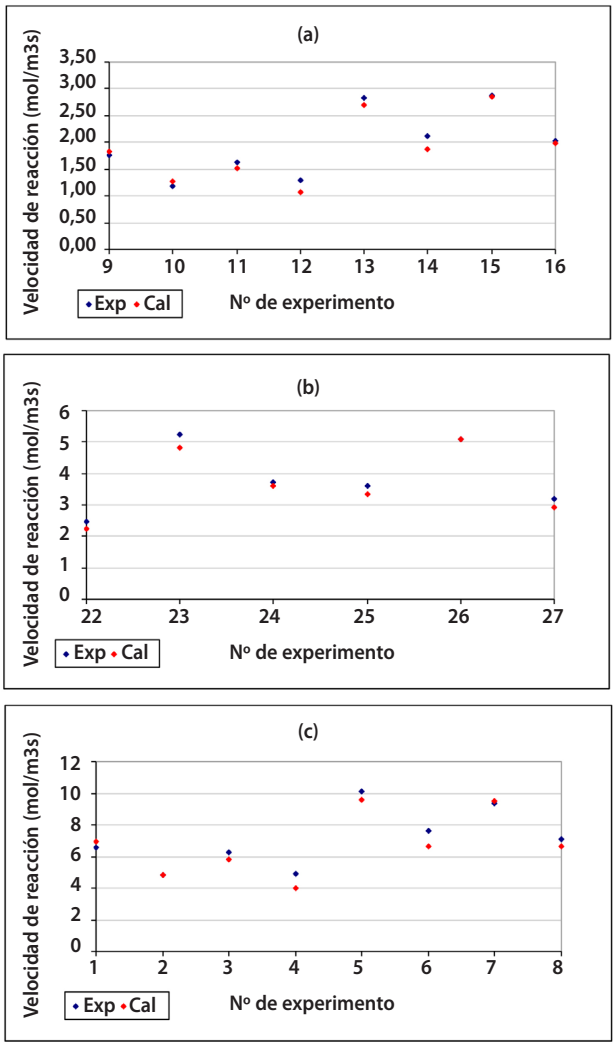


Fig. 5. Comparación entre la velocidad de reacción teórica y experimental. (a) T= 202 °C, (b) T=212 °C y (c) T= 222 °C

CONCLUSIONES

- A partir de 2500 TD de coque de petróleo se obtienen aproximadamente 5360 TD de gas de síntesis con una relación H/C de 0,31; con el cual se pueden producir 2000 TD de metanol al 99 %.

- La velocidad de la reacción principal de producción de metanol se ve directamente afectada por la composición de CO y H_2, así como por la temperatura. La cantidad de metanol en el medio de reacción tiene un efecto inverso sobre la tasa de reacción.

- Las constantes del modelo cinético predicen satisfactoriamente los resultados experimentales.

REFERENCIAS

[1] SRI Consulting. Coal Gasification, PEP Report 154B. California, EEUU. December, 2007.

[2] Nexant Chem Systems. Methanol, PERP Report. Nueva York, EEUU. Diciembre, 2004.

[3] Air Products. Commercial-Scale Demonstration of the Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) Process. Tennessee, EEUU, 2004.

[4] Zhang, Kai y col. Low temperature methanol synthesis in a circulating slurry bubble reactor. In: Fuel. 82: 233 - 239. 2003.

[5] Nexant Chem Systems. Methanol Strategic Business Analysis. Nueva York, EEUU. Octubre, 2009. La Gasificación de Coque de Petróleo. PDVSA Intevep. Los Teques, Venezuela. 2010.

[6] SRI Consulting. Methanol, PEP Report 43C. California, EEUU. March, 2000.

[7] SRI Consulting. Methanol from coal, PEP Report 43E. California, EEUU. December, 2006.

[8] SRI Consulting. Acid Gas Removal, PEP Review 2008-2. California, EEUU. April, 2008.

[9] IFP. Module 1: Physicochemical properties of hydrocarbons & petrochemical products - Applied thermodynamics of vapor-liquid equilibria; Edited by IFP Training, 2008.

[10] Fogler, Scoot. ISBN 970-2-0079-0. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas; Editado por Prentice Hall. 3era Edición: Pearson Educación: 968. México, 2001.

[11] IFP. Module 1: Physicochemical properties of hydrocarbons & petrochemical products - Applied thermodynamics of vapor-liquid equilibria; Editado por IFP Training. 2008.

PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE COQUE RETARDADO VENEZOLANO

Luis F. D´Elia Camacho
PDVSA Intevep

Hilmar Guzmán
PDVSA Intevep

Ismael González
PDVSA Intevep

José Cohen
PDVSA Intevep

Maria E. Valera
PDVSA Intevep

Juan C. De Jesus
PDVSA Intevep

RESUMEN

El coque de petróleo se produce continuamente como consecuencia de las actividades de refinación y mejoramiento de crudos. Adicionalmente, la explotación de crudos pesados y extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" y su posterior mejoramiento continuará generando en los años por venir cantidades importantes de este material carbonoso. Además de las aplicaciones convencionales de este material para la generación de químicos y energía mediante gasificación y combustión respectivamente, se requiere desarrollar aplicaciones novedosas con alto impacto tecnológico. Particularmente, se presenta una revisión del estado del arte sobre la preparación de carbón activado empleando como materia prima coques de petróleo. Se consumen grandes cantidades de carbón de alta área superficial a nivel mundial que son apropiados para la adsorción selectiva de gases y líquidos, cumpliendo un papel primordial en la purificación de multitud de corrientes y preservando el ambiente de emisiones dañinas. Se describen en general los métodos de activación física y química usados en la preparación de carbón activado y se establecen los parámetros decisivos cuando se emplea como materia prima el coque de petróleo. Las propiedades fisicoquímicas de los coques de petróleo venezolanos auguran una potencial aplicación de los mismos en la producción a gran escala de carbón activado con excelentes propiedades.

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM VENEZUELAN DELAYED PETROLEUM COKE

ABSTRACT

Petroleum coke is produced continuously as the result of activities in the refining and upgrading of conventional crude oils. The exploitation of heavy and extra heavy crude oils, from the Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez", and their upgrading will increase, in the years to come as well as the generation of this carbonaceous material. Besides conventional applications of this material for chemicals productions and power generation, through gasification and combustion respectively, complementary applications with high technological impact are required. Particularly, in this work an intensive state of the art related to the preparation of activated carbon employing as raw material petroleum coke is discussed. High surface area carbons are consumed in large amounts worldwide, suitable for the selective adsorption of gases and liquids, being decisive in the purification of a multitude of industrial streams and effluents, preserving the environment from toxic emissions. Physical and chemical activation methods accepted for the preparation of activated carbons are reviewed, and most decisive parameters when petroleum coke is used as raw material are remarked. Appropriate physicochemical properties of venezuelan petroleum cokes foresee potential applications of these materials for large scale production of activated carbons with excellent adsorptive properties.

INTRODUCCIÓN

El coque de petróleo es un material poco reactivo, de baja área superficial y con presencia de pocos microporos. Estas y otras propiedades limitan su empleo, reduciendo su utilidad hasta el punto de ser usado como materia prima en la producción de químicos, energía y materiales (empleando procesos de gasificación, combustión o calcinación), debido a su bajo precio, disponibilidad y propiedades favorables. Sin embargo, el uso del coque de petróleo como fuente de energía podría ser restringido debido a regulaciones ambientales por la generación de gases contaminantes. Por otro lado, las tecnologías de gasificación, que producen CO en lugar de CO_2, actualmente no están desarrolladas para el empleo de una alimentación 100 % coque de petróleo [1]. Adicionalmente, la capacidad instalada de tecnologías maduras que pueden convertir el coque de petróleo son insuficientes para enfrentar la producción proyectada en Venezuela (incremento en aproximadamente 30.000 toneladas por día para el 2.018+). El alto contenido de azufre, metales y fracción de asfaltenos son algunas de las características singulares de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" (FPOHC); y debido a su procesamiento o mejoramiento empleando esquemas convencionales, se producirá coque de petróleo con propiedades igualmente singulares, por lo que resulta atractivo su estudio como un particular o peculiar material a base de carbono.

La Ley del Plan de La Patria de Venezuela contempla dentro de sus directrices, diversificar y expandir el progreso del país, aplicando una nueva visión social y económica, basada en los ejes estratégicos. Estos pilares filosóficos fundamentales e interrelacionados buscan consolidar y construir plenamente la soberanía e identidad nacional, promoviendo la ciencia y la tecnología al servicio y desarrollo de la Nación. Integrando esta visión de país con la realidad de la industria petrolera venezolana es necesario y pertinente, según el Plan Siembra Petrolera, investigar y desarrollar tecnologías para maximizar la utilidad del coque de petróleo en Venezuela, a través de usos no convencionales sustentados en tecnologías ambientalmente amigables.

Entre una de las alternativas de valorización del coque de petróleo (diferentes a la combustión, gasificación y calcinación) se encuentra la preparación de carbón activado [2-4]. Es necesario resaltar que el coque de petróleo resulta ser la materia prima más competitiva desde un punto de vista técnico y económico [5]. Son pocos o limitados el número de reportes que han evaluado al coque retardado venezolano producido a partir de crudo de la FPOHC, como materia prima potencial en la obtención de carbón activado; pudiéndose catalogar como pioneros, los desarrollos hechos en PDVSA Intevep y los cuales serán brevemente descritos en las próximas secciones.

Se presenta un estado del arte sobre carbón activado (producción, aplicaciones, mercado y características), metodologías de activación de coques de petróleo para producir carbón activado y finalmente una visualización del aprovechamiento de la producción de carbón activado, a partir del coque retardado producido en la FPOHC.

CARBÓN ACTIVADO

Definiciones

El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito, con alto contenido de carbono. Es un adsorbente generalmente preparado a partir de materiales carbonosos, se caracteriza por poseer una alta superficie interna, variedad de grupos funcionales superficiales y una buena distribución de poros; propiedades que le permiten capturar una gran diversidad de moléculas. La preparación de este tipo de material se lleva a cabo a través de procesos físicos o químicos, mediante la interacción con gases o la adición de químicos, respectivamente.

Todos los átomos de carbono en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan colores, olores o sabores indeseables, la diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en los poros; y en algunos casos la existencia de heteroátomos, para realizar la adsorción.

La activación consiste simplemente en cambiar drásticamente el área superficial creando una estructura porosa, así como también, adicionar (de manera colateral) grupos funcionales específicos en su superficie. Cabe destacar que el área superficial del carbón activado es interna y no externa.

La efectividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo. Su capacidad adsorbente se ve favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su naturaleza química superficial; además, las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, en los cuales los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas, presentando mayor energía potencial. Aunque el área superficial y la adsorción están relacionadas entre sí, el área superficial por sí sola no es siempre una medida satisfactoria de la capacidad de adsorción de un carbón determinado para un adsorbato específico. La distribución de volumen de poro como una función del tamaño de poro es también importante, ya que los efectos estéricos tienden a controlar el acceso y la selectividad de las moléculas del adsorbato a las superficie interna del carbono. Por ejemplo, carbones activados con alta área superficial total pero con una estructura predominantemente clasificada como de microporos puede ser eficaz en la eliminación de pequeñas impurezas que causan el olor de los gases, pero ineficaz en la eliminación de impurezas de gran tamaño colorantes de aguas [6]. Los carbones activados estan disponibles comunmente en forma granular, polvo

y peletizado [7], siendo estos materiales singularmente complejos en términos del tamaño, forma y variabilidad de su porosidad. Su caracterización completa, por consiguiente, es un desafío para la química superficial [8]. Se señala, que las isotermas experimentales, usando adsorbatos como nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, entre otros, proporcionan datos analíticos significativos para describir cuantitativamente lo siguiente:

- Capacidad de adsorción
- Distribución de tamaño de poros
- Presencia de porosidad con dimensiones de entrada <0,7 nm de diámetro. Normalmente se recomienda emplear isotermas de adsorción de dióxido de carbono para poros estrechos
- Presencia de sitios de alto potencial de adsorción, eficaces a presiones relativamente del adsorbato cuando no está adsorbido
- Polaridad de la superficie del carbón adsorbente (presencia de complejos superficiales).

El carbón activado necesita ser caracterizado para evaluar el rendimiento sobre su uso en un caso específico y para determinar la eficiencia de la técnica de activación durante su producción industrial. Estas técnicas de activación y de caracterización también permiten la comprensión de la reacción entre los diferentes materiales de proceso. El rendimiento de activación, índice de yodo, área superficial BET y la distribución de tamaño de poros son los principales parámetros utilizados en la evaluación de las propiedades del carbón activado como adsorbente [7]. El rendimiento de activación describe la efectividad de las técnicas de activación, con respecto a la obtención del producto final. El rendimiento de un material durante la activación se puede definir como la relación entre el peso seco del producto final y el peso seco de la materia prima inicial [7].

El índice de yodo (mg/g) es la cantidad de yodo adsorbido por gramo de carbón activado [7]. Es un parámetro fundamental para caracterizar el desempeño del carbón activado y además mide la actividad de los poros. Tipicamente el rango del índice de yodo de los carbones activados va desde 500 mg/g a 1500 mg/g, dependiendo de la técnica de activación empleada, la materia prima y sus características físicas [8].

Por otra parte, los carbones activados contienen otros elementos además de átomos de oxígeno, tales como el hidrógeno, nitrógeno y azufre. El hidrógeno está unido a átomos de borde, pero el oxígeno, nitrógeno y azufre pueden estar unidos tanto en los bordes de las capas de grafeno como también en el anillo dentro de las capas de grafeno. Todos estos heteroátomos influyen sobre las propiedades de los átomos de carbono de varias maneras, pero la mayor influencia proviene de la presencia de oxígeno. Para la determinación de los grupos superficiales del carbón activado se utiliza generalmente la titulación ácido-base propuesta por *Boehm*. Experimentalmente, el carbono se suspende durante varias horas con soluciones de bicarbonato de sodio (para determinar ácidos carboxílicos y anhídridos), carbonato de sodio (para determinar lactona y los anillos de lactol), hidróxido de sodio (para determinar fenoles) o etóxido de sodio en solución de etanol (para determinar grupos carbonilo) y luego se procede a la titulación con soluciones ácidas. No todo el oxígeno que se sabe que está sobre la superficie del carbón se puede medir por esta técnica de valoración; algunos grupos oxígenados podrían estar unidos dentro de las capas de grafeno (en el anillo) y por lo tanto serían no reactivos, y algunos grupos carbonilo pueden no ser capaces de reaccionar con las soluciones alcalinas [8]. La Fig. 1 muestra una infografía sobre las generalidades y definiciones resaltantes sobre los carbones activados.

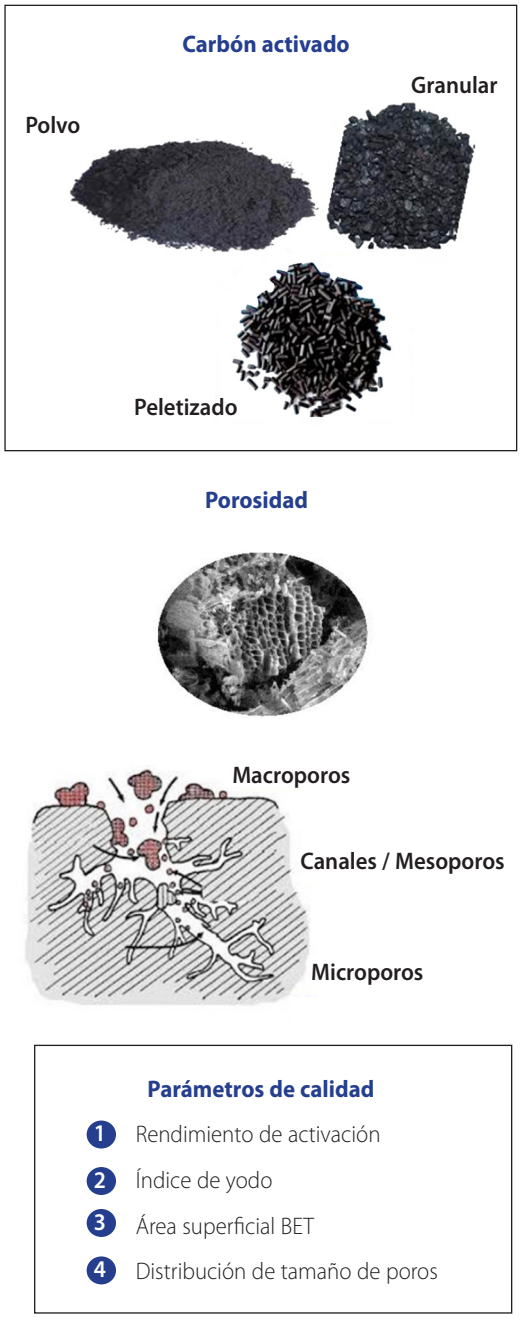
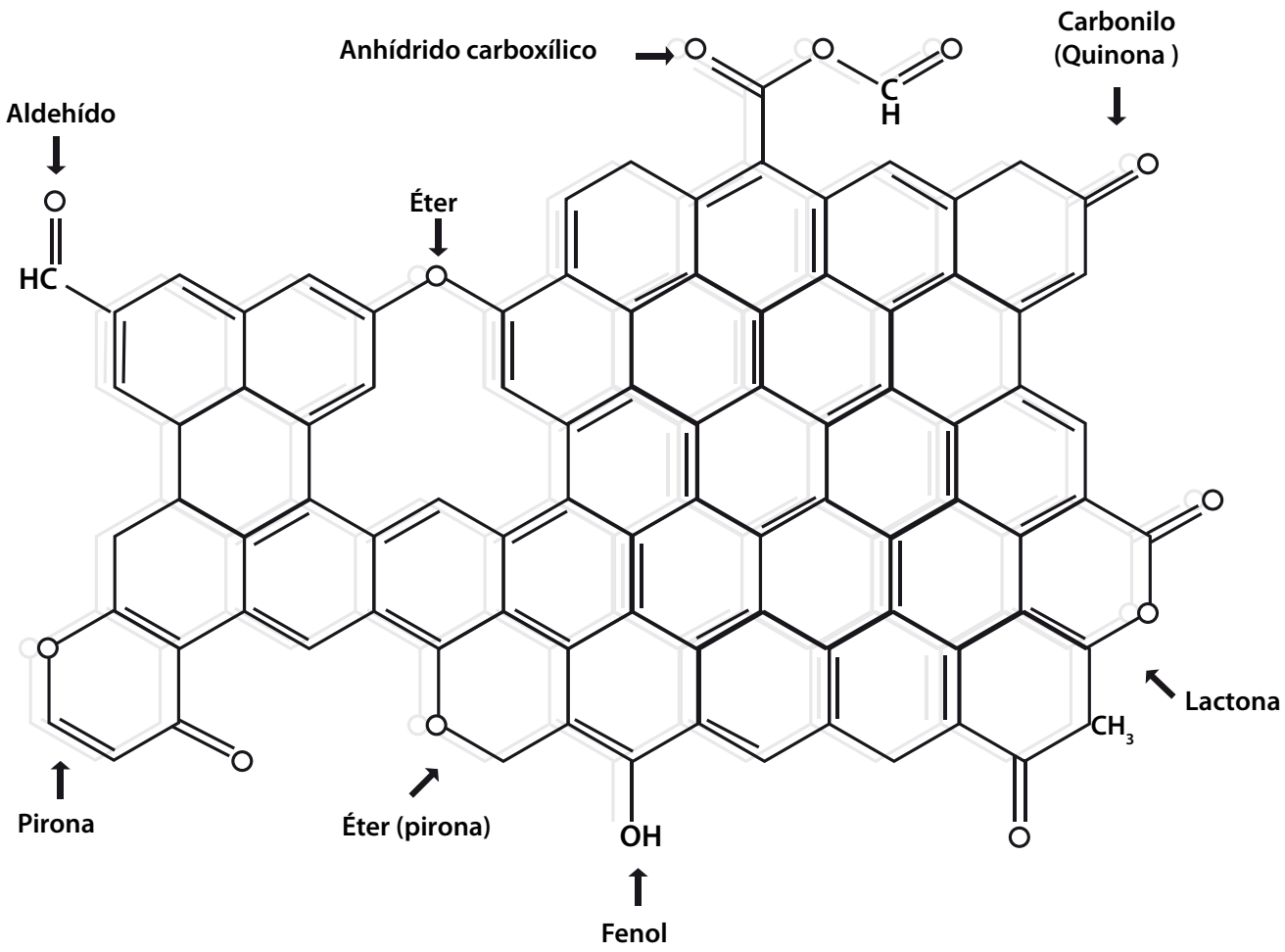


Fig 1. Generalidades y definiciones relacionadas al carbón activado

Química superficial



Grupos funcionales superficiales (oxigenados, azufrados...)

Parámetros de calidad

1 Densidad de grupos funcionales superficiales

Fig.1. Generalidades y definiciones relacionadas al carbón activado (continuación)

Procesos de producción

La producción de carbón activado se realiza en dos etapas fundamentales: la carbonización de la materia prima (sobre todo para materiales lignocelulósicos y biomasa) y la activación del producto carbonizado. La carbonización implica la descomposición endotérmica de materiales no carbonosos por volatilización. Específicamente, en la etapa de carbonización, los precursores se calientan en ausencia de oxígeno para producir un material similar al carbón vegetal. Esta etapa se lleva a cabo generalmente en una atmósfera inerte mediante la purga de gas nitrógeno y el uso de un horno rotatorio de lecho fluidizado o estacionario. Los factores que influyen en la producción de carbón vegetal dependen de la naturaleza de la materia prima, temperatura final de calentamiento, velocidad de calentamiento, tiempo de calentamiento y la atmósfera circundante; entre estos factores, la temperatura juega un papel importante [8].

Todos los materiales carbonosos pueden ser transformados en carbón activado, siendo las propiedades del producto final dependientes de igual manera de la naturaleza de la materia prima, de las condiciones del proceso de activación y del agente activante. Para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas tales como: abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en el proceso de carbonización. Aunque el carbón activado puede fabricarse a partir de un sin número de materiales carbonosos, se ha demostrado que materias primas como: madera, neumáticos usados, coque de petróleo, negro de carbón, carbón vegetal y lignito presentan buenas propiedades para la activación. Es necesario resaltar que el coque de petróleo resulta ser la materia prima más competitiva desde un punto de vista técnico y económico [5].

La etapa de activación implica la producción de material de carbono poroso (carbón activado) con las propiedades físicas y químicas deseadas, mediante la reacción del carbón vegetal con los agentes de activación a alta temperatura. Esta etapa elimina las sustancias en descomposición producidas durante la carbonización, que se encuentran atrapadas dentro de los poros desarrollados; como resultado, se producen más microporos.

Hay dos métodos básicos para la producción de carbón activado a partir de materiales carbonosos: activación física y activación química [7].

La activación física se produce debido a una reacción entre el carbono producido durante la carbonización y el agente de activación, a una temperatura alta de 800 a 1000 °C. Vapor de agua, CO_2, N_2, aire y una combinación de vapor de agua y CO_2, o de vapor de agua y N_2 se usan frecuentemente como agentes activantes. El oxígeno es el mejor agente activante, pero no típicamente usado debido a que la reacción exotérmica es muy difícil de controlar [7]. Entre los diferentes activantes empleados para la activación física, el vapor de agua es el más ampliamente utilizado para producir carbón activado. Se le conoce como activación física ya que el tratamiento promueve mayoritariamente cambios en las propiedades texturales o de área en la materia prima, respecto a la funcionalización química superficial.

La impregnación con diferentes compuestos químicos es una práctica común en las técnicas de activación química. Diversos autores reportan diferentes tipos de bases, ácidos y sales, incluyendo KOH, NaOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4 como agentes de activación empleados durante la activación química. La impregnación de estos compuestos químicos es uno de los principales factores en la obtención de la mejor calidad de carbón activado. Los productos químicos se impregnan en seco o mezcla acuosa. Normalmente de 1 a 24 horas de tiempo de impregnación se ha reportado por diferentes investigadores [9-11]. En algunos casos, se mantiene una agitación a 110 °C para lograr una impregnación eficaz. Es importrante aclarar, que el término de impregnación se refiere a la incorporación de especies activas presentes en solución, sobre algún material o soporte sólido poroso; sin embargo, los autores aquí mencionados [9-11] emplean éste término para referir a la incoporación de agentes activantes sobre soportes poco porosos. En otras palabras, siendo estrictos, el término impregnación no es del todo aplicable para el caso de la activación de coque de petróleo.

Entre los diferentes agentes de activación, el KOH se encuentra como el más eficiente en la producción de carbón activado microporoso. Otro beneficio asociado con el uso del KOH es que es "amigable" con el medio ambiente. La temperatura empleada en la activación química está usualmente entre 500 y 900 °C [10], y es inferior a la temperatura utilizada en la activación física. La recuperación de los compuestos químicos después de la activación es otra de las ventajas en la técnica de activación química, que también determina la viabilidad económica, mediante la reutilización de la sustancia química en el proceso de activación [11]. Se le conoce como activación química ya que el tratamiento, además de promover cambios en las propiedades texturales o de área superficial en la materia prima, también modifica la funcionalización química superficial. La Fig. 2 muestra esquemáticamente los aspectos más notables relacionados a la producción de carbón activado y la materia prima empleada.

Mercado y aplicaciones

En América del Norte, la alta tasa de crecimiento de los Estados Unidos permite avizorar un incremento del consumo de carbón activado en forma de polvo, debido a regulaciones que exigen la eliminación de emisiones de mercurio en plantas eléctricas de carbón y hornos de cemento. Algunas fuentes estiman que el consumo podría ser significativamente mayor en el 2014, sí otras reglamentaciones de mercurio se promulgan en otros procesos de combustión de carbón que no sean del sector público. El negocio del carbón activado continuará siendo impulsado por las regulaciones ambientales, principalmente del agua y purificación

de aire, especialmente en las regiones "maduras" y más industrializadas del mundo.

Tomando en cuenta la variedad de materiales carbonosos disponibles para la producción de carbón activado, los procesos de activación y las formas disponibles de carbón activado, es evidente que éstos pueden ser adaptados para satisfacer un amplio espectro de aplicaciones de adsorción.

Los carbones activados se utilizan ya sea como adsorbentes en fase líquida para decolorar o purificar líquidos, soluciones y materiales que pueden ser licuados (es decir, ceras) o como adsorbentes en fases gaseosas para la recuperación de vapores de solventes y de separación de gases. La principal diferencia entre las categorías en fase líquida y en fase gaseosa de carbón activado es la distribución de tamaño de poros. Los carbones adsorbentes de gases por lo general tienen un alto volumen de microporos y un bajo volumen de poros de transición. Los carbones activados para fase líquida tienen un importante volumen de poros en el intervalo de transición, así como una importante funcionalización superficial. Para líquidos que están siendo purificados, esto se traduce en un logro rápido del equilibrio para adsorbatos más pequeños como resultado de su fácil acceso a la estructura de microporos. Esta accesibilidad también mejora la adsorción de las estructuras moleculares más grandes y coloidales. Los carbones usados en fase líquida generalmente son en forma de polvo o en forma granular. Los carbones activados en forma de polvo tienen ventajas en los procesos de adsorción por lotes; éstos se mezclan con el líquido y posteriormente se remueven por filtración. Los carbones activados en forma granular generalmente se cargan en lechos fijos o fluidizados a través del cual el líquido pasa. Para todos los sistemas de adsorción en fase gas o de vapor se usan carbones activados en forma granular [6].

De manera general, entre las aplicaciones de los carbones activados como adsorbentes en fase líquida se tienen [6]:

- Agua potable
- Aguas residuales
- Decoloración
- Aguas subterráneas
- Usos domésticos
- Alimentos, bebidas y aceites
- Farmacéutica
- Minería
- Lavado en seco
- Galvanoplastia
- Procesos químicos y otras.

En general, las aplicaciones en fase líquida del carbón activado se estima que aumentarán a un ritmo anual del 5,8 % hasta 2014 [6].

Por otra parte, entre las aplicaciones de los carbones activados como adsorbentes en fase gas se tienen [6]:

- Purificación de aire
- Sistema de control de evaporación automotríz
- Recuperación de vapores de solventes
- Cigarrillos.

El consumo total de carbón activado en aplicaciones en fase gaseosa debe crecer a una tasa promedio anual del 46 % hasta el año 2014, asumiendo que la eliminación de mercurio de las plantas eléctricas de carbón y hornos de cemento consumirá aproximadamente de 350.000 a 470.000 toneladas métricas en el 2014 [6].

A nivel mundial, los países o regiones que juegan roles en la oferta y demanda de carbón activado en sus diversas formas son: Estados Unidos, Canadá, México, Brasil, Francia, Alemania, Italia, Países Bajos, Reino Unido, Rusia, Japón, China, India, Indonesia, Malasia, Filipinas, República de Corea, Taiwán y Tailandia. Estados Unidos, México y Canadá conforman la región de mayor producción y consumo de carbón activado, seguido de China, Japón, otros países asiáticos, Europa Occidental y finalmente América del Sur y América Central.

La Fig. 3 resume los principales aspectos relacionados con los países o regiones "naturales" de producción y consumo de carbón activado, resaltando las aplicaciones y generalidades de las características idóneas, según la aplicación en el tratamiento de corrientes líquidas y gaseosas.

CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO

La activación del coque de petróleo consiste simplemente en cambiar drásticamente el área superficial creando una estructura porosa; así como también, adicionar grupos funcionales específicos en su superficie. De manera general, se ha demostrado que la activación química es un método efectivo para la preparación de carbones activados con gran área superficial. El cloruro de zinc, ácido fosfórico y compuestos de metales alcalinos se han utilizado en los procesos de activación química; entre éstos, los hidróxidos de metales alcalinos son los más utilizados por su efectividad; tal es el caso del KOH y el NaOH. Se ha reportado que el KOH desarrolla mayor área superficial que el NaOH; por ende, es un mejor agente activante. En este caso, para un coque de petróleo retardado con aproximadamente 7 % de azufre, los hidróxidos de metales alcalinos le dan carácter hidrofílico al carbón, incrementando el contenido de oxígeno y humedad en la superficie. Según los autores, el área superficial del carbón activado producido no aumenta hasta que la remoción de azufre contenido en el coque de petróleo no excede el 98 %. La relación en peso de hidróxidos de metales alcalinos: coque varió de 1:1 a 4:1, reportándose valores de área superficial de 1350 m^2/g^{-1} y 1980 m^2/g^{-1}, respectivamente, la reacción se llevo a cabo por 1 o 2 horas entre 400 y 600 °C [9]

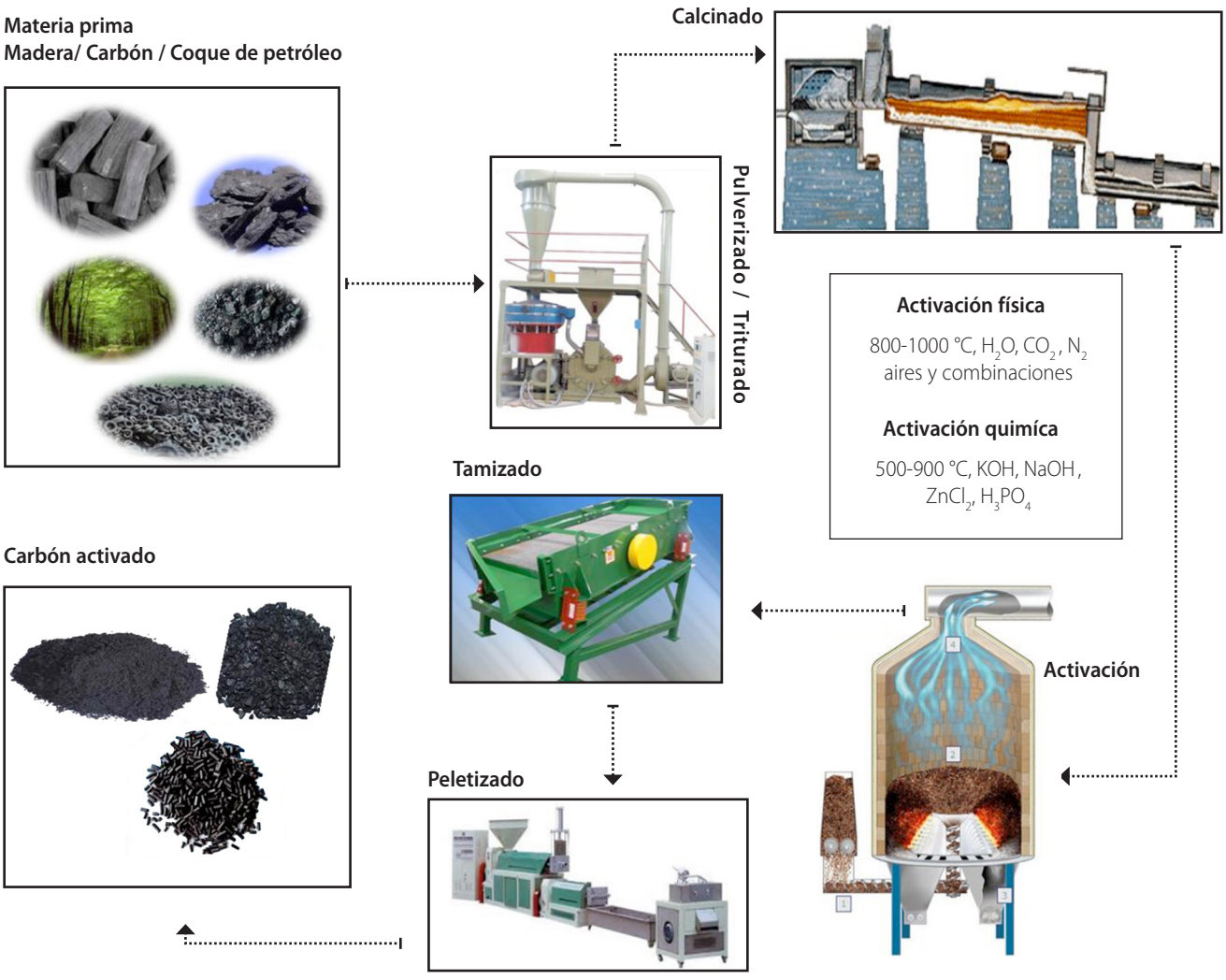


Fig. 2. Esquema de producción de carbón activado y materia prima empleada

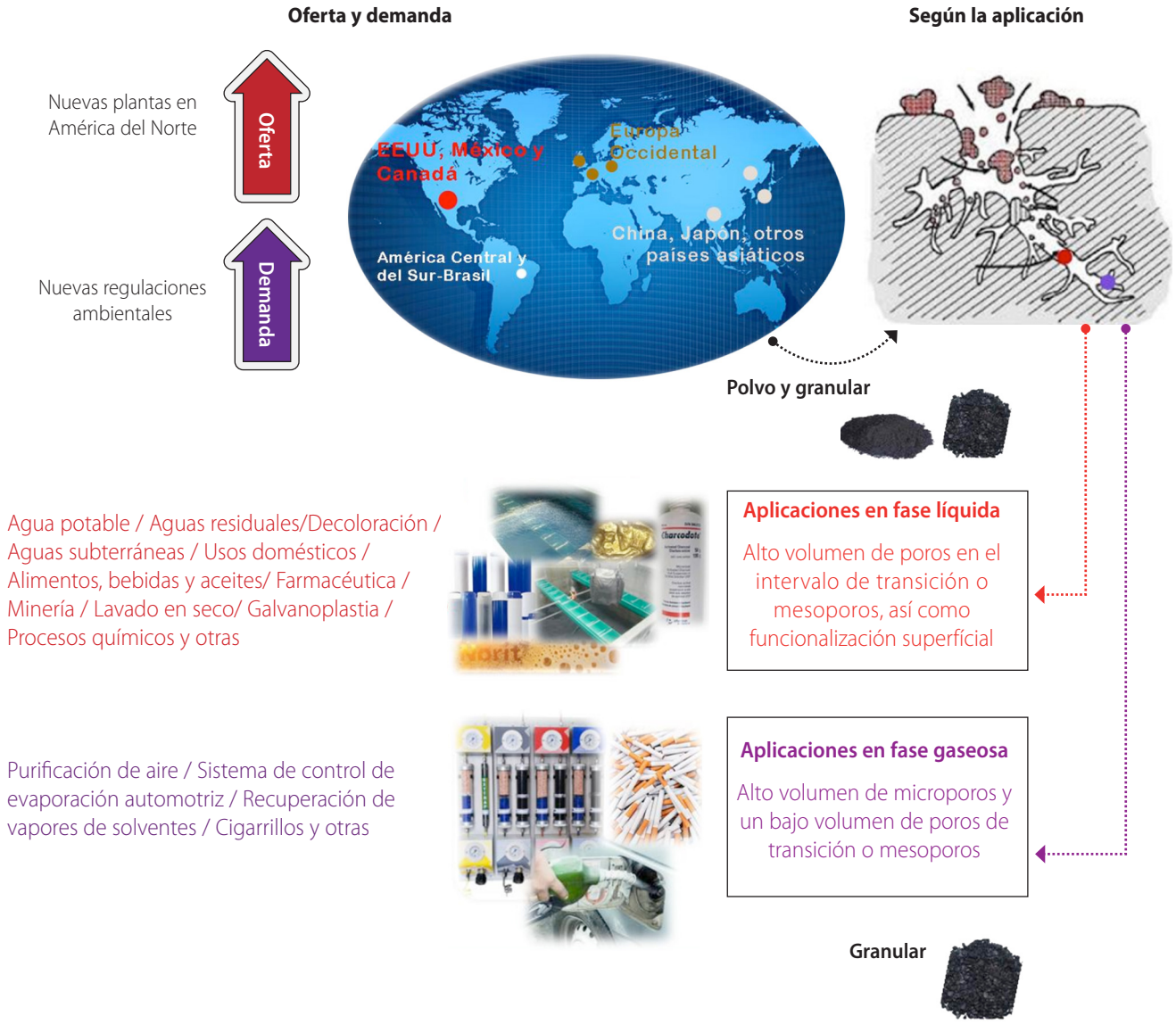


Fig. 3. Oferta y demanda de carbón activado y aplicaciones más importantes según sus propiedades

Por otra parte, entre los factores que influyen en el desarrollo de la porosidad de los carbones activados producidos por activación química, se tiene el tratamiento de pre-carbonización. Los estudios arrojan que el incremento de la temperatura de pre-carbonización provoca una disminución de los grupos funcionales en la superficie (sitios activos); así como también, el área superficial y la capacidad de adsorción. De igual manera se observa, que la pérdida de peso durante la activación disminuye con el aumento de la temperatura de pre-carbonización (a altas temperaturas disminuye el contenido de compuestos volátiles inestables). También, a medida que incrementa la temperatura de pre-carbonización hay una tendencia en la disminución del volumen de microporos del carbón activado final. Es de hacer notar que el sólido se preparó con una relación de KOH:Coque 3:1 y la pre-carbonización tuvo lugar con un flujo de 150 mL/min de argón a 500, 800 y 1200 °C por 3 horas, obteniéndose valores de área superficial de 650 $m^2 \cdot g^{-1}$, 178 $m^2 \cdot g^{-1}$ y 12 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente [12].

Similarmente, existe un estudio sobre los efectos del gas hidrógeno en la carbonización del coque de petróleo activado con KOH, el cual arrojó que el volumen de microporos y área BET del carbón activado preparado bajo atmósfera de H_2 30 % vol. + N_2 70 % vol., incrementa de 0,78 cm^3/g^{-1} y 1.936 m^2/g^{-1} a 0,97 cm^3/g y 2477 m^2/g, respectivamente; en comparación con la preparada en atmósfera 100 % N_2, usando una baja relación KOH: Coque 2:1. La reacción se llevó a cabo variando la temperatura desde ambiente, hasta 780 °C por 1 hora.

La presencia de H_2 en la carbonización promueve la formación de especies -CH y -CH_2, lo que incrementa la cantidad de sitios activos y mejora así la activación. Esto promueve mayor capacidad de adsorción y desarrollo de microporos y mesoporos para el carbón activado final. El incremento de sitios activos por la formación de -CH y -CH_2, al incluir H_2 en el gas portador, mejora la activación por la reacción con los compuestos de potasio, K_2CO_3 y K_2O, y aún más por el efecto del potasio metálico intercalado [13]. En relación a esto último, como el ión potasio al reaccionar con agua se convierte fácilmente en KOH y gas de hidrógeno, se reporta un estudio para determinar la viabilidad de reciclar el KOH; debido a que el KOH como agente activante, representa gran parte de los costos del proceso de producción. Se demostró que a temperaturas mayores a 900 °C, el K_2CO_3 podría participar en la reacción de oxidación del carbón, reduciendo el ión potasio a K metálico, haciendo que la recuperación de KOH sea factible.

Igualmente, el potasio metálico puede contribuir al desarrollo de la porosidad vía intercalación entre los planos de carbono. Por encima del 95 % del azufre orgánico contenido en el coque puede removerse y convertirse en azufre inorgánico soluble en agua [11].

La relación másica de KOH: Coque y la temperatura de activación son factores que también influyen en el desarrollo de la porosidad. Un estudio en el cual se emplean adsorbentes con la finalidad de mejorar el enfriamiento de la salida de una bomba de calor de adsorción, arroja que la porosidad, así como el área superficial del carbón activado obtenido a partir de coque de petróleo, aumenta con la temperatura de activación y con la relación KOH:Coque. Por otra parte, la densidad superficial oxigenada incrementa con la relación KOH: Coque y disminuye con la temperatura. La relación de KOH:Coque empleada varió de 2:1 a 5:1, la reacción se llevó a cabo por 1 hora, variando la temperatura de 500 a 800 °C. Se reportan valores de área superfial y volumen total de poros igual a 142 m^2/g^{-1}-0,04 mL/g y 990 m^2/g^{-1}-0,60 mL/min a 500 °C y 800 °C respectivamente, con una relación de KOH: Coque 2:1. En dicho estudio, el carbón activado preparado a 873 °K y una relación KOH: Coque 2:1 presentó una adsorción de vapor de agua 1,2 veces mayor que el gel de sílice convencional [10].

Años más tarde, un estudio similar determinó la influencia del contenido de hidrógeno en el coque [3], el adsorbente se preparó por la activación de tres tipos de coque de petróleo con relaciones de H/C entre 0,266 y 0,417 y empleando distintas cantidades de KOH y 500 °C como temperatura de activación. Se determinó que el desarrollo de los poros fue promovido por una mayor relación de H/C en el coque y la relación KOH:Coque; así, los poros generados en este estudio son principalmente del tipo microporos. Cabe destacar que la cantidad de grupos ácidos funcionales en la superficie incrementa con una mayor relación de H/C en el coque. En este caso, el carbón activado preparado con un coque de relación H/C=0,417 y una relación KOH: Coque 5:1 presentó una adsorción de vapor de agua 1,2 veces mayor que el gel de sílice convencional.

Recientemente, la radiación de microondas ha surgido como una fuente de calor alternativa y más eficiente para asistir los procesos de activación química de coque de petróleo para la generación de carbón activado, debido a que ofrece principalmente reducciones importantes en los tiempos de activación y ahorros en energía. La radiación de microondas, por sí sola, puede incrementar el área superficial específica y el volumen de poro en el coque de petróleo, aumentando el tiempo (12 a 15 min) y la potencia (300 a 700 w) de irradiación, sugiriendo que la alta velocidad de calentamiento que genera la radiación microonda es capaz de generar la estructura porosa deseada [14]. Sin embargo, su máximo aprovechamiento en la generación de carbón activado se alcanza cuando se utiliza para asistir térmicamente la activación química o física del coque de petróleo.

En este sentido, se ha demostrado que el área de superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poros total (V_t) de los carbones activados pasan a través de un máximo a medida que aumenta la relación de masa KOH: Coque, lo que significa que existe un punto óptimo. Además, acotan que el proceso de activación de KOH asistida por microondas es capaz de crear y ampliar los microporos de coque de petróleo mediante el aumento de la relación de KOH:Coque de 3:1 a 5:1. Algunos microporos se destruyen cuando la relación KOH: Coque es 6:1. En una relación KOH: Coque 5:1, el S_{BET} del carbon activado obtenido por activación asistida por microondas es 2312 m^2/g^{-1}, con V_t de 1,13 m^3/g^{-1} [15].

Similarmente, se comprobó que el área superficial y el porcentaje de mesoporosidad del carbón activado resultante aumenta con el incremento de la temperatura de activación y la relación KOH: Coque. En dicho estudio, se utilizó el coque retardado producido a partir del mejoramiento de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" y se indica que es una materia prima particular para la preparación de carbón activado. Las experiencias se llevaron a cabo con relaciones de masa KOH: Coque de 2:1, 4:1 y 6:1, y temperaturas de activación de 500, 600, 700 y 800 °C durante 15 min. El área superficial del carbón activado preparado varió de 470 a 3700 m^2/g^{-1} y el porcentaje de mesoporosidad de 10 a 45 % (ambos valores obtenidos con relación de masa KOH: Coque 6:1 y 800 ºK) [16].

Aunado al trabajo citado previamente [15], existe un estudio en el que se concluye que el uso de un coque de petróleo de pequeño tamaño (<74 µm) de partícula representa un nivel de activación mayor en terminos de índice de yodo. A ello se cree que también contribuye la presencia de humedad en el gas portador durante el proceso de activación, al igual que una relación de masa KOH: Coque alta. Sin embargo, se comprueba que existe una relación KOH: Coque óptima. Algo semejante ocurre con los largos tiempos de activación, asistida por

microondas en este caso, que incrementan el índice de yodo y el área superficial pero no linealmente, lo cual continúa indicando un valor óptimo. Debido a la diferencia en estructura y contenido de materia volátil del coque retardado y coque fluido de arenas bituminosas; el carbón activado obtenido a partir de coque retardado presenta mayor índice de yodo, área superficial y microporosidad, bajo las mismas condiciones. Las experiencias se realizaron a una relación másica de KOH: Coque de 0,25:1; 0,5:1 y 1:1, se varió el tiempo de calentamiento por microondas en 5, 10, 20, 30 y 40 min [17]. Adicionalmente, los carbones activados fueron capaces de adsorber eficientemente vapor de agua y acetona, demostrándose que con la activación asistida por microonda se logra convertir coque de petróleo en materiales absorbentes y con alta capacidad de adsorción en tiempos cortos de activación [17].

En general el carbón activado tiene una naturaleza no polar, se le puede imprimir carácter anfótero al mismo para elevar la afinidad de las sustancias polares, formando estructuras o grupos funcionales sobre su superficie. Consecuentemente, hay evidencias respecto a que el tratamiento de sulfonación con ácido sulfúrico concentrado al 98 % genera densidad ácida, pero disminuye el área superficial del carbón activado preparado por activación química de coque de petróleo con KOH, reportando valores de 1203 $m^2 \cdot g^{-1}$ y 1266 $m^2 \cdot g^{-1}$ para el sólido ácido y carbón activado respectivamente. Emplearon una relación másica de KOH: Coque 3:1, a una temperatura de activación de 800 °C la cual se mantuvo por 1 hora, en una atmósfera de nitrógeno [18].

Recientemente, se reporta la preparación de carbón activado a partir de un coque de petróleo mediante tratamiento con KOH. Posteriormente, se induce la creación de funcionalidades básicas de nitrógeno mediante la introducción de grupos -NO_2 por reacción con una mezcla de ácidos (H_2SO_4: HNO_3 10:9) y finalmente mediante una reducción química con ácido acético y polvo de hierro se producen grupos -NH_2 , lo cual mejora la capacidad del carbón activado para adsorber CO_2; reportando valores de hasta 19,07 mmol/g de CO_2 adsorbido a 25 °C y 36 bar. Es de hacer notar que la generación de basicidad en este caso disminuye el área superficial y el volumen de poros del carbón activado resultante, comparable con el carbón activado original, para el cual se reportó un área superficial de 2994 m^2/g^{-1} ; bajo una relación másica KOH: Coque igual a 6:1 a 900 °C por 1 hora en un horno cilíndrico vertical bajo un flujo de nitrógeno [19].

Por otro lado, el tipo de agente activante representa también un factor relevante en el desarrollo de textura de poros del carbón activado a partir de coque de petróleo. Todas las investigaciones mencionadas anteriormente se realizaron bajo activación química. Sin embargo, los carbones activados también pueden ser preparados a través del método de activación física, normalmente vapor de agua y dióxido de carbono son los agentes activantes utilizados en este caso. Se ha reportado que el carbón activado preparado por la activación física del coque de petróleo con vapor de agua puede ser utilizado como base para catalizadores, en su preparación concluyen que el consumo de coque se incrementa con el aumento de la temperatura y tiempo de activación, lo cual es análogo con el método de activación química. También la capacidad de adsorber yodo se incrementa con el aumento del consumo de coque, durante el proceso de activación. En dicho estudio, preparó un material de carbono poroso con una gran superficie de adsorción y alta resistencia mecánica, empleando 200 mL de agua destilada, en un lapso de 1 a 6 horas a 800, 850 y 900 °C, para una muestra de coque (1,5-2,5 g); se reporta un área de superficie de 27 g/cm^2 (unidades que los autores definen como la habilidad del coque de petróleo para adsorber yodo), 40 % de coque consumido, 850 °C y 6 horas para la activación [20].

Así como en la activación química, un estudio refleja que elevadas temperaturas y largos tiempos de activación generan mayor área superficial debido a un mejor desarrollo de poros durante la activación física de coque retardado y coque fluido de petróleo en un horno mufla. Emplearon un tiempo de activación de 2-6 horas, temperatura 800-900 °C, flujo de vapor de H_2O entre 0,3-0,5 mL /min y una atmósfera de activación de CO_2, CO_2+H_2O y N_2+H_2O, cabe destacar que los flujo de CO_2 y N_2 no se describen en el artículo. Los resultados experimentales arrojan que para el coque retardado, las mejores condiciones de activación física son: 6 horas, atmósfera de CO_2+H_2O, flujo de vapor de H_2O de 0,5 mL/min, temperatura de activación de 900 °C; se reporta un área superficial de 577 m^2/g^{-1} e índice de yodo de 670 mg/g, mientras que para el coque fluido, bajo las mismas condiciones a un bajo flujo de vapor de H_2O de 0,3 mL/min, genera el mejor carbón activado, con un área superficial de 533 $m^2 \cdot g^{-1}$ e índice de yodo de 530 mg $\cdot$ g^{-1}, siendo el carbón activado preparado a partir de coque retardado, el de mejor calidad. Cabe destacar que los metales pesados (Al, Mo, Pb, Mn, Ni, Co, V y Cu) pueden ser lixiviados del carbón activado obtenido, generando problemas de toxicidad en aguas de alta pureza, especialmente por Ni y Cu. No obstante, se afirma que los niveles de concentración de algunos metales lixiviados son aceptables; mientras para otros, no existe regulación establecida [21]. La activación física se llevó a cabo con una velocidad de flujo de N_2 seco y CO_2 de 100 mL/min, el vapor fue generado por inyección de agua (0,3 y 0,5 mL/min), durante 6 horas de activación.

Contrario al estudio citado anteriormente para la activación física, el coque fluido genera un carbón activado de mayor calidad que el coque retardado, en una activación asistida por microondas en este caso, bajo una atmósfera de CO_2+H_2O; reportando valores de 103-226 mg $\cdot$ g^{-1} y 64 112 $m^2 \cdot g^{-1}$ (índice de yodo) para los carbones activados preparados a partir de coque retardado y coque fluido, respectivamente [7].

Se ha reportado que la activacion empleando CO_2 puede ser una opción práctica y más económica para preparar carbón activado a partir de coque de las arenas canadienses [22,23].

Todo esto basado en los siguientes aspectos: (i) la tendencia mostrada en la generación de poros; (ii) el efecto encontrado debido a la pre-oxidación del coque de petróleo, previo a su activación y (iii) la utilidad de los carbones activados en la adsorción de iones metálicos y constituyentes orgánicos presentes en aguas de cola en operaciones.

Por otro lado, en la preparación de carbón activado a partir de coque fluido por activación física con vapor de agua se reportó que a medida que aumenta el tiempo de activación, la velocidad de flujo de vapor y la temperatura de activación; el rendimiento del producto disminuye pero el área superficial aumenta hasta un punto óptimo de activación donde la misma comienza a disminuir, dicho valor de área superficial es 482 m^2g^{-1}, 35,1 % de rendimiento, durante 9 horas de activación, 900 °C y un flujo de agua de 15 g/h. Así mismo, los autores comprueban que la activación física con vapor de agua y la activación química con KOH producen mejor área superficial y mayor volumen total de poros que la activación con CO_2 y H_3PO_4, siendo estos valores 482 m^2g^{-1} y 0,231 cm^3g^{-1} para la activación física (H_2O) y 692,4 m^2g^{-1} y 0,264 cm^3g^{-1} para la activación química, esta última se llevó a cabo con una relación KOH: Coque 3:1 y una temperatura de activación igual a 500 °C. En este estudio también se investigó la oxidación de la muestra de carbón activado con vapor, HNO_3 y H_2O_2; en la que la inserción superficial de grupos funcionales ocasionó la disminución del área superficial en aproximadamente 15 %. La utilidad de los adsorbentes se evaluó en la remoción de ion amonio y la remoción catalítica de H_2S. El carbón activado preparado con vapor y KOH es más adecuado para la oxidación de H_2S, mientras que el carbón activado con vapor y tratado con ácidos es más adecuado para la adsorción del ión amonio en soluciones acuosas [24].

Similarmente, se realizó un estudio acerca de los factores que podrían influir en la obtención de carbones porosos a partir de coques fluidos y retardados proveniente de Alberta, Canadá [7]. Mediante activaciones químicas con KOH, empleando horno eléctrico convencional y activaciones físicas con CO_2, vapor de agua y N_2 asistidas con radiación microonda, se evaluó el efecto de la temperatura de activación, la velocidad de calentamiento y relación agente activante: Coque. Se evidenció que la activación química es la más eficiente para la obtención de mayor área superficial en los coques activados, pero tiene el inconveniente de ser contaminante, a diferencia de la activación física, que no genera subproductos. Al igual que en trabajos anteriores, también se indicó que la relación Agente activante: Coque de petróleo, junto con la temperatura de activación y rampa de calentamiento, determinan las propiedades del material poroso producido.

Así como se han reportado investigaciones con respecto a cada método de activación de coque de petróleo por separado, se tiene un estudio que además reporta algunos indicios sobre la activación mixta usando KOH+H_2O. Para ello, emplearon dos coques de petróleo y concluyen que para el coque con mayor contenido de carbono, menor contenido de nitrógeno y presuntamente metales, el rendimiento de los carbonos porosos es mayor. Entre los diferentes métodos, la activación química es la que ofrece mayor rendimiento, lo cual es consistente con estudios reportados anteriormente. En la activación física, el área superficial es directamente proporcional al tiempo de activación; mientras que en el método de activación química y mixta, el área superficial pasa a través de máximos distinto según sea el precursor y agente activante. La eficiencia según el área superficial generada es como sigue: KOH+H_2O>KOH>H_2O pero considerando el rendimiento del material final es: KOH>H_2O>KOH+H_2O. En dicho estudio prepararon carbones porosos de mayor área superficial 2500-3000 m^2g^{-1}, utilizando KOH+H_2O-relaciones KOH: Coque 2:1, con temperatura de activación de 800 °C y tiempos óptimos de activación de 25-30 min. Es de hacer notar, que la cantidad de KOH utilizada, así como el tiempo de activación, son menores que los reportados normalmente en la literatura [4].

Finalmente, un estudio tecno-económico sobre la minimización de los costos de producción de carbón activado, revela que el coque de petróleo es la materia prima más atractiva, debido a que proporciona una elevada área superficial y un alto rendimiento. La indagación de los costos de producción utilizando distintos precursores demostró que, en general, los costos de producción por el método de activación química (1,14-1,92 $/kg) son más bajos que los costos de producción por el método de activación física (1,08-2,49 $/kg); en particular, empleando coque de petróleo es todo lo contrario, para el activación química el costo de producción es 1,29 $/kg y 1,08 $/kg para la activación física [5]. La Fig. 4 muestra esquemáticamente aspectos generales a ser considerados en la activación del coque de petróleo. La precarbonización o el pretratamiento térmico resulta ser negativo para la activación, ya que se cree que elimina los sitios activos en los que se inicia la reacción. No obstante, la "carbonización" en presencia de gases reactivos (por ejemplo hidrógeno) fomenta la formación de sitios activos que favorecen la activación. La materia prima define el grado de activación, es por ello que se han evaluado coques de petróleo (fluido y retardado) de diferentes tamaño de partícula y con características especiales en cuanto a su composición (alto contenido de volátiles, azufre y metales). Considerándose que el coque de petróleo puede ser activado química y físicamente, el activante químico por excelencia, debido a las propiedades del carbón activado resultante es el KOH. Entre las variables que claramente definen la activación química están la temperatura de activación (400-800 °C), el tiempo de activación (minutos a horas), relación HOH: Coque (2:1-6:1) y mezclado (mojado o mezcla física). De igual forma, la activación física depende del agente activante (CO_2, vapor de agua, etc.) siendo el vapor de agua el agente activante más empleado ya que el rendimiento a sólido con CO_2 no es el más deseado. Entre los parámetros que influyen la activación se encuentran la temperatura de activación (800-900 °C), el tiempo de activación, el flujo del gas o agente activante; así

como la composición del agente activante (se podría tener la activación empleando un gas compuesto (CO_2 + vapor de agua); y la posible combinación de vapor de agua con KOH. La reacción de activación, según el tipo, produce diferente rendimiento de productos gaseosos (CO_2, CO, H_2, H_2S, entre otros) y diferentes tipos de carbones activados. El carbón activado producido por activación química es el de mayor área superficial BET, con funcionalización superficial química y altamente microporoso. Por otra parte, el carbón activado producido por activación física resulta tener baja área superficial BET y casi nula funcionalización química superficial. Un análisis de la información disponible parece establecer la necesidad de definir procesos de activación mixta, que permitan producir carbones activados, con propiedades óptimas como adsorbentes, a condiciones térmicas de baja o media severidad y con el menor impacto ambiental posible.

GENERACIÓN DE VALOR Y CONTRIBUCIÓN A LA SOBERANÍA TECNOLÓGICA

Se ha resaltado como algunas propiedades fisicoquímicas del coque de petróleo generado en el mejoramiento de crudo pesado de la FPOHC, impactan la naturaleza del carbón activado producido vía activación química con KOH [16,25,26]. La activación química con KOH de coque de petróleo, implica el uso de KOH en exceso, lo que favorece la producción de carbón activado con propiedades excepcionales (por ejemplo altos valores de área superficial microporosa). Sin embargo, usar excesos de KOH tiene implicaciones no tan positivas, relacionadas a costos y disposición de efluentes altamente alcalinos. Por tanto, es necesario definir vías de recuperación de los excesos de KOH en los efluentes o nuevos esquemas de activación que minimicen, tanto como sea posible, la cantidad de KOH empleada, sin impactar negativamente las propiedades fisicoquímicas del carbón activado.

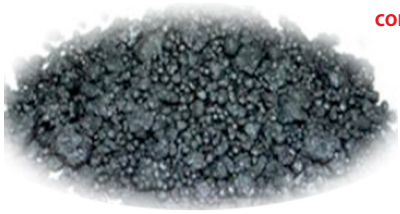
Hasta la fecha no se conocen reportes de la activación física empleando vapor de agua o CO_2, específicamente de coque de retardado venezolano. Sí existen reportes de la activación física de otros coques de petróleo; por ejemplo, coque fluido producido del mejoramiento de las arenas bituminosas de Athabasca [7]. Los ensayos cuando se activan coques de petróleo retardado venezolanos con KOH, debido a sus singulares propiedades fisicoquímicas (alto contenido de azufre y volátiles, así como alta relación H/C, entre otras), han demostrado que los resultados reportados en la literatura no necesariamente son extrapolables; lo cual sustenta el interés de llevar a cabo un estudio que permita definir aspectos fundamentales relacionados a la activación física, empleando vapor de agua o CO_2, de coque retardado venezolano, para posteriormente combinar el conocimiento generado con el existente, en relación a la activación química con KOH, y así definir un proceso de preparación de carbón activado a partir de coque de petróleo retardado venezolano minimizando la cantidad de KOH usada.

Los carbones activados preparados a partir de coque de petróleo venezolano por activación con KOH han sido primordialmente empleados como adsorbentes en el tratamiento efluentes gaseosos (captura de NH_3 y H_2S) [27,28] y líquidos (compuestos azufrados y nitrogenados contenidos en hidrocarburos y fenoles contenido en aguas) [29,30]; demostrándose las propiedades excepcionales de los adsorbentes producidos y su aplicación en temas conexos a las operaciones de la industria petrolera.

Debido a la procedencia del carbón activado producido a partir de una materia prima con propiedades singulares como el coque retardado venezolano, su uso en el tratamiento de efluentes líquidos, sobre todo aguas domésticas, debe responder a la interrogante sí el carbón activado conserva en su composición los metales y el azufre contenido en el coque de petróleo, y más aún, si dichos elementos son lixiviados a los líquidos tratados. De allí la necesidad de definir el grado de lixiviación de impurezas remanentes en el carbón activado y las implicaciones que esto tendría en las corrientes líquidas tratadas. La verificación de este aspecto sería una contribución importante a la economía productiva del país, ya que su validación abriría la oportunidad de empleo del carbón activado producido a partir de coque de petróleo en la potabilización de aguas.

En este aspecto, PDVSA Intevep junto con el Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ), participa en el desarrollo de un proyecto de varias fases que persigue definir la factibilidad técnico-económica de producir carbón activado a partir de coque de petróleo retardado venezolano. Los objetivos específicos de la primera fase en desarrollo se alinean a: (i) estudiar en escala de laboratorio diversos métodos de activación del coque de petróleo para determinar el método óptimo a escalar; (ii) estudiar a escala de laboratorio la implicación e impacto de usar carbón activado, preparado a partir de coque de petróleo, en el tratamiento de aguas domésticas e industriales, lixiviación de metales a las aguas tratadas; (iii) realizar un estudio de mercado del carbón activado y productos que lo contengan; (iv) realizar un estudio de las diferentes vías de disposición o reutilización del carbón activado una vez empleado en la actividad industrial y (v) realizar un diagnóstico de la planta piloto existente en Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) a fin de proponer su adecuación o construcción de una nueva planta piloto.

Coque de petróleo (C)



Precarbonización

Tratamiento térmico con o sin gases reactivos (400-120 °C / H_2)

1. Mezcla física o remojo
2. KOH; C_2 ;1-6 ;1

KOH



1. 400-800 °C
2. Tiempo de activación

1. Fluido y retardado
2. Con alto contenido de azufre , metales y volátiles
3. Tamaño de particula



Vapor de agua



Activación química

Condiciones de reacción (temperatura) menos severas, obteniendo carbón activado con propiedades, como absorbentes, de alto desempeño según la aplicación

Activación física

Condiciones de reacción más drásticas, obteniendo carbón activado con propiedades, como a dsorbentes, de menor desempeño

Necesidad de definir procesos de activación mixta (física + química)



1. 800 - 900 °C
2. Tiempo de activación
3. Flujo de gas
4. Combinación con otros gases (CO_2 , etc)
5. Combinación con KOH

Activación

1. Alta área superficial BET 650-3.700 $m^2 \cdot g^{-1}$
2. Ligera funcionalización superficial con grupos oxigenados
3. Alta microporosidad con ligera mesoporosidad

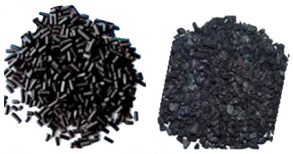




Gases

CO, CO_2, H_2O, H_2, H_2S, Hidrocarburos, otros

1. Baja área superficial BET 100-500 $m^2 \cdot g^{-1}$
2. Nula funcionalización superficial con grupos oxigenados
3. Baja microporosidad con nula mesoporosidad
4. Bajo rendimiento de producto



Carbón activado

Fig. 4. Generalidades sobre la preparación de carbón activado y aspectos que definen la preparación del material

REFERENCIAS

[1] Valera, M. y col. Usos alternativos del coque de petróleo. XXXIII Convencion Panamerica de Ingenierias, 2012, Abril 9-13; La Habana, Cuba.

[2] Jiang, B. y col. Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. Fuel, 87 (10-11): 1844-1848, 2008.

[3] Kubota, M.; Ito, T.; Watanabe, F.; Matsuda, H. Pore structure and water adsorptivity of petroleum coke-derived activated carbon for adsorption heat pumpeInfluence of hydrogen content of coke. Appl. Therm. Eng., 31 (8): 1495-1498, 2011.

[4] Wu, M. y col. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. Fuel, 84 (14-15): 1992-1997, 2005.

[5] Stavropoulos, G.; Zabaniothou, A. Minimizing activated carbons production cost. Fuel Process. Technology, 90 (7-8): 952-957, 2009.

[6] Camara G., E. O.; Kälin, T.; Inoguchi, Y. Activated carbon-CEH Marketing Research Report. The Chemical Economics Handbook-SRI Consulting, 2010.

[7] Golam M., Md. Preparation of Activated Carbon from Oil Sands Coke by chemical and physical activation techniques. Master of Science in Environmental Engineering. University of Alberta. Canadá, 2012.

[8] Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2006.

[9] Lee, S.; Choi, C. Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds. Fuel Process. Technology, 64 (1-3): 141-153, 2000.

[10] Kawano, T. y col. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. Appl. Therm. Eng., 28 (8-9): 865-871, 2008.

[11] Yuan, M.; Kim, Y.; , Jia, Ch. Q. Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke. Can. J. Chem. Eng., 90 (6): 1472-1478, 2012.

[12] Chunlan, L. y col. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. Carbon, 43 (11): 2295-2301, 2005.

[13] Ronglin, X.; Shaoping, X.; Quingxue, L.; Yanmin, S. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke. J. Analysis. Appl. Pyrolysis, 96: 120–125, 2012.

[14] Liu, X.; Zhou, Z.; Zhang, B.; Chen, L.; Wang, F. Effect of microwave treatment on structural changes and gasification reactivity of petroleum coke. Ind. Eng. Chem. Res., 50 (15): 9063-9068, 2011.

[15] He, X. y col. Influence of KOH/Coke Mass Ratio on Properties of Activated Carbons Made by Microwave-Assisted Activation for Electric Double-Layer Capacitors. Energy Fuels, 24 (6): 3603-3609, 2010.

[16] D' Elia C., L. F. y col. Coque de petróleo producido por la coquización retardada de crudos pesados de la faja petrolífera del Orinoco. Una materia prima potencial para la producción de carbón activado. II Congreso Nacional de Química del Petróleo-1er Coloquio Iberoamericano de Hidrocarburos y sus Derivados, 2012, Noviembre 6-9; Barquisimeto, Venezuela.

[17] Chen, H.; Hashisho, Z. Effects of microwave activation conditions on the properties of activated oil sands coke. Fuel Process. Technol., 102: 102-109, 2012.

[18] Zeng, D. y col. Acid properties of solid acid from petroleum coke by chemical activation. Catal. Commun., 40: 5-8, 2013.

[19] Zhang, Ch.; y col. CO_2 capture with activated carbon grafted by nitrogenous functional groups. Energy Fuels, 27 (8) 1-23, 2013.

[20] Tagirov, M. y col. Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates. Coke and Chemistry, 54 (10): 379-382, 2011.

[21] Small, C.; Hashisho, Z.; Ulrich, A. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke. Fuel, 92 (1): 69-76, 2012.

[22] Karimi, A.; Thinon, O.; Fournier, J.; Hill, J. M. Activated carbon prepared from canadian oil sands coke by CO_2 activation: I. Trends in pore development and the effect of pre-oxidation. Can. J. Chemical. Engineering., 91 (9): 1491-1499, 2013.

[23] Karimi, A.; Thinon, O.; Fournier, J.; Hill, J. M. Activated carbon prepared from canadian oil sands coke by CO_2 activation: II. Adsorption of metallic ions and organic constituents from oil sands tailings water. Can. J. Chemical. Engineering., 91 (9): 1500-1507, 2013.

[24] Rambabu, N. y col . Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. Fuel Process. Technology, 106: 501-510, 2013.

[25] Dudec, K. Desarrollo de adsorbentes de carbón para purificación de corrientes de refinería. Licenciatura en Química. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 2010.

[26] Delgado, O. y col. Carbonaceus adsorbents from venezuelan petroleum coke. XX International Materials Research Congress, 2011, Agosto 14-19; Cancun, México.

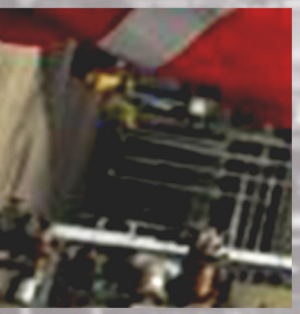
[27] Kubota, M. y col. Adsorption characteristics of harmful gases on coke-derived activated carbon prepared by KOH chemical activation. 5th International Conference on Carbon for Energy Storage/Conversion and Environment Protection, 2013, September 23-26; Berlin, Alemania.

[28] Cohen, J. Preparación y caracterización de material mesoporoso mediante la activación química con KOH y ZnCl2. Licenciatura en Química. Universidad de Carabobo. Venezuela. Valencia, 2013.

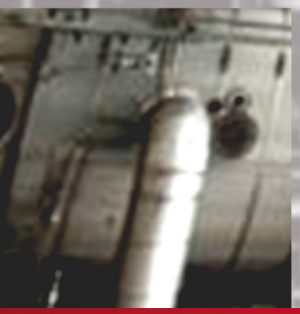
[29] Delgado, O y col. Exploración de la capacidad de retención de compuestos azufrados y nitrogenados empleando carbón activado producido a partir de coque de petróleo. II Congreso Nacional de Química del Petróleo-1er Coloquio Iberoamericano de Hidrocarburos y sus Derivados, 2012, Noviembre 6-9; Barquisimeto, Venezuela.

[30] Vega, M. Caracterización y capacidad de adsorción del carbón activado preparado a partir de coque de petróleo venezolano. Maestria en Ingeniería Sanitaria. Universidad Central de Venezuela. Caracas, 2013.













VISIÓN TECNOLÓGICA

MICROESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE COQUES DE PETRÓLEO VENEZOLANO

Blas A. Delgado
PDVSA Intevep

Edgar J. Cañizales
PDVSA Intevep

Susana I. Martínez
PDVSA Intevep

Luis F. D´Elia Camacho
PDVSA Intevep

RESUMEN

En el presente trabajo se describe una caracterización microestructural y morfológica de cuatro muestras de coque retardado provenientes de las plantas mejoradoras de crudo venezolano y una muestra de flexicoque de alto vanadio. Para ello se utilizaron tres técnicas: microscopía electrónica de barrido, espectroscopía dispersiva de energía de rayos X y difracción de rayos X de polvos cristalinos. La microscopía electrónica de barrido permitió la evaluación detallada de la morfología de las muestras en baja, intermedia y alta magnificación; observándose para el caso de los coques retardados, morfologías irregulares y algunas de éstas constituidas por esferas de diversos tamaños. Para el flexicoque de alto vanadio, se encontraron morfologías irregulares con aparente porosidad, así como la presencia de materiales inorgánicos con distintas morfologías. Los análisis realizados por espectroscopía dispersiva de energía de rayos X permitieron determinar la composición elemental de los materiales inorgánicos, detectándose diferentes elementos, tales como: V, Ni, Ca, S, O, entre otros. Los estudios realizados por difracción de rayos X de polvos cristalinos evidenciaron que los cuatro coques retardados poseen un patrón de difracción similar, lo que sugiere un mismo arreglo estructural. Con los parámetros cristalográficos calculados (d_{002} y L_c) se corroboró el orden de corto alcance de estos materiales. Por otra parte, se logró la identificación de distintas fases cristalinas en el flexicoque de alto vanadio, entre ellas SiO_2 (cuarzo) y $Ca(SO_4)(H_2O)_2$ y fases mixtas con el vanadio tales como: $NaCa_XV_3O_8{\cdot}2H_2O$, $Ca_3V_{10}O_{28}(H_2O)_{17}$ y $Ca_2MgV_{10}O_{28}(H_2O)_{16}$.

MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY OF VENEZUELAN PETROLEUM COKES

ABSTRACT

A micro structural and morphological characterization of five venezuelan petcoke samples (four delayed cokes and one flexicoke with high vanadium content) is shown. These materials were analyzed by using scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. Scanning electron microscopy observations were employed to characterize, from low to high magnifications, particular morphologies of petcoke samples. In the case of delayed cokes, irregular morphologies, with embedded spheres of different sizes, were found. For flexicoke, in addition to an irregular morphology pattern, an apparent porosity was observed as well as inorganic materials with different morphologies. Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis indicated the presence of inorganic material composed by V, Ni, Ca, S and O. X-ray diffraction data suggested that the four delayed petcoke samples have similar fingerprints. Crystallographic parameters (d_{002} and L_c) support the short range order of these materials. For flexicoke, different crystal phases, such as, SiO_2 (quartz), $Ca(SO_4)(H_2O)_2$, $NaCa_XV_3O_8{\cdot}2H_2O$, $Ca_3V_{10}O_{28}(H_2O)_{17}$ and $Ca_2MgV_{10}O_{28}(H_2O)_{16}$ were identified.

INTRODUCCIÓN

Existen varios procesos de coquización tales como flexicoquización, coquización fluida y coquización retardada, y dependiendo del tipo de alimentación en el proceso y de las reacciones que ocurran en el mismo, se obtendrán diferentes tipos de coque: perdigón, esponja y aguja [1,2]. Los coques de petróleo son significativamente diferentes en apariencia y en algunas propiedades tales como el coeficiente de expansión térmica y conductividad eléctrica [3-6]. El coque de petróleo pertenece a un grupo de materiales con alto contenido de carbono, es un producto de los procesos de refinación y mejoramiento de petróleo que se ha empleado como combustible suplementario y para la generación de energía [7-9]. Este material se considera hoy en día como un buen precursor para la preparación de carbón activado de elevada área superficial debido a su alto contenido de carbono, su baja volatilidad y contenido de cenizas [10,11]. En Venezuela existen básicamente dos procesos que producen coque de petróleo, a saber coquización retardada y flexicoquización.

La coquización retardada se caracteriza por el calentamiento, a largos tiempos de residencia, de los residuos provenientes de las destiladoras de las siguientes materias primas: petróleo, alquitranes generados por craqueo térmico, fracciones provenientes del craqueo catalítico y alquitranes aromáticos [12]. Estos materiales son alimentados al tambor de coquización después de pasar a través de una unidad de precalentamiento. Los procesos de coquización retardada generan tres tipos de coque de petróleo: perdigón, esponja y aguja. En el proceso de flexicoquización, una vez que se "extraen" los productos líquidos, el coque producido debe pasar a través de un gasificador. En el gasificador, el coque reacciona a temperaturas elevadas con aire y vapor de agua para formar una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, vapor de agua y sulfuro de hidrógeno. En este proceso el 97 % en peso del coque producido es convertido a productos líquidos y gaseosos y el coque generado es muy diferente a los coques producidos por coquización fluidizada o coquización retardada.

En cualquier proceso de coquización de petróleo, esencialmente todos los componentes no volátiles (metales) y parte del azufre y el nitrógeno se concentran en el coque. En el caso de la gasificación del coque en flexicoquización, se produce una concentración sustancial de metales en el producto final [13].

Debido a que la aplicación de estos materiales está determinada, entre otras variables, por su microtextura, son muchas las investigaciones que se han llevado a cabo para hallar una correlación entre las propiedades de la alimentación y las condiciones operacionales del proceso de coquización con las propiedades texturales de los coques [13].

Según se ha documentado, el coque perdigón está compuesto de partículas individuales que lucen como un perdigón (según la acepción militar). La morfología de esta partícula se muestra generalmente de esférica a levemente elipsoidal, con tamaños promedio alrededor de 1 a 4 mm [14], aunque en el año 1991 se reportó que el coque producido en los mejoradores de crudo venezolanos está constituido por microesferas de aproximadamente 40 micrómetros de tamaño [15]. También se ha reportado que existe un coque "de transición" que se encuentra, según su morfología, entre el coque perdigón y el coque aguja. Siskin y col. [16] indican que el coque de transición es un material predominantemente, de apariencia física tipo esponja, pero con evidencia de pequeños perdigones que apenas están iniciando su formación como partículas discretas.

Con la finalidad de contribuir en la compresión de las propiedades fisicoquímicas del coque de petróleo venezolano y su morfología, en este trabajo se estudian las propiedades microstructurales y morfológicas de cinco muestras de coque, cuatro de ellas, provenientes del Complejo de Mejoradores José Antonio Anzoátegui (coque retardado) y una proveniente de Complejo Refinador de Amuay (flexicoque de alto vanadio). Para realizar la caracterización, se emplearon las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X de polvos cristalinos y determinación de la composición elemental con espectroscopía dispersiva de energía de rayos X.

PARTE EXPERIMENTAL

Se seleccionaron cuatro coques procedentes de las plantas mejoradoras de crudo Petromonagas, Petroanzoátegui, Petropiar y Petrocedeño; que en lo adelante y por simplicidad serán llamados Coque 11, Coque 17, Coque 29 y Coque 30, respectivamente. Para el caso de flexicoque, se seleccionó una sola muestra.

Para realizar la evaluación morfológica y determinar su composición elemental por microscopia electrónica de barrido (MEB), las muestras se dispersaron sobre una cinta conductora de grafito adherida al porta muestra y se analizaron en un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta FEG 250, equipado con un filamento de emisión de campo y detector de espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDX) marca EDAX.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo con un difractómetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO con las siguientes condiciones: ánodo de Cu (λ=1,5406 Å) operado a 45 kV - 40 mA, tamaño de paso 0,02°; tiempo por paso 40 s en un rango de 5°-90 ° en 2 Theta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio por microscopía electrónica de barrido de los coques retardados

Durante la caracterización de las muestras por MEB se obtuvieron imágenes con diferentes magnificaciones con la finalidad de evaluar la morfología con el mayor detalle posible. Para efectos de esta investigación se presentan algunas imágenes obtenidas a bajas magnificaciones (100X-400X), también imágenes obtenidas a 2.000X-6.000X e imágenes en altas magnificaciones para valorar detalles que requieren una mayor resolución. En la Fig. 1 se observa, que a bajas magnificaciones, las formas fueron irregulares sin morfología específica, con tamaños menores a 250 micrómetros, a excepción de la muestra Coque 29 en la que ya comienzan a observarse algunas partículas con morfología esférica (Fig. 1c). A medida que se incrementó la magnificación se observó que algunos de los granos estaban constituidos de esferas (Fig. 2 y 3) con tamaño mínimo de 8 micrómetros y máximo de 50 micrómetros. Estos resultados son consistentes con los primeros hallazgos en la caracterización micromorfológica de un coque de petróleo proveniente de los mejoradores venezolanos [17]. Por otro lado, en magnificaciones más altas (7000X a 50000X), se apreciaron cristales con morfologías tipo aguja con tamaños menores a 5 micrómetros (Fig. 4a)

Se hace necesario disertar sobre la posible formación de las esferas en el coque retardado, ya que el material carbonoso pareciera estar constituido por ellas. El crecimiento de cristales a partir del enfriamiento de materiales fundidos es uno de los fenómenos de formación de estructuras más interesantes, debido a que este proceso de no equilibrio podría dar lugar a muchas y diferentes morfologías durante el crecimiento del material (por ejemplo: agujas, material altamente poroso por crecimiento ramificado, discos, etc.) y todo ello depende de las características del material de partida como de las condiciones de operación [18]. La formación de dichas esferas pasa por la formación de una mesofase. En este sentido, varios investigadores observaron estructuras anisotrópicas en distintos coques de petróleo, adjudicando dicho comportamiento a precursores de cristales líquidos llamados mesofase, que comenzaban a formarse a partir de la fase líquida por encima de los 400 °C [19-20].

Para ahondar al respecto, se hace necesario diseñar experimentos que permitan estudiar cómo influyen las diferentes variables, por ejemplo: cantidad de asfaltenos presentes en el crudo de partida, gravedad API, temperatura y tiempo en el proceso de coquización, y de esta manera, seguir comprendiendo el complejo proceso de generación de las diferentes morfologías observadas.

Cuando se trabajó a mayores magnificaciones (Fig. 3), se observaron partículas muy pequeñas sobre los granos de coque más grandes, posiblemente producto de la desintegración mecánica del material. Además, se puede apreciar que la superficie interna de las esferas también es irregular (Fig. 4d). En la Fig. 5 se presenta una micrografía de un área representativa de un grano de coque y su análisis elemental por EDX. Este resultado servirá como referencia de la composición química semicuantitativa del coque retardado.

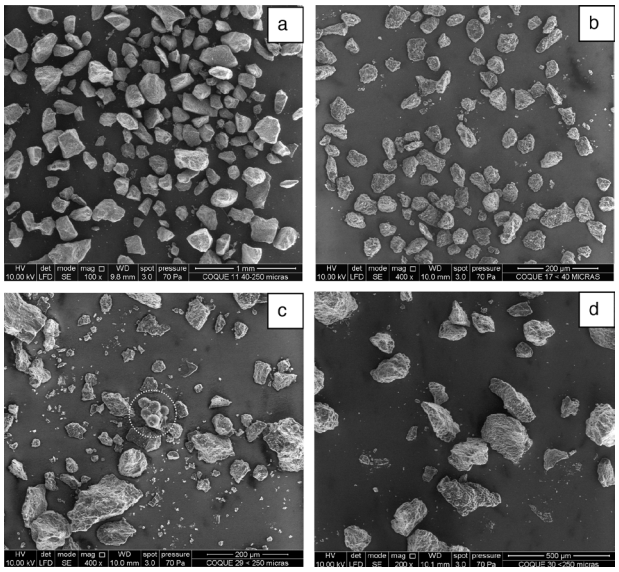


Fig. 1. Micrografías correspondientes a las muestras (a) Coque 11, (b) Coque 17, (c) Coque 29 y (d) Coque 30 tomadas a bajas magnificaciones (entre 100X y 400X)

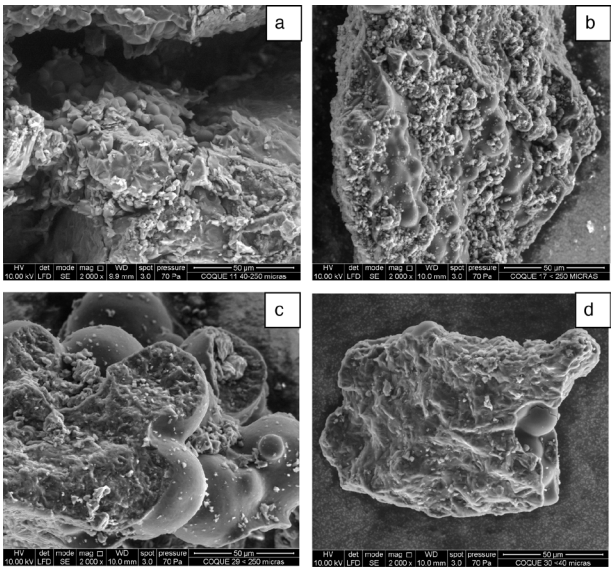


Fig. 2. Micrografías correspondientes a las muestras (a) Coque 11, (b) Coque 17, (c) Coque 29 y (d) Coque 30 obtenidas a una magnificación de 2000X

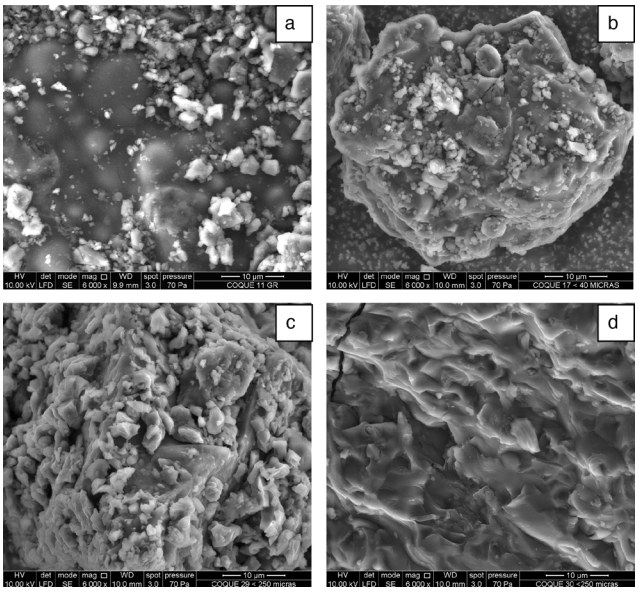


Fig. 3. Micrografías correspondientes a las muestras (a) Coque 11, (b) Coque 17, (c) Coque 29 y (d) Coque 30 obtenidas a una magnificación de 6000X

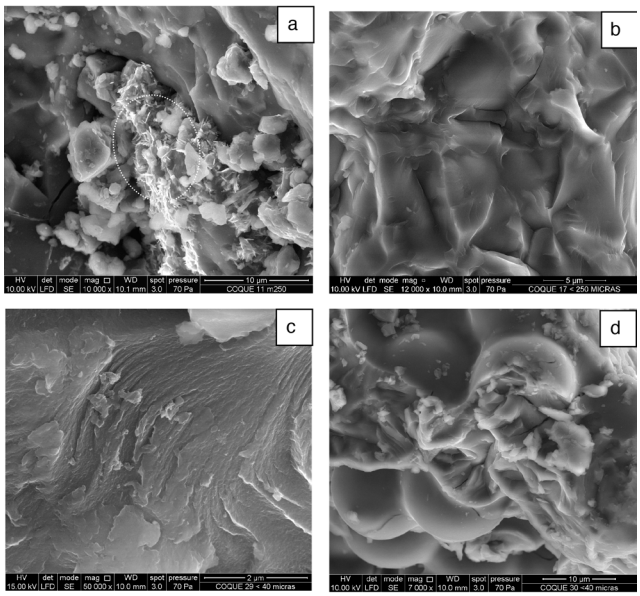
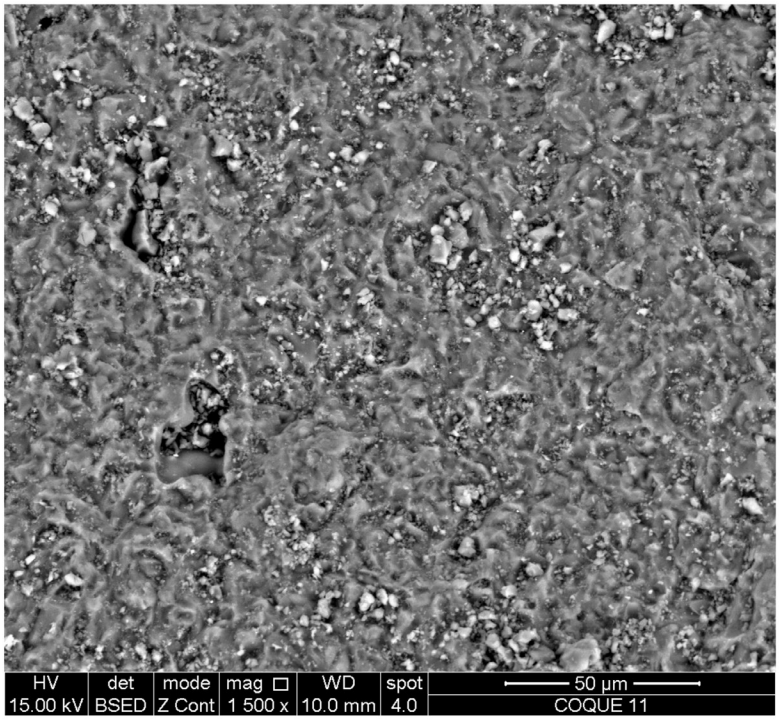
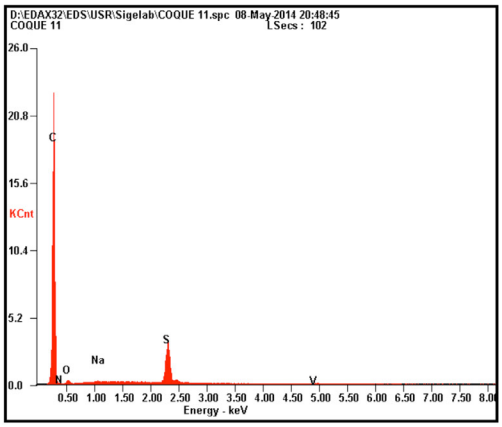


Fig. 4. Micrografías correspondientes a las muestras (a) Coque 11, (b) Coque 17, (c) Coque 29 y (d) Coque 30 obtenidas a diferentes magnificaciones (entre 7000X y 50000X)





Elementos	% Peso	% Atómico
C K	89,15	93,72
N K	2,06	1,86
O K	2,47	1,95
NaK	0,19	0,11
S K	5,84	2,30
V K	0,29	0,07

Fig. 5. Micrografía correspondiente a la muestra Coque 11, obtenida a 1.500X de magnificación y el análisis EDX

Estudio por difracción de rayos X de coques retardados

Los parámetros estructurales fueron analizados por DRX a través de la Ley de Bragg y la ecuación de Scherrer y comparados con los datos cristalográficos del grafito hexagonal (ficha ICDD No. 00-056-0159) [21]. En la Fig. 6 se muestran los patrones de difracción de rayos X realizados a los coques de petróleo provenientes de los mejoradores. Se observa la estructura típica de este tipo de materiales, con el máximo principal de difracción en 25,31° 2Theta (Plano 002) y una distancia interplanar de 3,516 Å de grupos policondensados (*Sheets*). Según los datos cristalográficos se encontraron los siguientes máximos para los cuatro materiales: 25,31° 2θ (002), 44,65° 2θ (100), 72,61 ° 2θ (110), 88,34° 2θ (006). Adicionalmente, empleando la ecuación de *Scherrer*, se determinó el espesor a lo largo del eje axial c (L_c), el cual fue de 26,8 Å. Los resultados fueron idénticos para las cuatro muestras, por lo que se puede decir que no se observaron diferencias estructurales entre los cuatro coques. Como se esperaba, los valores obtenidos señalan la existencia de un bajo grado de ordenamiento estructural, evidenciado por el ensanchamiento del máximo principal (002) y su baja simetría (Fig. 7), comparado con el ordenamiento reportado para el grafito hexagonal (ficha ICDD No. 00-056-0159).

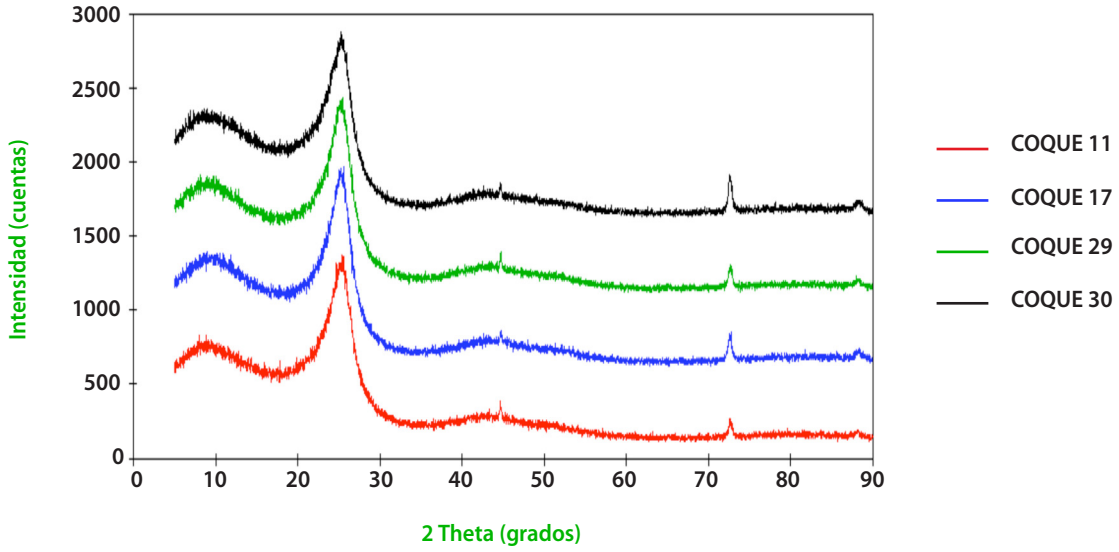


Fig. 6. Patrones de difracción de rayos X para las muestras Coque 11, Coque 17, Coque 29 y Coque 30

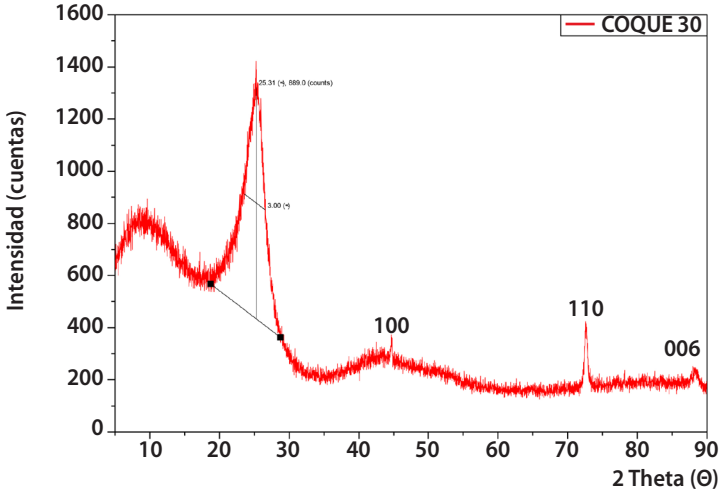


Fig. 7. Patrón de difracción de rayos X del Coque 30 y la identificación de los índices de Miller de los máximos o planos de difracción

Estudio por microscopía electrónica de barrido del flexicoque de alto vanadio

En la Fig. 8 se muestran las micrografías del flexicoque de alto vanadio con diferentes magnificaciones. Este material presenta estructuras porosas y a diferencia de los coques retardados, no posee arreglos o morfologías específicas; en su mayoría el material es irregular, inclusive visto con mayores magnificaciones.

Por otra parte, en altas magnificaciones se detectaron estructuras definidas que generaban mayor contraste (utilizando las señales de electrones retrodispersados), lo que sugiere la presencia de elementos de mayor numero atómico (Z). Por ello, se realizó análisis elemental por EDX y efectivamente se detectó la presencia de distintos compuestos inorgánicos. Por ejemplo, en las Figuras 9 y 10, se muestran las imágenes del flexicoque y los resultados del análisis elemental de dichos compuestos. Para el caso en discusión, en unas zonas se detectó una fase rica en vanadio y en otras el compuesto inorgánico estaba constituido mayoritariamente por calcio y azufre. Así mismo, se puede observar un comportamiento similar, aunque varían las proporciones entre los elementos constituyentes y la morfología en el compuesto inorgánico de tipo aguja, posiblemente asociada a la presencia de un óxido de vanadio (Fig. 9).

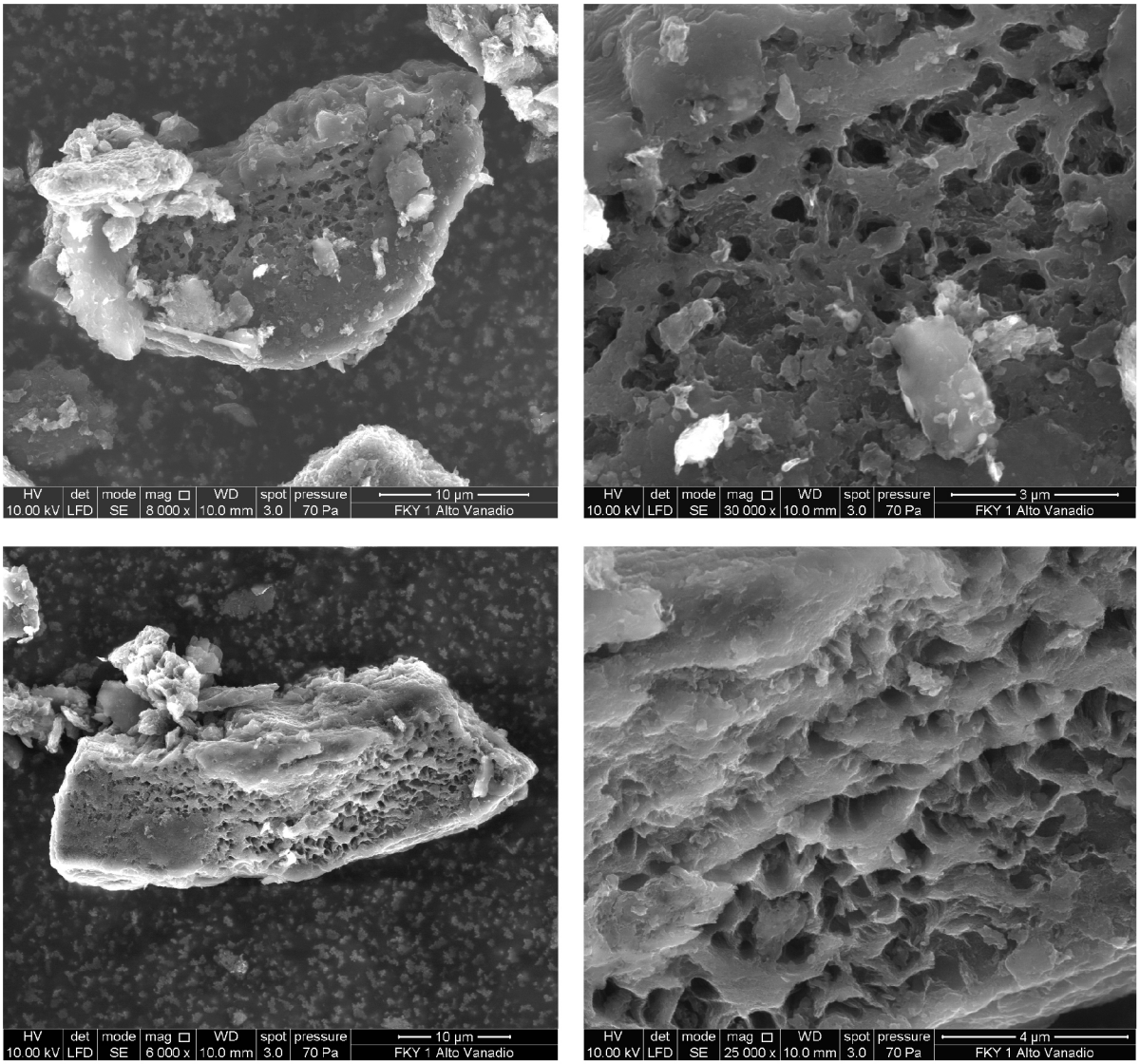
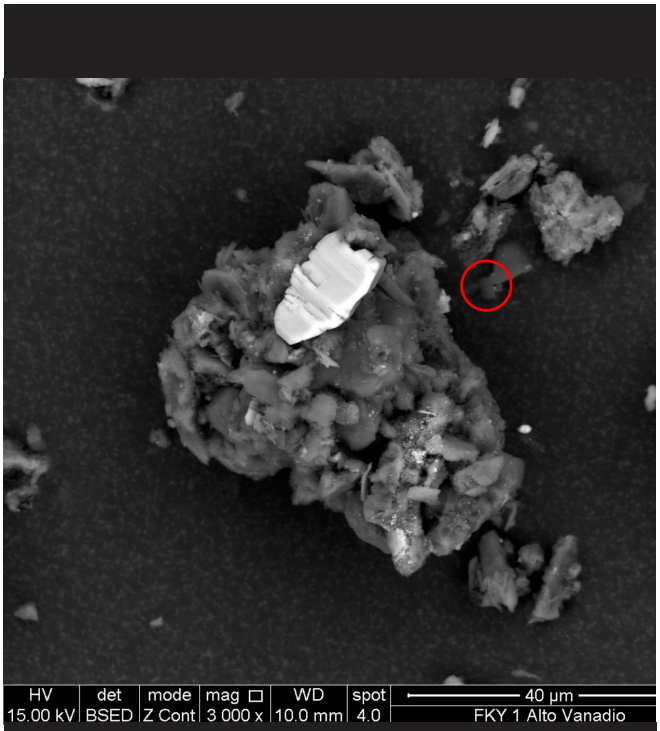
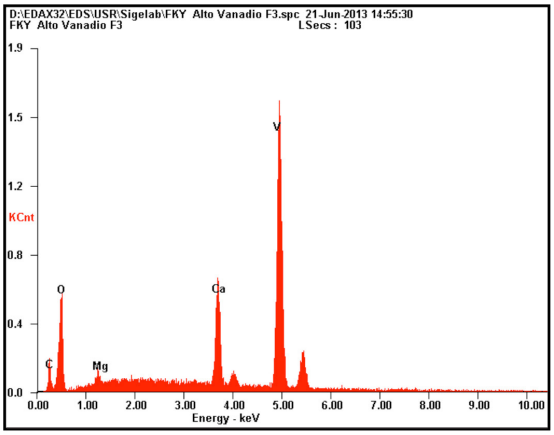
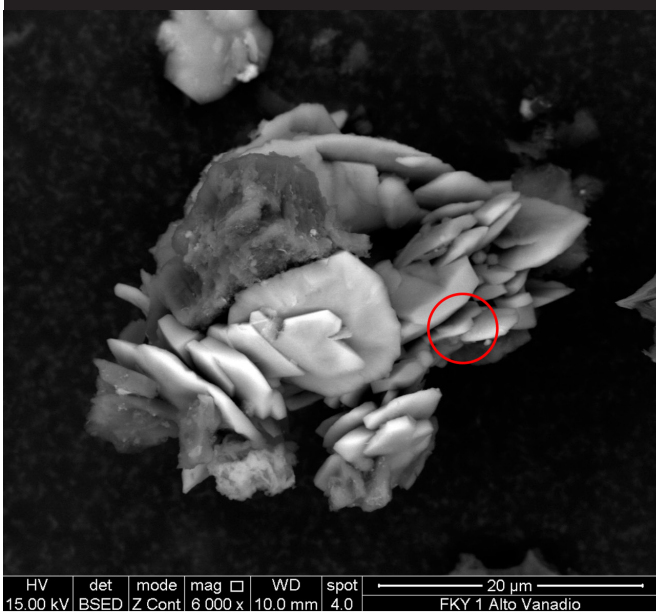


Fig. 8. Micrografías correspondientes a la muestra flexicoque de alto vanadio a distintas magnificaciones (entre 6000X y 30000X)



Elementos	% Peso	% Atómico
C K	3,53	9,12
O K	22,26	43,10
MgK	1,14	1,45
CaK	11,51	8,89
V K	61,56	37,44





Elementos	% Peso	% Atómico
C K	10,05	18,54
O K	34,43	47,68
MgK	23,71	16,38
CaK	30,29	16,75
V K	1,52	0,66

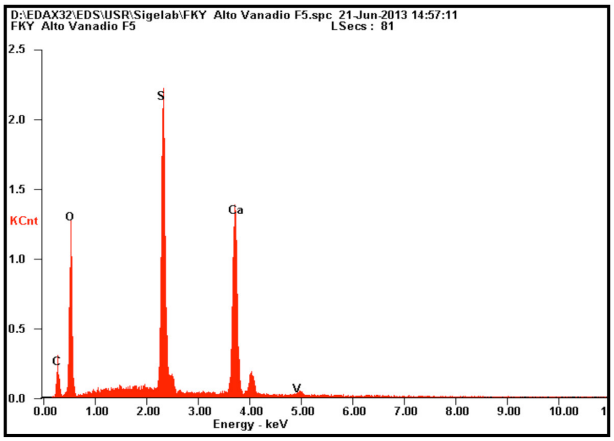
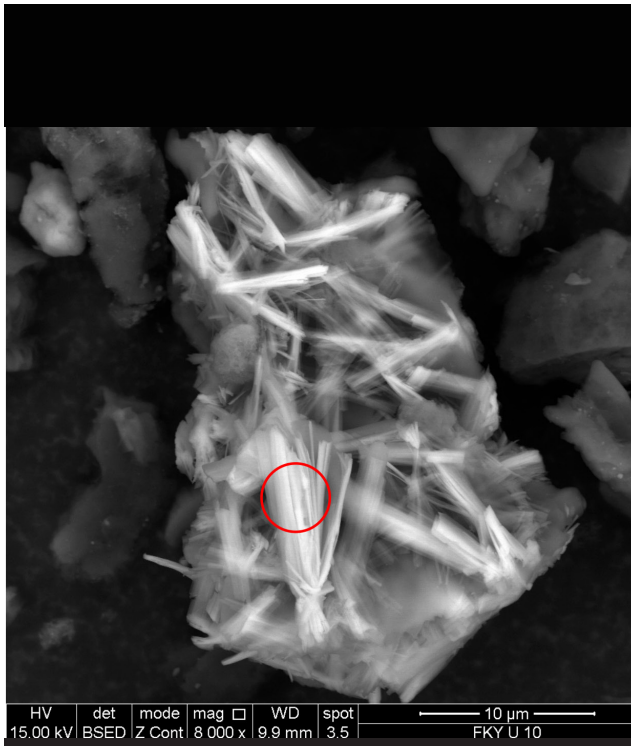
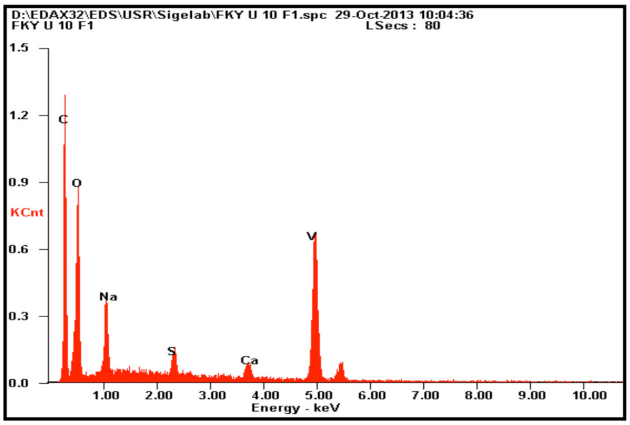
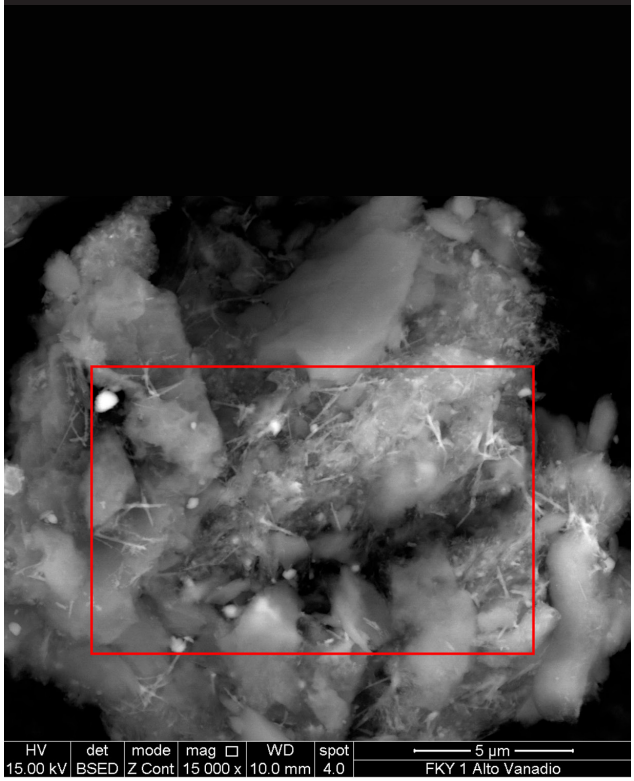


Fig 9. Micrografías a distintas magnificaciones correspondientes a la muestra flexicoque de alto vanadio y análisis EDX



Elementos	% Peso	% Atómico
C K	14,66	32,26
O K	17,75	29,33
NaK	3,94	4,53
S K	1,65	1,36
CaK	2,45	1,61
V K	59,55	30,90





Elementos	% Peso	% Atómico
C K	12,56	28,36
O K	18,55	31,44
NiL	3,51	1,62
NaK	1,26	1,48
MgK	0,39	0,44
AlK	0,92	0,92
SiK	3,77	3,64
S K	0,64	0,54
K K	0,44	0,31
CaK	3,34	2,26
V K	52,37	27,89
FeK	2,26	1,10

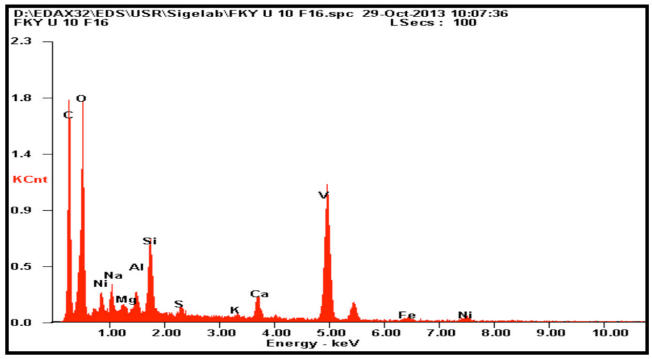


Fig. 10. Micrografías correspondientes a la muestra flexicoque de alto vanadio y sus análisis EDX

Estudio por difracción de rayos X del flexicoque de alto vanadio

A diferencia del coque retardado, en el flexicoque de alto vanadio se observa la presencia de nuevos planos de difracción (Fig.11), asociados a la existencia de fases cristalinas cuyas reflexiones coinciden con los siguientes compuestos: cuarzo (SiO_2) (Ficha: 01-087-2096); sulfato de calcio hidratado, $Ca(SO_4)(H_2O)_2$ (Ficha: 04-010-9409); óxido de vanadio con calcio y sodio hidratado, $NaCa_XV_3O_8{\cdot}2H_2O$ (ficha ICDD No. 00-016-0408); óxido de vanadio con calcio hidratado, $Ca_3V_{10}O_{28}(H_2O)_{17}$ (ficha ICDD No. 04-013-7594) y óxido de vanadio con calcio y magnesio hidratado, $Ca_2MgV_{10}O_{28}(H_2O)_{16}$(ficha ICDD No. 04-015-8501).

Adicionalmente, se observan dos planos cristalográficos típicos para este tipo de material (planos 002 y 100). El ancho del máximo en el plano 002 del flexicoque de alto vanadio es mayor que el del coque retardado, lo que sugiere un menor ordenamiento en el flexicoque. Esto último se corrobora con el espesor calculado a lo largo del eje axial c (L_c), el cual fue de 19,9 Å.

La presencia de metales en el coque de petróleo se reportó hace más de tres décadas. Por ejemplo, Ugarković en 1983 estudió el contenido de los constituyentes metálicos y su composición química en el coque de petróleo antes y después de ser tratado térmicamente a una temperatura de 2.400 °C [18]. El principal objetivo de la investigación fue estudiar la cinética de la separación del metal inducida por las altas temperaturas. Los resultados experimentales mostraron que los compuestos metálicos en el coque de petróleo estaban constituidos por óxidos, silicatos, sulfatos, sulfitos, fosfatos y carburos, su formación no sólo dependía de la temperatura y el tiempo de calentamiento, sino además del tipo de alimentación y de la concentración de metales en el coque de petróleo. Los autores observaron que durante el tratamiento térmico, algunos fueron transformados a fases más o menos inestables que facilitaron la remoción parcial o total de algunos metales. Además, identificaron Si, Al, K, Ca, Fe, Ni, Ti, V, Na, S, P, Cu y Cr. Todos estos metales a excepción del hierro, se removieron parcial o totalmente por medio del tratamiento térmico a 2400 °C.

En los últimos años, los niveles de estos metales se han incrementado en el coque de petróleo, debido a que las refinerías y mejoradores se han visto en la obligación de procesar crudos cada vez más pesados. Esta tendencia y cambios en la práctica de las refinerías y mejoradores de crudo, dictados por la economía del mercadeo de petróleo destinado a maximizar el rendimiento a productos más ligeros de alto valor, han resultado en un aumento en el contenido de azufre [22] y metales [7] en el coque de petróleo resultante. Estas "impurezas" tienden a concentrarse en el coque de petróleo, tal como se ha visto en este trabajo, en el que además de vanadio y níquel se encontraron otros elementos que podrían tener efectos en la aplicación final del coque de petróleo.

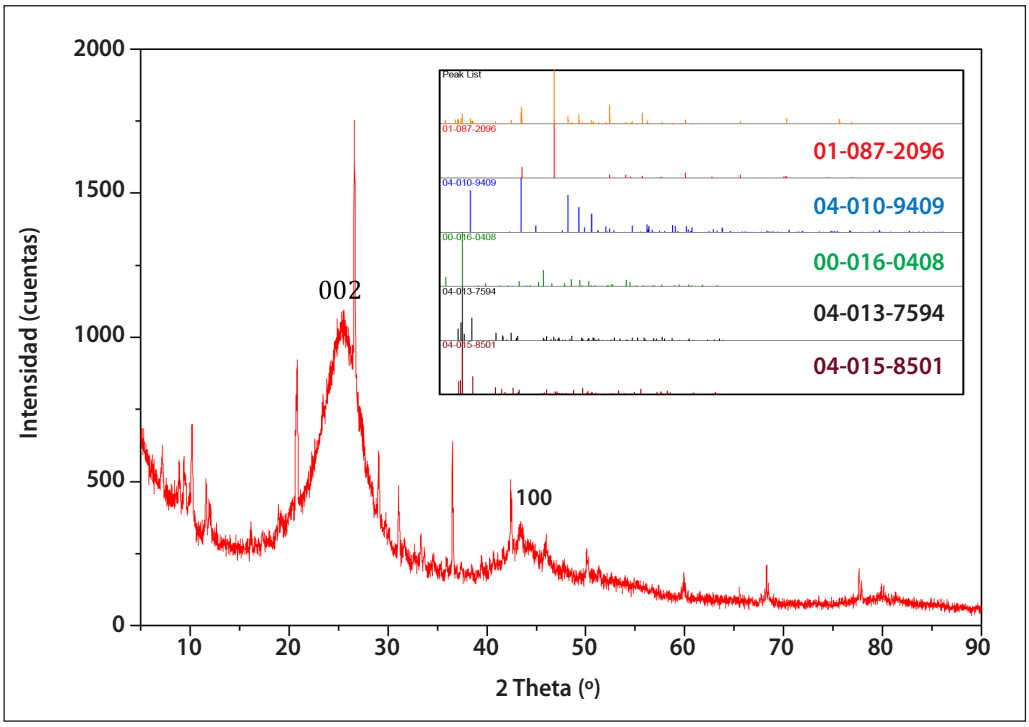


Fig. 11. Patrón de difracción de rayos X del flexicoque de alto vanadio y su comparación con las fases cristalinas identificadas: SiO_2, $Ca(SO_4)(H_2O)_2$, $NaCa_XV_3O_8{\cdot}2H_2O$, $Ca_3V_{10}O_{28}(H_2O)_{17}$ y $Ca_2MgV_{10}O_{28}(H_2O)_{16}$

CONCLUSIONES

Los coques retardados provenientes de diferentes plantas mejoradoras de crudo venezolano presentan una morfología similar a escala micro, haciéndose frecuente la presencia de microesferas en la superficie del material. Los patrones de difracción de rayos X de los coques de petróleo retardado fueron similares, lo que sugiere una misma estructura cristalina. Con los parámetros cristalográficos calculados (d_{002} y L_c) se corroboró el orden de corto alcance de estos materiales.

En el flexicoque de alto vanadio se encontraron morfologías irregulares con aparente porosidad en la mayoría de los granos analizados. Su ordenamiento estructural es menor al del coque retardado. Adicionalmente, se detectaron en la matriz carbonosa sólidos de distintas morfologías, cuya composición elemental evidenció compuestos de naturaleza inorgánica. Algunas de las fases cristalinas identificadas en el flexicoque de alto vanadio correspondieron con cuarzo (SiO_2), sulfato de calcio hidratado ($Ca(SO_4)(H_2O)_2$), óxido de vanadio con calcio y sodio hidratado ($NaCa_XV_3O_8{\cdot}2H_2O$), óxido de vanadio con calcio hidratado ($Ca_3V_{10}O_{28}(H_2O)_{17}$) y óxido de vanadio con calcio y magnesio hidratado ($Ca_2MgV_{10}O_{28}(H_2O)_{16}$).

Los resultados obtenidos en la caracterización microestructural y morfológica de los coques estudiados, serán referencia para futuras investigaciones y desarrollo de estos materiales en todos los campos de aplicación, principalmente para la Industria Petrolera Nacional.

REFERENCIAS

[1] Gary, J.H.; Handwerk, G.E. Petroleum Refining Technology and Economics, 1984.

[2] Dekker, M. Inc. ISBN 0-8247-7150-8. OCLC 10323572.

[3] Hydrocarbon refining staff. Refining Processes, 1998. Hydrocarbon Processing: ISSN 0887-0284: 62–64. November, 1998.

[4] Marsh, H. y col. Sci. (20): 289-302, 1985.

[5] Derbyshire, F. J.; Karsner, G. G.; Eser, S. Carbon; (25): 54-55, 1987.

[6] Eser, S.; Jenkins, R. G.; Malladi, M.; Derbyshire, F. J. Carbon; (24) : 77-82, 1986.

[7] Radenovic, A.; Terzic, K. Nafta 61 (3): 136, 2010.

[8] Sun, X.; Hwang, J.Y.; Huang, X.; Li, B. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 8(4): 249, 2009.

[9] Jiang, B. y col. Fuel (87): 1844, 2008.

[10] Anthony, E.J.; Iribarne, A.P.; Iribarne, J.V. Fuel Processing Technology (88): 535, 2007.

[11] Bizzi, C.A. y col. Microchemical Journal (96): 64, 2010.

[12] Meier, M. Cracking Behaviour of Anodes. Switzerland, R&D Carbon, 1996.

[13] Metrailer, J.W.; Royle, R.C.; Lahn, G.C. Properties of Cokes Produced in the Flexicoking Process. Petroleum Derived Carbons Chapter 3: 38–46. Chapter DOI: 10: 10 ACS Symposium Series (21). ISBN13: 9780841203051, 1° junio 1976.

[14] Montenegro, M. C. Estudio de Factibilidad Técnico–Económico para la Instalación de una Planta de Calcinación de Coque Verde de Petróleo Grado Ánodo para la Industria Nacional del Aluminio. Trabajo de Grado. Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre". Vicerrectorado. Departamento de Ingeniería Industrial, Puerto Ordaz, 2007.

[15] Rudnick, L.R.; Galyat, L.G. Energy & Fuels. (5):733-738, 1991.

[16] Siskin, M. y col. Chemical Approach to Control Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. In: Energy & Fuels, 20, (5): 2117-2124, 2006.

[17] Müller, Y. y col. Micromorfología de un coque obtenido del proceso de coquización retardada, II Congreso Nacional de Química del Petróleo, 2012, Noviembre 6-9, Barquisimeto, Venezuela.

[18] Ugarcovic, D.; Legin, M. Alteration of metallic microconstituents in petroleum coke by high temperature treatment, Carbon. Vol. 24: (2), 195-201, 1986.

[19] .Lee, M. y col. R. ACS Div Fuel Chem 43 (2) 271–277, 1998.

[20] Onder, H.; Bagdoyan, E.A. Everything You Wanted to Know About Petroleum Coke, A Handbook. Allis Mineral Systems, Kennedy Van Saun. 131, 1993.

[21] The International Centre for Diffraction Data, PDF-4, 2012.

[22] Onder, H.; E.A. Bagdoyan. Everything You Wanted to Know About Petroleum Coke, A Handbook. Allis Mineral Systems, Kennedy Van Saun. 131, 1993.

MICROACTIVIDAD DE COQUES RETARDADOS OBTENIDOS DEL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ"

Juan C. De Jesus
PDVSA Intevep

Andrea Silva
PDVSA Intevep

Cynthia Urdaneta
PDVSA Intevep

María Eugenia Valera
PDVSA Intevep

Luis Aguilera
PDVSA Intevep

Luis F. D´Elia Camacho
PDVSA Intevep

RESUMEN

La República Bolivariana de Venezuela es actualmente el tercer productor mundial de coque de petróleo, debido principalmente a las actividades de mejoramiento de los crudos provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" (FPOHC). Dada la naturaleza refractaria de las cargas procesadas, el coque de petróleo generado es esencialmente de calidad combustible, con aplicaciones específicas en el mercado internacional. Su aprovechamiento se lleva a cabo en países que aplican las tecnologías de combustión y gasificación, mediante procesos protegidos en los cuales no siempre son revelados abiertamente detalles cruciales relacionados con el complejo manejo operacional de esta alimentación. En el presente estudio se discuten resultados de reactividad, a escala laboratorio, de muestras de coque recolectadas en los mejoradores de la FPOHC, sometidas a reacciones de pirólisis, combustión y gasificación. Para ello, estudios de termogravimetría acoplada a un analizador de gases del tipo cuadrupolar, realizados en diferentes atmósferas reactivas, permitieron estudiar el comportamiento de coques de petróleo provenientes de cuatro mejoradores de la FPOHC. Si bien los resultados permitieron observar aspectos interesantes relacionados con la medición de la transformación cuantitativa de los coques de petróleo a CO_2 y gas de síntesis, en líneas generales se concluye, que mediante la aplicación de estos ensayos de laboratorio no es posible diferenciar estadísticamente los materiales entre sí, sugiriendo que estos coques de petróleo tendrían una reactividad similar como combustibles independientemente de su procedencia.

MICROACTIVITY STUDIES OF DELAYED PETROLEUM COKE OBTAINED FROM THE UPGRADING OF FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO "HUGO CHÁVEZ" HEAVY OILS

ABSTRACT

Venezuela is currently the third producer of petroleum coke in the world, mainly due to the upgrading of crudes belonging to the Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez". Owing to the refractory nature of the feedstock, the venezuelan petroleum coke is essentially combustible grade, with specific applications in the international market. Its consumption is carried out mainly in countries that apply combustion and gasification technologies by means of patented processes in which very often crucial details related with operational issues are not openly disclosed. In the present study, experimental results collected at laboratory scale are discussed, where the activity of real samples collected from the upgraders are tested employing model reactions of pyrolysis, combustion and gasification. To accomplish this task, thermogravimetry coupled to a quadrupole gas analyzer is carried out in different atmospheres to compare the activity of samples collected from four different plants in the upgraders. Despite the fact that the application of the laboratory tests allowed the substantiation of interesting results related with the quantitative transformation of the petroleum cokes to CO_2 and synthesis gas, it is generally concluded that by the application of the described laboratory tests it is not possible to statistically differentiate the materials, suggesting that despite of clear differences in their origins the petroleum cokes generated would show similar behavior as combustibles.

INTRODUCCIÓN

La República Bolivariana de Venezuela genera actualmente alrededor de 20.000 toneladas métricas por día (TPD) de coque de petróleo en su circuito refinador-mejorador, convirtiéndose en el tercer productor del mundo por debajo de Estados Unidos y China [1], y se prevé que dicha cantidad se incrementará significativamente cuando comiencen a operar nuevos proyectos planificados para la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez" (FPOHC).

Dada la naturaleza aromática-asfalténica y la presencia de altas cantidades de azufre y metales en los crudos pesados y extrapesados almacenados en grandes cantidades en la FPOHC, el coque de petróleo producido como consecuencia de la aplicación de las tecnologías de rechazo de carbón al mejoramiento de los mismos, posee baja calidad y es por tanto categorizado principalmente como de calidad combustible, con aplicaciones para la generación termoeléctrica y en plantas productoras de cemento para la operación de los hornos industriales usados para el procesamiento de la materia prima mineral [2-4]. El coque de petróleo en general posee una alta cantidad de carbono fijo y bajo contenido de cenizas, lo cual le otorga a este sólido en principio, un alto poder calorífico en comparación con combustibles sólidos tradicionales como el carbón mineral. Este material posee altas cantidades de ceniza y materia volátil. Sin embargo, en el coque de petróleo, la presencia de materia volátil, metales como níquel (Ni) y vanadio (V), además de altas cantidades de azufre, generan algunos problemas operacionales. La materia volátil producida colateralmente durante el calentamiento a alta temperatura del coque de petróleo, está constituida por hidrocarburos poliaromáticos, conocidos comúnmente como alquitrán o brea (del inglés *tar*), que por ser cancerígenos, ocasionan inconvenientes durante procesos de calcinación, combustión y gasificación de este material. La presencia de Ni y V produce, de acuerdo con la atmósfera de reacción, óxidos puros o mixtos de diferente estequiometría, dónde se cree que el V_2O_5 en particular, puede ejercer un efecto importante en la catálisis del proceso de combustión [5]. La volatilización de estas especies metálicas ocasiona colateralmente problemas operacionales y ambientales [6]. Finalmente, las altas cantidades de azufre son convertidas durante la combustión a SO_2, el cual origina los conocidos problemas ambientales denominados "lluvia ácida", por lo cual las instalaciones que emplean coque de petróleo para generación de energía deben estar dotadas de complejos y costosos sistemas de tratamiento para los gases de salida. Todos estos inconvenientes transforman al coque de petróleo en un combustible sólido alternativo de bajo costo, cuya comercialización ha estado dirigida primordialmente hacia aquellos países dónde se aplican tecnologías comerciales con modificaciones propietarias para el manejo de los inconvenientes operacionales antes descritos. Muchos de los arreglos operacionales requeridos para manejar eficientemente el coque de petróleo como combustible de manera confiable, no son compartidos abiertamente por los consumidores mayoritarios, ubicados principalmente en el continente asiático, dónde China y Japón importan en conjunto unas 34.000 TPD, que representan el 32 % del consumo mundial [7], por lo que se justifica la investigación en aspectos claves de la reactividad química de estos sólidos, con el fin de conocer detalles fundamentales que permitan definir ventajas competitivas en la comercialización y negociación de las tecnologías que aprovechan estos materiales como combustibles.

Químicamente hablando, hay tres grandes procesos involucrados en el aprovechamiento de los coques de petróleo grado combustible, a saber: pirólisis, combustión y gasificación.

PIRÓLISIS

La pirólisis se puede definir como el calentamiento en una atmósfera inerte del coque de petróleo para conseguir la eliminación de la materia volátil y el reordenamiento estructural de la matriz de carbono para alcanzar cierto grado de grafitización. Usualmente, la cantidad de materia volátil en los coques de petróleo puede oscilar entre 5-16 % en peso. Este proceso pirolítico es conocido alternativamente como calcinación o devolatilización y se aplica principalmente a coques de relativa alta pureza, obtenidos del procesamiento de cargas livianas. Los productos de calcinación parcial o totalmente grafitizados se emplean para la manufactura de electrodos necesarios en diversas aplicaciones metalúrgicas y la producción colateral y manipulación de la materia volátil es usualmente un problema serio en las instalaciones industriales [8-10]. Si bien el proceso de pirólisis persigue a nivel comercial los propósitos antes descritos, durante cualquier aplicación que implique el calentamiento del coque de petróleo a temperaturas mayores a 500 °C debe esperarse la producción de volátiles, como es el caso de los tratamientos que se discutirán a continuación y que implican el aprovechamiento de los coques de petróleo como combustibles.

COMBUSTIÓN

La combustión del coque permite generar energía, usualmente a través de la producción de vapor de agua que alimenta turbinas eléctricas, pero su aplicación extendida está limitada por los problemas operacionales antes descritos, lo cual complica la sustitución irrestricta de las fuentes convencionales como el carbón mineral, gas natural o combustibles líquidos por coque de petróleo. La producción colateral de CO_2 y SO_2 durante la combustión del coque de petróleo ocasiona un severo impacto ambiental. La problemática para la generación de CO_2, implícita al uso de coque de petróleo es común en todos los combustibles fósiles y para la mitigación del efecto invernadero se plantean en la actualidad agresivas y costosas estrategias como la adsorción o secuestro del CO_2 en el mar, en minas abandonadas y pozos petroleros [11]. Para el caso del azufre, en cambio, la alta cantidad de este elemento en los coques grado combustible, en comparación con las fuentes tradicionales, representa un reto para su aprovechamiento eficiente. Industrialmente, se aplican diversas estrategias para la remoción de este compuesto de los gases de combustión que emanan de las plantas térmicas [12].

GASIFICACIÓN

En este proceso endotérmico se consigue almacenar energía alternativamente, mediante la combustión incompleta del coque de petróleo, aprovechando la conveniente generación

de gas de síntesis (CO e H_2), el cual puede aprovecharse de diversas maneras como la producción de combustibles líquidos de alta pureza, químicos y energía [13]. A nivel comercial, la tecnología de gasificación opera extendidamente empleando vapor de agua en un proceso mantenido a altas temperaturas (1.500 °C), y el coque de petróleo con un muy bajo contenido de cenizas no se emplea directamente; sino que se usa para diluir otros sólidos combustibles (carbón mineral, biomasa, etc.), con lo que se consigue un adecuado funcionamiento dentro de los reactores [14].

La evaluación experimental de los procesos de pirólisis, combustión y gasificación de los coques de petróleo venezolanos es una actividad retadora que podría ayudar a comprender y predecir el comportamiento de estos materiales en las tecnologías comerciales, posicionando a PDVSA con información valiosa, que permitiría la comercialización de los materiales y la selección de tecnologías con un criterio técnico económico apropiado.

En el presente trabajo, se seleccionaron varias muestras de coque de petróleo provenientes de los cuatro mejoradores operando actualmente en la FPOHC, que se sometieron a evaluaciones a escala laboratorio en los modos de pirólisis, combustión y gasificación. Para los ensayos se seleccionó un montaje en el que termobalanzas acopladas a analizadores de gases del tipo cuadrupolar, permitieron llevar a cabo estudios sistemáticos del comportamiento de las diferentes muestras durante tratamientos químicos resultantes de la acción de distintas atmósferas de reacción. Los detalles inherentes a la actividad del coque de petróleo en estos ensayos de laboratorio arrojaron interesantes descubrimientos que permiten valorar la utilidad de estos estudios en la predicción del comportamiento de los coques de petróleo venezolanos a escala industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

Selección y manipulación de las muestras

Se seleccionaron varias muestras representativas de cada uno de los cuatro mejoradores que conforman el Complejo de Mejoradores "José Antonio Anzoátegui" (CMJAA). En visitas de campo, las muestras se recolectaron de diferentes lugares de almacenamiento dentro de cada instalación industrial, y envasadas en tambores de 200 kg para luego ser transportadas a un sitio de acopio dónde se procedió a la molienda, homogeneización y tamizado, reservando en envases de 5-6 kg las fracciones entre 74-250 µm, que fueron finalmente estudiadas en los laboratorios de PDVSA Intevep. Para las evaluaciones de reactividad descritas en el presente trabajo, las muestras se pulverizaron previamente en un mortero de ágata hasta obtener un material muy fino. Los mejoradores se identificaron para efectos del presente estudio como A, B, C y D, mientras que las muestras tomadas con fines estadísticos de diferentes pilas de coque de petróleo dentro de cada mejorador se identifican respectivamente con un número, tal como se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Identificación de muestras de coque de petróleo seleccionadas para el presente estudio

Mejorador	Muestra
A	A1 A2 A3 A4 A5
B	B1 B2 B3
C	C1 C2 C3
D	D1 D2 D3

Estudios de reactividad

Para todos los estudios de reactividad discutidos en el presente trabajo se empleó una combinación de dos equipos: una termobalanza y un analizador de gases conectado en línea a la salida de la misma. Una termobalanza es un dispositivo que permite seguir los cambios de peso mientras una muestra se calienta de manera controlada entre una temperatura inicial, usualmente temperatura ambiente, hasta un máximo decidido de acuerdo al tipo de estudio. El calentamiento en modo no isotérmico se realiza convenientemente a través de una rampa lineal de temperatura mediante un controlador que forma parte del instrumento. Para evitar los inconvenientes difusionales en los procesos térmicos, se prefiere emplear cantidades de muestra por debajo de los 10 mg. Durante el calentamiento controlado se hace circular rutinariamente dentro del equipo un gas inerte que arrastra fuera del instrumento a los compuestos gaseosos generados como producto de los procesos de descomposición térmica, es posible utilizar adicionalmente otros gases, con el objetivo de observar el comportamiento reactivo de la muestra en estas circunstancias. Cuando la termobalanza se acopla a un detector de gases, conjuntamente con el

estudio termogravimétrico, es posible recabar evidencias sobre la composición de los productos de los diferentes procesos térmicos o reactivos aplicados a la muestra. En el caso de los analizadores de gases del tipo cuadrupolar, los gases de salida son ionizados por impacto de electrones y los iones formados son filtrados por un sistema eléctrico y cuantificados por un detector. Los analizadores del tipo cuadrupolo de masas son versátiles y tienen un tiempo de respuesta muy rápido, del orden de unos pocos milisegundos, con lo cual, reaccionan rápidamente a los cambios de concentración en la corriente de gases analizada. Sin embargo, la calibración de los mismos es un tanto más compleja que para el caso de los detectores infrarrojos o cromatográficos. En el presente estudio, para la calibración de las temperaturas se empleó oxalato de calcio dihidratado, mientras que en los casos indicados, el análisis de los gases emitidos se hace de una manera semicuantitativa, determinando el área bajo las curvas de intensidad vs temperatura a través del programa NETZSCH Proteus®, *Thermal Analysis* versión 5.2.1 (2011). Las áreas bajo las curvas de intensidad vs. temperatura se normalizan contra el peso de muestra, mientras que las posibles variaciones en sensibilidad se corrigen empleando periódicamente una muestra testigo. Se presentan en este trabajo relaciones de área para los gases más importantes detectados en cada estudio. Para completar los estudios, se emplean dos montajes: uno para el caso de las reacciones en atmósfera "seca" (pirólisis y combustión) y otro más complejo, para el caso de las reacciones en presencia de vapor de agua (gasificación); ya que en este último caso se requiere evitar la condensación de agua en puntos fríos a lo largo del sistema.

Pirólisis

Los estudios se llevaron a cabo empleando una termobalanza, modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx, marca Netzsch, acoplada a un analizador de gases modelo cuadrupolar, marca Pfeiffer, modelo Omnistar GS301. Se utiliza como gas de arrastre argón, circulado dentro del sistema a un flujo de 65 mL/min. La muestra se calienta en a una rampa de calentamiento de 20 °C/min, desde 25 a 1200 °C. Se realiza el seguimiento de las señales correspondientes a CH_4 y H_2, en 15 y 2 UMA, respectivamente.

Combustión

Se utilizó el mismo montaje empleado para los estudios de pirólisis, pero se usa una mezcla de aire sintético, alimentado continuamente a un flujo de 50 mL/min, conjuntamente con gas de purga a 10 mL/min (Ar). La temperatura se aumenta linealmente entre 25 y 1000 °C en una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Además de registrar las pérdidas de peso, se mide simultáneamente la calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de la cual, por calibración con el punto de fusión de patrones metálicos, es posible estimar un valor para el calor de combustión de las muestras. Para el seguimiento en línea de los productos de combustión, se sintoniza el cuadrupolo de masas para detectar las señales: 18, 28, 44 y 64 UMA, correspondientes a H_2O, CO, CO_2 y SO_2, respectivamente.

Gasificación

Se empleó una termobalanza, marca Netzsch, modelo STA 449F3–Jupiter®. Se hizo pasar una mezcla de argón saturado con vapor de agua a razón de 50 mL/min, termostatizado a 30 °C y con una humedad relativa de 40 %. Adicionalmente, la termobalanza requiere de la circulación de un flujo de argón seco para proteger la electrónica, a un caudal adicional de 15 mL/min. Para evitar la condensación de agua, las experiencias se inician a los 100 °C, una vez que se estabiliza la corriente de entrada en el sistema. El calentamiento se realiza mediante dos etapas simultáneas: en la primera se opera un proceso lineal entre 100 y 1100 °C en una rampa de 10 °C/min y luego de alcanzar la temperatura final el sistema se mantiene durante dos horas en modo isotérmico, con el propósito de asegurar la finalización de la reacción de gasificación. Como detector de gases se empleó un espectrómetro de masas, marca Netzsch, modelo QMS 403C Aëolos. Las señales debidas a la emisión de CO (28 AMU), H_2 (2 AMU) y CO_2 (44 AMU) se evaluaron para este caso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pirólisis

El termograma típico registrado durante el calentamiento en atmósfera inerte de la muestra de coque de petróleo C1 hasta 1200 °C se presenta en la Fig. 1.

Durante la experiencia ocurren varios procesos de pérdida de masa que al final del estudio reportan para la muestra C1 la desaparición de un total de aproximadamente 16 % de la masa inicial. La porción del coque de petróleo que desaparece durante el calentamiento en atmósfera inerte, conocida como "materia volátil", se estima gravimétricamente según la norma ASTM D3175, como la masa resultante del calentamiento de materiales carbonosos hasta 950 (± 20) °C, bajo condiciones específicas controladas. Si bien en líneas generales, los resultados termogravimétricos reportados en el presente trabajo han sido aplicados libremente en la literatura para estimar la materia volátil en coques de petróleo [15], el objetivo central del presente estudio es establecer correlaciones empíricas entre las muestras estudiadas y no alcanzar un método alternativo de estimación de la materia volátil.

En la Fig. 2 se muestran los resultados para la producción de los principales gases emitidos simultáneamente durante la pirólisis de la muestra C1; y que complementan el estudio termogravimétrico mostrado en la Fig. 1.

En la Fig. 2 se aprecian los principales gases detectados en la reacción de pirólisis del coque de petróleo representativo C1, que son CH_4 y H_2. La producción de CO, H_2O, CO_2 y O_2 que se detectó simultáneamente es muy pequeña, como corresponde al conocimiento de que la cantidad de oxígeno elemental presente en los coques de petróleo es relativamente baja.

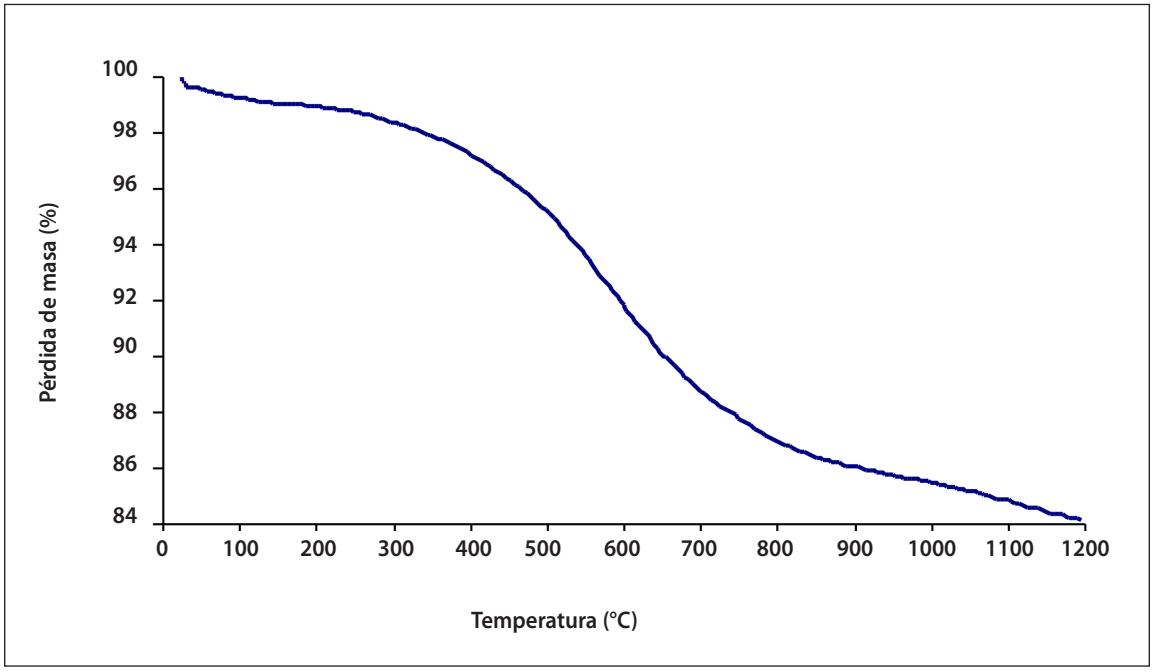


Fig. 1. Termograma resultante del tratamiento en atmósfera inerte de la muestra de coque de petróleo C1

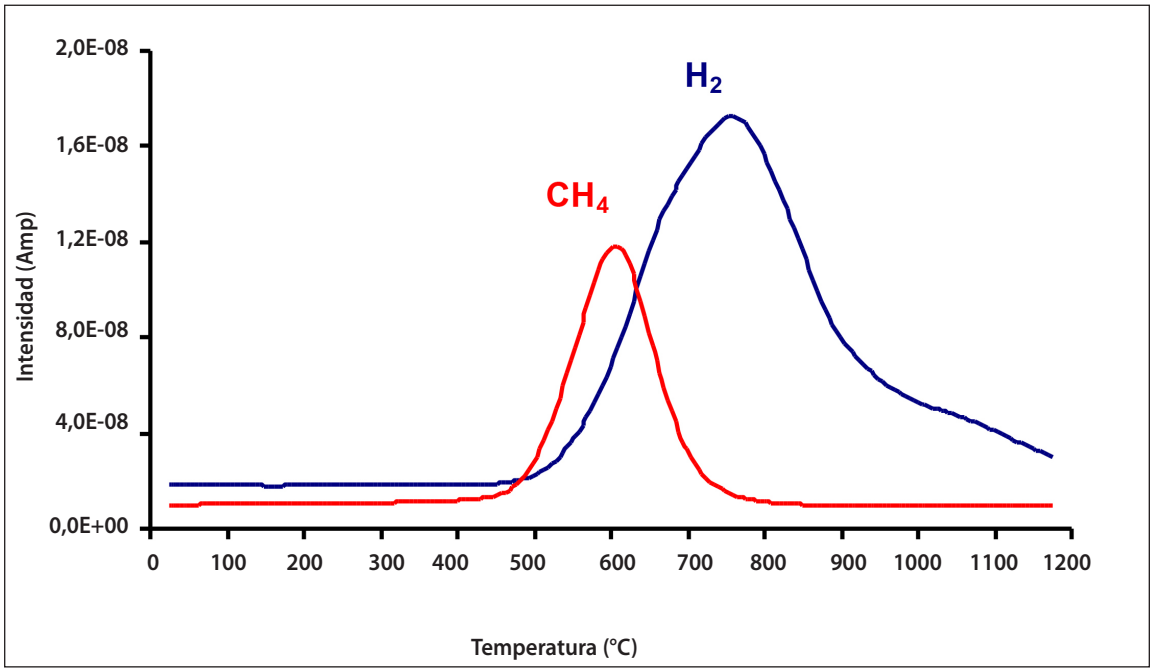


Fig. 2. Producción de CH_4 y H_2 durante la reacción de pirólisis de la muestra de coque de petróleo C1

Ya se describió que la producción de alquitranes no sería detectable en las condiciones de nuestras experiencias, por lo que la evolución de CH_4 y H_2 será el objeto central del análisis químico del proceso de pirólisis. Según la Fig. 2, la emisión de CH_4 ocurre mediante una señal perfectamente simétrica con un máximo localizado alrededor de los 600 °C, mientras que la producción de H_2 se origina más tardíamente, con una envolvente ancha y asimétrica centrada en aproximadamente 780 °C.

De relevancia al propósito medular del presente trabajo es intentar comprender químicamente la evolución de materia durante el tratamiento pirolítico de los coques de petróleo. En líneas generales, el proceso térmico en atmósfera inerte puede describirse simplificadamente mediante la siguiente secuencia esquemática:

Coque de petróleo ---------- Ceniza + Alquitrán/Brea + Gases (1)

La emisión de materia volátil corresponde al desprendimiento combinado de los alquitranes o breas, hidrocarburos altamente viscosos y pesados y de naturaleza poliaromática [16]; así como gases, en la que se comprueba en la literatura principalmente la producción de CH_4 e H_2 [17]; tal como se reporta en el presente estudio.

El analizador de masas cuadrupolar representa una alternativa versátil para el seguimiento en línea de la producción de CH_4 e H_2, ya que los alquitranes más pesados tienden a ser retenidos por condensación, antes de llegar al punto de detección.

Estudios previos han permitido modelar lo que sería la molécula representativa de un coque de petróleo venezolano [18], y con base en esta estructura; en la Fig. 3 se presenta una propuesta esquemática simplificada para explicar la producción de CH_4 y H_2 observada durante el desarrollo de la pirólisis.

En el paso 1, las cadenas alifáticas que sustituyen parcialmente la estructura poliaromática, se presume que producen por descomposición el CH_4 observado durante la pirólisis; mientras que en el paso 2, la generación de H_2 se sugiere que es debida a la reacción intramolecular entre entidades poliaromáticas previamente dealquiladas, para conducir a una especie de polimerización previa a la formación de precursores de grafito. La medición de la producción de CH_4 y H_2 durante las experiencias de pirólisis podría emplearse para caracterizar la estructura química de los coques de petróleo. La producción de CH_4 permitiría una estimación empírica de la cantidad de cadenas alifáticas presentes en el coque de petróleo y posiblemente su extensión en número de átomos de carbono.

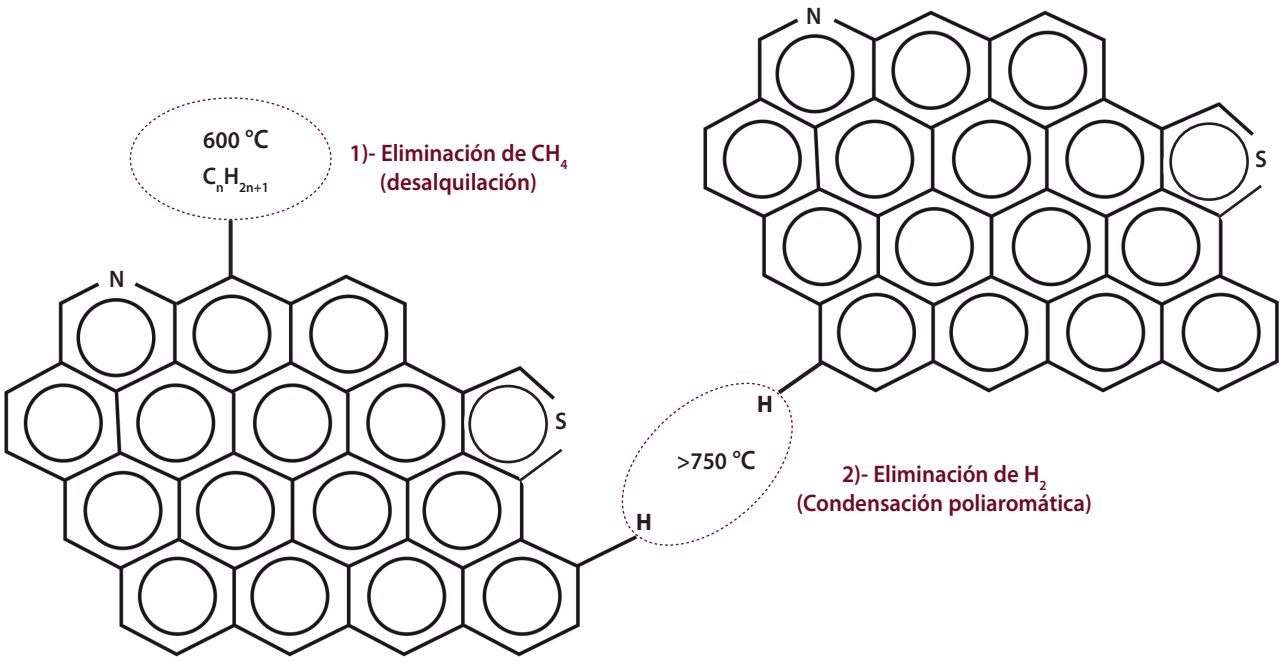


Fig. 3. Representación esquemática simplificada del coque de petróleo y esquema propuesto para la formación de CH_4 y H_2 durante su pirólisis

Por otro lado, la evolución de H_2 permitiría una estimación de la aromaticidad y de la tendencia a la polimerización del material de partida para dar estructuras carbonosas cada vez más ordenadas.

Con relación al nitrógeno y el azufre presentes en el coque de petróleo, las intensidades correspondientes a la emisión de NH_3 y H_2S como productos primarios son muy bajas en las condiciones experimentales empleadas. Es posible que una buena parte de estos heteroátomos permanezca en las cenizas de la pirólisis, pero la comprobación de esta hipótesis requiere de estudios adicionales.

A pesar de la naturaleza semicuantitativa de los resultados del análisis de gases discutidos en el presente trabajo, los resultados obtenidos son interesantes; a la espera de un próximo escenario analítico en el que se pueda acometer una cuantificación más precisa que permita verificar la validez de todos estos planteamientos.

Estudio de repetibilidad de las reacciones de pirólisis

Para verificar la repetibilidad de las reacciones de pirólisis en el montaje experimental del presente estudio y comprobar la confiabilidad de los datos obtenidos, se realizó un triplicado para el caso de la muestra C1, para cuantificar a partir de los termogramas, la cantidad de "materia volátil" liberada durante la reacción y se evalúan semicuantitativamente las intensidades de los dos principales productos gaseosos de la reacción a través de las curvas, intensidad vs. tiempo registradas con el cuadrupolo de masas.

Los resultados obtenidos en el estudio de repetibilidad de la pirólisis del coque C1 se presentan en la Tabla 2, donde además del porcentaje de volátiles, se reportan las temperaturas de emisión para las señales de los productos principales H_2 y CH_4, así como el cociente entre las áreas de las señales de dichos gases.

En la Tabla 2 se muestra que la cantidad de materia volátil liberada para el triplicado alcanza un valor promedio de 16,1±0,4 %. Por otra parte, las temperaturas de máxima velocidad de emisión para los gases H_2 y CH_4, fueron 758,5±1,5 °C y 605,9±0,6 °C, respectivamente. Los valores de temperatura de emisión para el H_2 presentan una ligera, pero mayor dispersión en comparación con el CH_4, pero tal como se mencionó anteriormente la envolvente de la señal de H_2 es ancha y asimétrica, dificultando la determinación precisa del máximo de temperatura de emisión. En cuanto al cociente de la relación de áreas $A(CH_4/H_2)$, se obtiene un promedio de 0,34±0,03. Estos valores permitirán evaluar a continuación, con un conveniente sentido estadístico, los resultados de la pirólisis del resto de los coques de petróleo obtenidos de la FPOHC.

Tabla 2. Estudio de repetibilidad de la pirólisis de la muestra C1

Coque C1	Masa, (mg)	Volátiles (%)	T_{H_2}(°C)	T_{CH_4}(°C)	$A_{(CH_4/H_2)}$
Muestra 1	10,104	16,5	757,5	605,2	0,332
Muestra 2	10,230	15,7	760,2	606,3	0,371
Muestra 3	9,402	16,0	757,9	606,1	0,318
Promedio	9,912	16,1	758,5	605,9	0,340
Desviación estándar	0,446	0,40	1,5	0,6	0,027

Reacciones de pirólisis en los coques de petróleo

Una vez verificada la buena repetibilidad de la reacción pirolítica para un coque de petróleo representativo, se procedió a efectuar las reacciones de pirólisis para las 14 muestras de coque. Los resultados se presentan en Tabla 3, resumiendo los valores para la pérdida de volátiles obtenidos en el presente trabajo para todas las muestras, las masas iniciales colocadas para cada de las experiencia, los máximos de emisión de los gases principales y la relación de intensidades de los mismos. Se incluyen además para fines estadísticos los valores promedio obtenidos para cada una de las variables, para cada mejorador individualmente; así como el valor promedio combinado para todos los mejoradores.

Tabla 3. Resultados de la evaluación pirolítica de los coques de petróleo de la FPOHC

Muestra	Masa (mg)	Volátiles (%)	T_{H_2}(°C)	T_{CH_4}(°C)	$A_{(CH_4/H_2)}$
A1	10,278	14,2	750,5	608,1	0,378
A2	10,240	12,7	750,2	610,6	0,343
A3	10,610	9,2	751,4	605,7	0,447
A4	10,144	13,1	748,9	606,6	0,357
A5	10,580	12,4	752,4	612,0	0,380
Promedio A	10,370	12,3	750,7	608,6	0,381
Desviación estándar	0,211	1,9	1,3	2,7	0,040
B1	11,476	13,7	748,0	608,1	0,345
B2	10,618	11,5	748,6	612,7	0,318
B3	10,440	13,7	747,5	601,5	0,393
Promedio B	10,845	13,0	748,0	607,4	0,352
Desviación estándar.	0,554	1,3	0,6	5,6	0,038
C1	9,912	16,1	758,5	605,9	0,340
C2	10,502	14,6	746,0	600,1	0,353
C3	10,198	13,7	750,9	603,0	0,466
Promedio C	10,204	14,8	751,8	603,0	0,386
Desviación estándar.	0,295	1,20	6,30	2,90	0,069
D1	10,304	15,3	749,1	601,1	0,409
D2	10,402	14,6	753,1	599,1	0,366
D3	10,436	16,3	755,9	597,5	0,388
Promedio D	10,381	15,4	752,7	599,2	0,388
Desviación estándar	0,069	0,9	3,4	1,8	0,022
Promedio ABCD	10,439	13,7	750,8	605,1	0,377
Desviación estándar	0,358	1,90	3,40	4,90	0,041

Como se puede observar en la Tabla 3, el desprendimiento de volátiles en general posee una amplia dispersión. Para la muestra A3, se consigue 9,2 % como valor mínimo de toda la serie; mientras que el caso con el mayor contenido de volátiles es el del coque D3, con 16,3 %. Así mismo, dentro de un mismo mejorador se encontraron diferencias, como por ejemplo el mejorador A, que arrojó valores de materia volátil entre 9,2 y 14,2 %.

A pesar de la alta dispersión encontrada, los valores promedio calculados individualmente para cada mejorador sugieren la siguiente secuencia, en relación al porcentaje de materia volátil liberada durante la pirólisis:

D>C>B>A

Del estudio estadístico con la muestra C1 se concluyó anteriormente que una desviación estándar de apenas 0,4 % en el contenido de volátiles es aceptable como resultado de la técnica experimental empleada (ver Tabla 2), por lo cual, la relativa alta dispersión encontrada para la totalidad de los coques de la FPOHC evaluados en el presente estudio se podría asociar principalmente a diferencias reales en la producción día a día, dentro de las diferentes instalaciones. En todo caso, es meritorio resaltar que el contenido de volátiles promedio obtenido para las 14 muestras de coque evaluadas fue de 13,6±1,9 %, resultado que servirá de guía para predecir de manera general del comportamiento pirolítico de los materiales generados actualmente en la FPOHC, acotando el intervalo de producción de materia volátil. Las otras variables analíticas como la temperatura promedio a la cual ocurre la velocidad máxima de emisión de los productos principales, es para el H_2 750,8±3,4 °C y para el CH_4 605,1±4,9 °C.

En la Tabla 3 se muestran además los valores de la relación de áreas A(CH_4/H_2), que de acuerdo con esta propuesta podría en un futuro servir para caracterizar químicamente los coques de petróleo. Con el objetivo de analizar mejor la variación de este cociente, en la Fig. 4, se presenta un gráfico de barras que refleja el comportamiento de esta relación.

En el proceso pirolítico estudiado, el valor mínimo y máximo para la relación de área CH_4/H_2 para todas las muestras estudiadas son 0,32 y 0,47, respectivamente. Considerando que del estudio por triplicado de esta variable realizado con la muestra C1 (Tabla 2) se encontró una desviación estándar de 0,03. Puede concluirse que la producción de estos gases a lo largo de toda la serie presenta diferencias significativas más allá del error experimental (Fig. 4). La alta dispersión de los resultados de pirólisis entre mejoradores parece indicar que la química de los coques de petróleo responde a las evidentes variaciones locales en tipo de carga, así como inevitables cambios en los escenarios operacionales que condicionan la utilidad de estos ensayos pirolíticos; posiblemente en la identificación precisa de los sitios de muestreo más representativos dentro de las plantas de coquización.

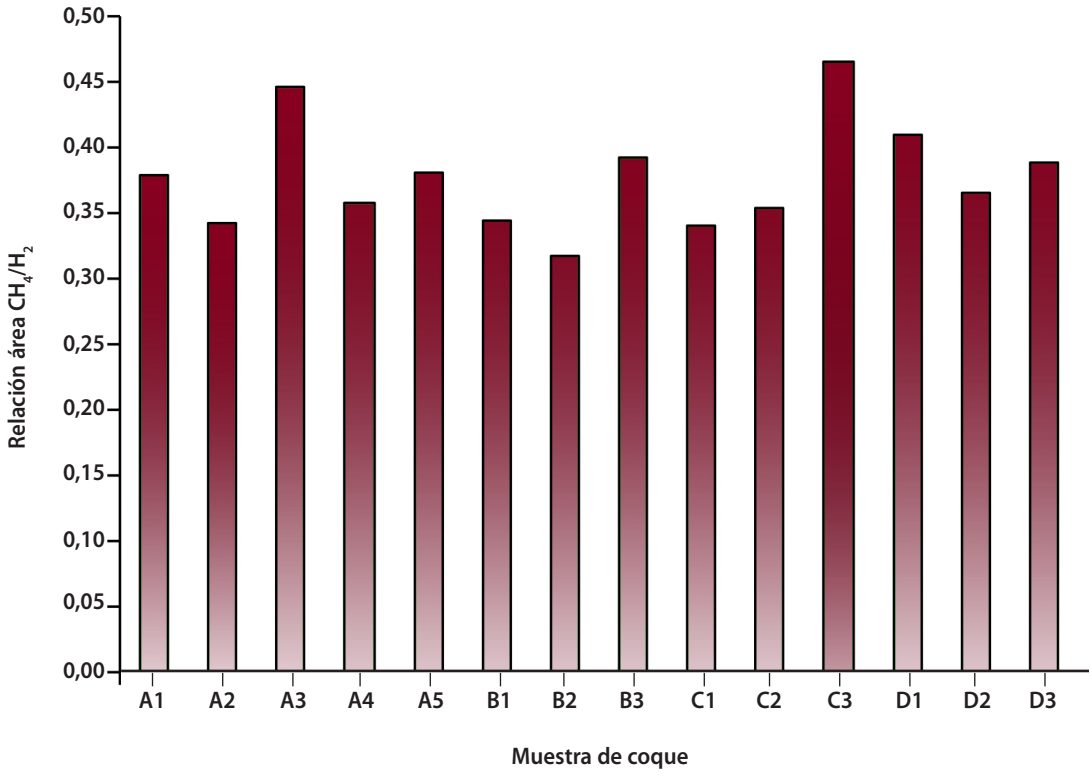


Fig. 4. Parámetro adimensional de área A (CH_4/H_2) para las pirólisis de los coques venezolanos

Reacciones de combustión

Cuando el coque de petróleo se somete a un calentamiento en atmósfera de aire en el sistema descrito en la sección experimental, se produce una combustión controlada que se conoce en la literatura como oxidación a temperatura programada (TPO, por sus siglas en inglés) [19].

Un ejemplo del termograma obtenido en las condiciones del presente trabajo se presenta en la Fig. 5, en la que se observa como la muestra de coque de petróleo C1 sufre una pérdida de masa pronunciada a partir de los 400 °C, dejando a 1.000 °C un residuo sólido remanente de aproximadamente un 1,98 %.

Uno de los parámetros que incide en la comercialización del coque de petróleo como combustible es el contenido de cenizas, el cual se determina según la norma ASTM D4422. Al igual que para el caso de la determinación del contenido de volátiles, medido indirectamente en este estudio, del cual se espera una buena correlación entre las evaluaciones del contenido de cenizas estimado por el método descrito en el presente trabajo con el valor arrojado por la norma.

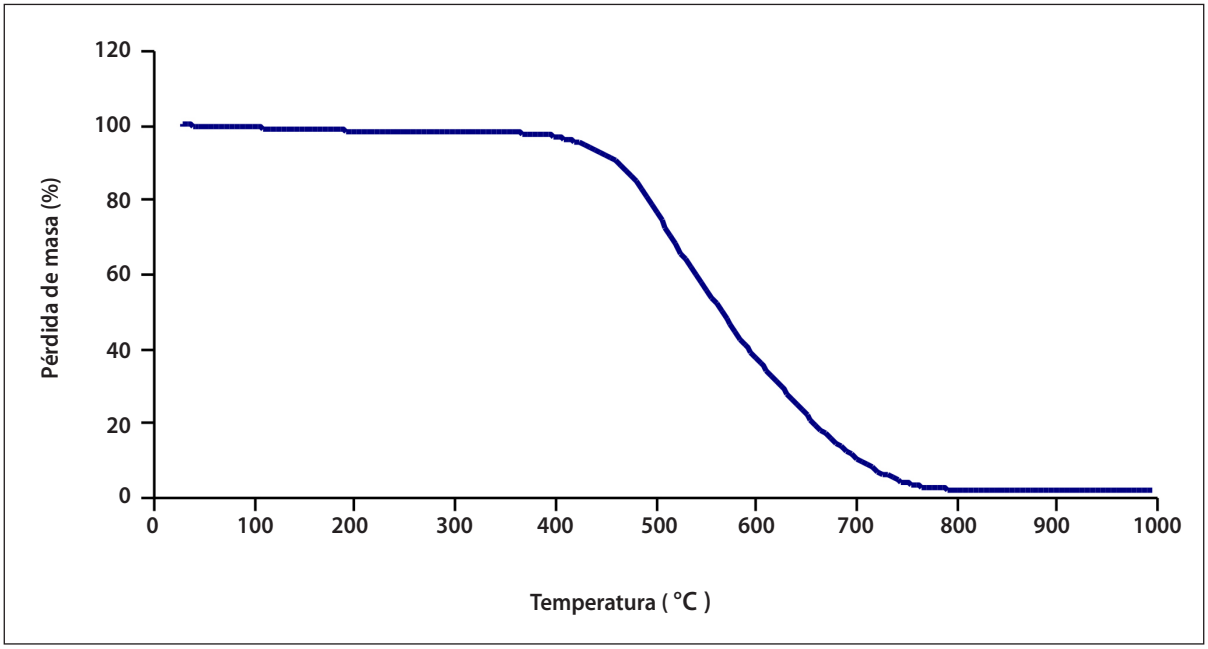


Fig. 5. Curva termogravimétrica de pérdida de masa de la muestra C1 durante su combustión en atmósfera de aire

En la Fig. 6, se muestra para el caso de la misma muestra C1, las curvas correspondientes a los principales productos gaseosos detectados en línea con el resultado termogravimétrico de la Fig. 5, discutido anteriormente. El principal producto de la combustión completa del coque en cuestión, es obviamente CO_2, mientras que también es posible registrar en principio la señal debida a la producción de SO_2. En las condiciones establecidas en el montaje experimental descrito en el presente trabajo, así mismo cabe esperar la presencia colateral de CO debido a la combustión incompleta del material carbonoso. Sin embargo, una interferencia entre la señal del N_2 proveniente del aire sintético y la señal para el CO, ambas localizadas en 28 AMU, dificulta la medición de este último gas. La producción de H_2O y NO_2 no se midió en el presente estudio.

Un examen detallado de las curvas para la emisión de CO_2 y SO_2 presentadas en la Fig. 6 corroboran más precisamente que el inicio de la combustión de la muestra C1 ocurre a partir de los 300 °C y continúa hasta aproximadamente los 850 °C. A pesar de diferencias en las envolventes de las curvas respectivas para cada gas, los máximos de producción para el CO_2 y el SO_2 ocurren alrededor de los 524 y 544 °C, respectivamente; la señal de SO_2 es de mucho menor intensidad que la del CO_2, tal como se indica en la Fig. 6, en línea con los valores de concentración de azufre esperados para el coque de petróleo de alrededor de 3 al 5 % en peso [8]. Para los fines del presente estudio, solamente se consideran las temperaturas de emisión de CO_2 y SO_2, y no las intensidades relativas.

En la Tabla 4 se resumen los resultados de TPO más relevantes correspondientes al total de muestras analizadas en el presente estudio. Destacan las variaciones en los porcentajes de residuo final determinados por el método termogravimétrico, los cuales oscilan ampliamente entre 0,27 y 3,04 %. Se asume que luego de realizar la combustión de los elementos principales de la matriz de los coques (C, S, N y H), las cenizas estarían compuestas principalmente por los óxidos estequiométricos NiO y V_2O_5, entre otros metales. Nuevamente, se presentan diferencias en los valores de cenizas dentro de un mismo mejorador y a pesar de que no se intentó realizar un estudio por triplicado como en

el caso de la pirólisis, se presume que estas diferencias se deben a las variaciones incontroladas del tipo de carga o de situaciones operacionales normales en el manejo de estas plantas. En cuanto a las temperaturas máximas de producción de CO_2 y SO_2, la dispersión entre los resultados presentados en la Tabla 5 es relativamente baja, con una desviación estándar de solamente 6-7 °C.

De acuerdo con lo aceptado en la literatura abierta, las temperaturas de combustión en las experiencias de TPO son mayores cuanto más estable sea el material carbonoso que se esté sometiendo a combustión [20]. Habida cuenta de la baja dispersión en las temperaturas detectadas en el presente estudio para todas las muestras seleccionadas de la FPOHC, podría concluirse que estos materiales tienen una estabilidad comparable y podrían comportarse cinéticamente de manera similar en plantas industriales de combustión. Por otra parte, no se puede descartar que bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, los resultados respondan principalmente a valores de equilibrio termodinámico.

Un aspecto muy interesante encontrado en el transcurso de las experiencias de TPO de los coques de petróleo de la FPOHC, es que para la mayoría de las muestras se observó un ligero aumento de masa entre las temperaturas de 250 y 400 °C, tal como se presenta en la ampliación mostrada en la Fig. 7. Resultados similares han sido reportados en la literatura para otros coques de petróleo empleando un montaje experimental similar al discutido en el presente trabajo [5].

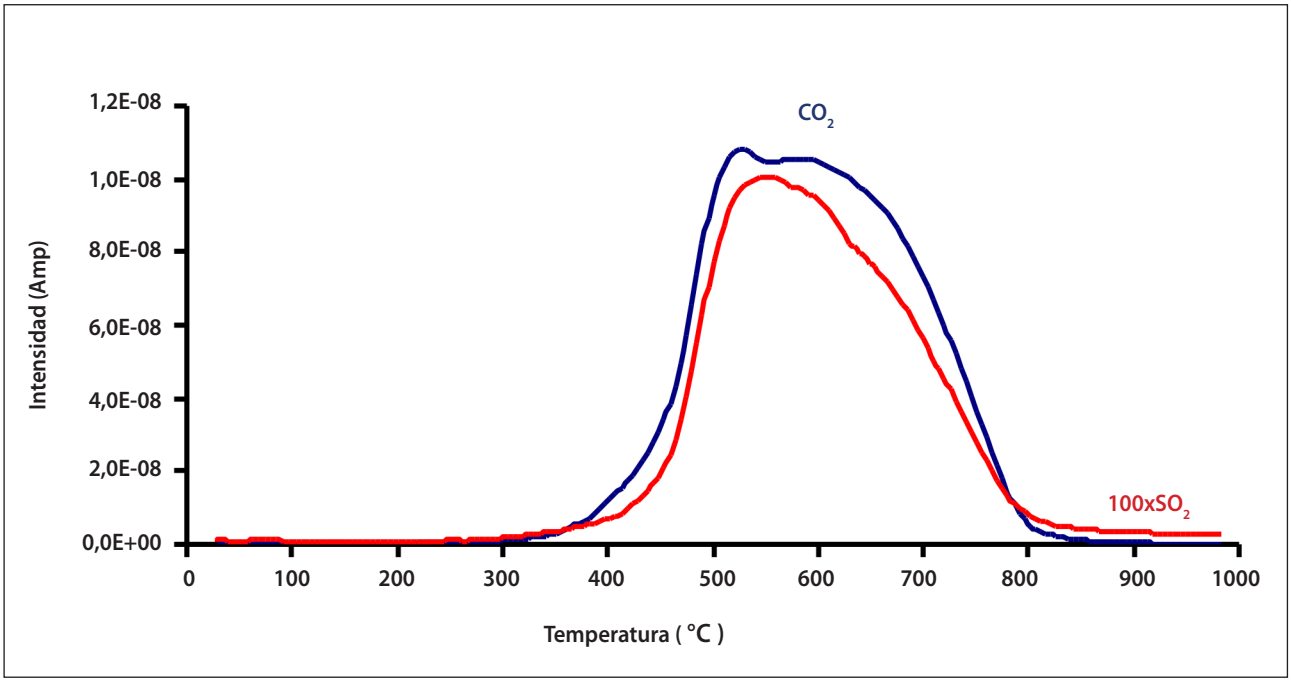


Fig. 6. Señales para la emisión de CO_2 y SO_2 durante la combustión de la muestra C1

Tabla 4. Resultados de la combustión de muestras de coque de petróleo de la FPOHC

Muestra	Masa (mg)	Residuo (%)	T_{CO_2} (°C)	T_{SO_2} (°C)
A1	9,480	2,49	538,0	527,0
A2	10,656	0,45	523,0	540,0
A3	10,962	0,87	545,0	542,0
A4	10,382	0,27	539,0	545,0
A5	9,640	1,70	529,0	542,0
Promedio A	10,224	1,16	534,8	539,2
Desviación estándar	0,642	0,93	8,70	7,0
B1	10,160	0,28	538,0	542,0
B2	10,690	1,77	523,0	534,0
B3	10,046	2,37	533,0	517,0
Promedio B	10,299	1,47	531,3	531,0
Desviación estándar	0,344	1,08	7,6	12,8
C1	10,804	1,98	524,0	544,0
C2	10,480	1,18	549,0	556,0
C3	10,148	3,04	529,0	552,0
Promedio C	10,477	2,07	534,0	550,7
Desviación estándar	0,328	0,93	13,20	6,10
D1	10,332	1,01	528,0	540,0
D2	10,100	0,28	525,0	534,0
D3	10,512	2,57	523,0	534,0
Promedio D	10,315	1,29	525,3	536,0
Desviación estándar	0,207	1,17	2,50	3,50

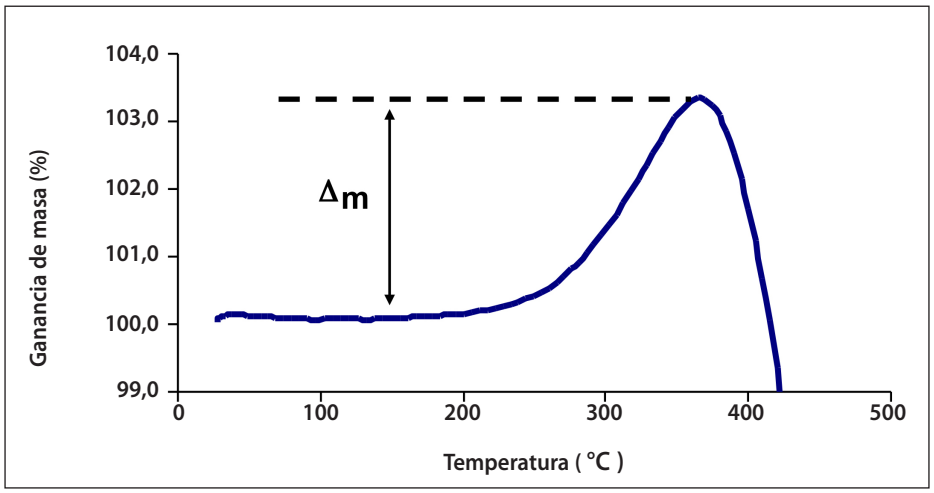


Fig. 7. Aumento de masa durante las experiencias de TPO de coques de petróleo de la FPOHC

El aumento de masa en las experiencias debe ocurrir necesariamente debido a la introducción de grupos funcionales oxigenados en la superficie del coque de petróleo, mediante un proceso de oxidación heterogénea en la interfase gas-sólido. Este efecto se determinó cuantitativamente midiendo la ganancia de masa tal cual se observa en la Fig. 7 para cada una de las muestras analizadas, y los resultados se presentan en la Tabla 5.

La única muestra que no mostró esta particularidad de aumento de peso entre 250 y 400 °C fue el coque de petróleo identificado como C1. Una representación gráfica de la variación de la ganancia de masa debido a la oxidación entre 250 y 300 °C tal como se presenta en la Tabla 6 se muestra en la Fig. 8.

Las razones de este comportamiento no son claras, pero se especula que dicha oxidación ocurre como consecuencia de un proceso superficial que depende de la naturaleza química del coque de petróleo y que podría ser aprovechado para la creación de grupos funcionales oxidados o de área específica en estos materiales para potenciales aplicaciones en el tratamiento de aguas [21]. El grado de oxidación a baja temperatura para el lote de muestras provenientes de la FPOHC oscila en el presente trabajo entre 0,5 y 3,5 %, y las implicaciones de este fenómeno en la posible activación de los coques venezolanos para otras aplicaciones diferentes a la producción de energía se evalúan en la actualidad en PDVSA Intevep.

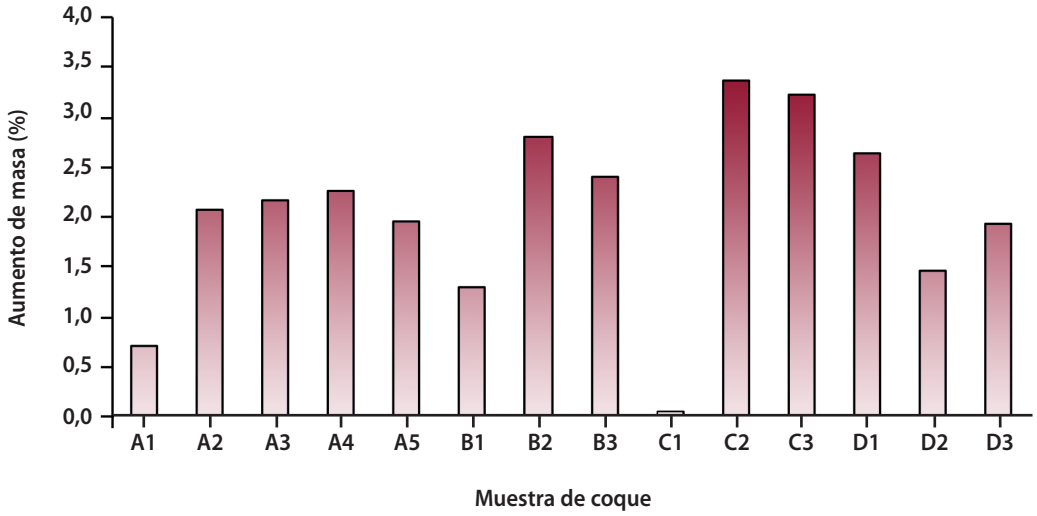


Fig. 8. Variación en el porcentaje de masa ganada por los coques de petróleo durante las experiencias de TPO en el intervalo de temperatura 250-300 °C

Tabla 5. Porcentajes en peso de aumento de masa en la región 250-300 °C para los coques de petróleo evaluados por TPO

Muestra	% Aumento de masa
A1	0,70
A2	2,07
A3	2,16
A4	2,25
A5	1,95
Promedio A	1,83
Desviación estándar	0,64
B1	1,30
B2	2,80
B3	2,41
Promedio B	2,17
Desviación estándar	0,78
C1	2,64
C2	1,45
C3	1,94
Promedio C	2,01
Desviación estándar	0,60
Promedio ABCD	2,02
Desviación estándar	0,93

Reacciones de gasificación

La evaluación de la reactividad de las muestras de coques de petróleo de la FPOHC en modo gasificación se llevó a cabo en el montaje experimental que permitía convenientemente el manejo de vapor de agua durante las experiencias termogravimétricas. La puesta a punto del sistema se realizó empleando la muestra C1, tal como se describió anteriormente para los ensayos de pirólisis y combustión. En esencia, la porción termogravimétrica del estudio de gasificación es equivalente a la discutida anteriormente, aprovechándose el valor de la masa final resultante del proceso como un reflejo de la actividad del respectivo coque. En este sentido, se consideraba en principio que bajo las mismas condiciones de análisis, las muestras que producen más residuo serían en consecuencia, las menos reactivas y viceversa. Tal como se discutirá mas adelante, esta correlación es cuestionable a la luz de los resultados de reactividad que se reportarán.

La programación del experimento de gasificación con vapor de agua se muestra en la Fig. 9, en la cual se presenta la evolución de los dos principales gases generados típicamente durante el ensayo de gasificación aplicado en el presente trabajo, empleando como ejemplo la muestra C1.

Las curvas debidas a la emisión de CO y H_2 muestran un máximo de intensidad alrededor de los 100 segundos, cuando la temperatura de la muestra ha alcanzado unos 1.090 °C, justo antes del inicio del régimen isotérmico a 1.100 °C. Para el caso del H_2, es evidente una generación adicional localizada alrededor de los 600 °C, que tal como se mencionó antes, corresponde al proceso pirolítico que esencialmente no se altera por la presencia del vapor de agua en las experiencias de gasificación.

Al igual que en el estudio pirolítico, en términos de aplicar el mismo análisis fenomenológico del comportamiento de las muestras de coque de petróleo de la FPOHC para la reacción de gasificación con vapor de agua, se verificaron las pérdidas de masa y áreas bajo las curva de los gases CO y H_2, para intentar establecer correlaciones pertinentes de reactividad. Igualmente, se aplicó un estudio de repetibilidad según se detalla a continuación.

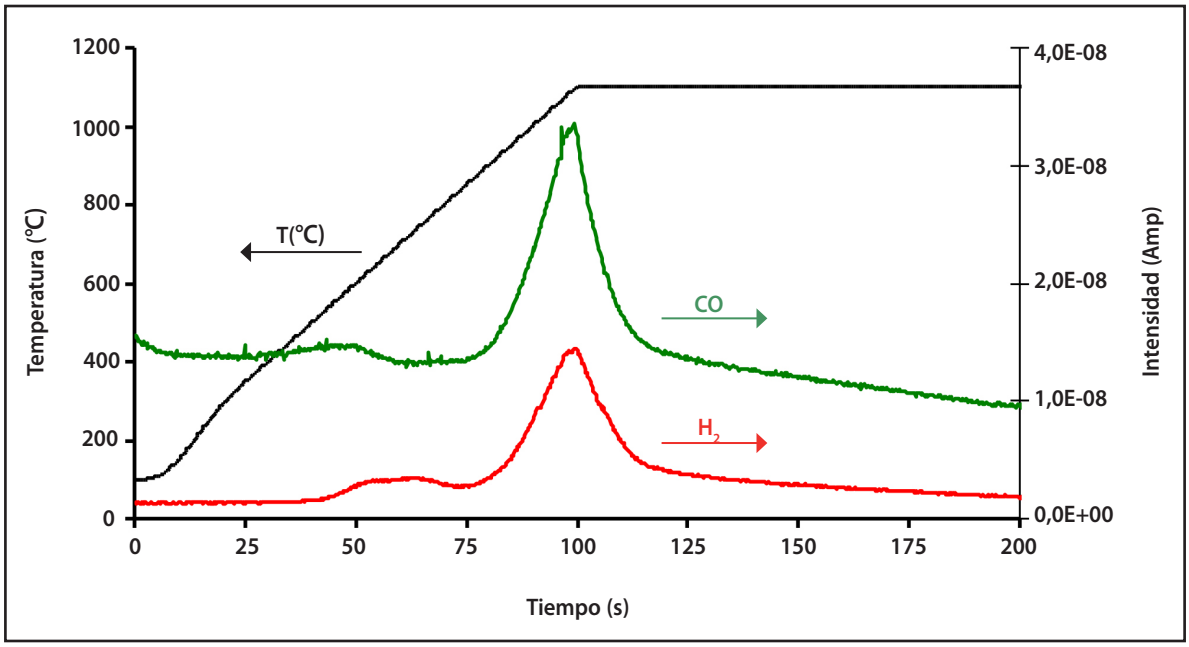


Fig. 9. Evolución de gases durante la gasificación con vapor de agua de la muestra de coque C1

Estudio de repetibilidad de la reacción de gasificación

Los resultados del estudio de repetibilidad empleando nuevamente la muestra de coque C1 se presentan en la Tabla 6, donde además del porcentaje de residuo, se reportan las temperaturas de velocidad máxima de emisión para las señales de H_2 y CO, detectadas mediante el analizador de gases cuadrupolar, así como la relación de áreas para los respectivos picos de H_2 y CO.

La cantidad de residuo al finalizar las reacciones de gasificación presenta para el caso de la muestra C1 una variación entre 10,08 y 12,32 % como valores mínimo y máximo, con un promedio final de 11,15±1,12 %, lo que indica que más de un 88 % del coque C1 reaccionó completamente con el vapor de agua; las temperaturas de velocidad máxima de emisión para los gases H_2 y CO fueron 1092,2±5,2 °C y 1092,8±5,6 °C, respectivamente. Estos valores comprueban que la producción de ambos gases es concertada, tal como se esperaría de la aparición de los mismos, producto de la reacción de gasificación.

En cuanto a las áreas bajo las curvas, para el cociente de las áreas CO/H_2, se obtiene un valor promedio de 1,838±0,156; lo cual indica que la desviación estándar es relativamente baja.

En general, al igual que para el caso de la pirólisis, los resultados obtenidos del análisis por triplicado de la gasificación con vapor de agua de la muestra C1 presentan desviaciones aceptables, demostrando un bajo error experimental para la reacción sugerida, que podría en principio ser utilizada apropiadamente con fines de comparación de reactividad para el resto de las muestras.

Reacciones de gasificación de coques de petróleo

Los resultados de la aplicación de los ensayos de gasificación con vapor de agua para todo el grupo de las 14 muestras de coque de petróleo de la FPOHC se presentan en la Tabla 7.

Cabe destacar que el intervalo isotérmico de dos horas a 1.100 °C, seleccionado en el presente estudio, fue suficiente para que dejaran de haber pérdidas de masa y cesara completamente la producción de gas de síntesis, tal como se comprobó para cada uno de los casos durante la inspección de los resultados individuales de termogravimetría y análisis de gases, respectivamente. Se presume que la composición química de las cenizas, a diferencia del caso de la combustión, puede ser más compleja, incluyendo la presencia de carbón refractario sin convertir, azufre y especies subestequiométricas de los óxidos de Ni y V [22].

Se aprecia en general que los porcentajes de residuo muestran la mayor dispersión para la serie de muestras perteneciente al mejorador C, con un mínimo y máximo de 0,37 y 11,15 %, respectivamente, siguiendo el mejorador B (0,63 - 5,50 %). En contraste con el estudio de combustión discutido previamente, en el cual no se pudo evidenciar consistentemente reproducibilidad en los resultados del porcentaje de cenizas para ningún mejorador, al menos para dos casos se alcanza en la prueba de

gasificación una buena dispersión en los valores para los residuos obtenidos en presencia de vapor de agua, a saber: un valor excelente para el mejorador D (1,10 -1,15 %) y uno bastante aceptable para el mejorador A (0,64 - 0,94 %). Para el resto de los mejoradores (B y C) la evaluación arrojó dispersiones por encima del error experimental determinado en la evaluación por triplicado (±1,12 %, ver Tabla 6). Sin embargo, la presencia de valores de residuo excepcionalmente altos en algunos casos (B2 y C1) y la alta dispersión observada para los mejoradores B y C sugieren la conveniencia de prestar especial atención con la metodología de muestreo y manipulación de las muestras, para así descartar errores de homogeneidad o contaminación que puedan estar causando los problemas de reproducibilidad en estos casos.

Tabla 6. Resultados del estudio de repetibilidad de reacción de gasificación con vapor de agua

Coque C1	Masa	Residuo (%)	T_{H_2}(°C)	T_{CO}(°C)	A (CO/H_2)
Muestra 1	10,192	10,08	1096,6	1096,6	1,905
Muestra 2	10,447	11,06	1093,5	1095,5	1,659
Muestra 3	11,223	12,32	1086,4	1086,4	1,950
Promedio	10,621	11,15	1092,2	1092,8	1,838
Desviación estándar	0,537	1,12	5,20	5,60	0,157

En otro sentido, la temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de emisión de los productos principales son, para el H_2: 1094,4±2,2 °C y para el CO: 1094,0±2,9 °C, lo cual comprueba que para todos los coques estos gases se generan en un intervalo de temperatura muy cercano, sugiriendo además la ocurrencia de procesos simultáneos.

Durante las evaluaciones de los coques de la FPOHC mediante los ensayos de gasificación con vapor de agua, y tal como se discutió en la parte experimental, se intentó en principio correlacionar los valores del cociente A(CO/H_2) con el origen de los materiales, utilizando una manipulación semicuantitativa de los resultados de las áreas determinadas con el analizador de gases cuadrupolar. Esta relación es importante desde el punto de vista químico pues permitiría predecir la calidad del gas de síntesis producido en un probable escenario de conversión de los coques de la FPOHC en gasificadores comerciales.

En teoría, suponiendo por simplicidad que los heteroátomos presentes en el coque de petróleo no participan en el mecanismo de formación del gas de síntesis durante la reacción de gasificación con vapor de agua, y suponiendo una relación atómica H/C=0,664 en estos sólidos [23], la reacción balanceada para la producción de gas de síntesis para coques de petróleo puede escribirse convenientemente como:

$$CH_{0,664} + H_2O = CO + 1{,}332\ H_2 \quad (2)$$

Por lo tanto, en ausencia de reacciones colaterales, la relación H_2/CO para el producto de la reacción sería:

$$H_2 / CO = 1{,}332 \quad (3)$$

Sin embargo, una vez formado el gas de síntesis, la ocurrencia de la conocida reacción de desplazamiento de agua puede alterar significativamente los valores iniciales de la relación anterior, a saber:

$$xCO_2 + xH_2O = xCO_2 + xH_2 \quad (4)$$

Ocasionando un incremento en la relación estudiada, por lo que definitivamente la determinación experimental de la relación H_2/CO quedaría de la siguiente manera:

$$H_2 / CO = (1{,}332 + x) / (1-x) \quad (5)$$

La forma más práctica de determinar el valor "x" en la ecuación anterior sería en principio evaluando con la mejor exactitud la cantidad de CO_2 generada durante el proceso, suponiendo la ausencia de otras reacciones colaterales.

Para el presente estudio, la señal debida a la producción de CO_2 para el total de las 14 muestras evaluadas, se registró adicionalmente al CO y el H_2, tal como se presenta en la Fig.10.

La producción colateral de CO_2 durante las experiencias de gasificación con vapor de agua demostrada en la Fig. 10, presenta una envolvente muy compleja. A los 50 min, cuando la temperatura es de unos 650 °C, se percibe una pequeña producción del gas; mientras que a partir de esta temperatura y hasta los 180 min, cuando la temperatura del sistema es de 1.100 °C en modo isotérmico, ocurre la emisión de la mayor parte de este compuesto. La intensidad de la emisión de CO_2 es un orden de magnitud menor que la observada para el CO, y se encontró una alta dispersión en las áreas respectivas, por lo que no fue posible correlacionar la formación de CO_2 con la variación del parámetro A(CO/H_2) antes descrito. En una condición analítica en que se pueda calibrar las señales de CO, H_2 y CO_2, los ensayos termogravimétricos acoplados con análisis de gases permitirán evaluar mas adecuadamente el proceso de

gasificación a escala laboratorio, conduciendo a la obtención de resultados estequiométricos de los que será posible extraer conclusiones interesantes.

En todo caso, la relación A(CO/H_2) presentada a lo largo de la serie de 14 muestras estudiadas se presenta de manera gráfica en la Fig.11, así como la barra de desviación estándar encontrada para la determinación por triplicado.

En el proceso de gasificación estudiado para las muestras de coque de petróleo, el promedio de la relación de área CO/H_2 es 1,52 ± 0,32 (ver Tabla 7).

Se observa una dispersión errática de este parámetro tanto dentro de cada mejorador como entre mejoradores. Si bien en el modo de gasificación con vapor de agua se encontró reproducibilidad para el caso de dos de los mejoradores de la FPOHC durante el análisis de las tendencias en la producción de los residuos de los ensayos de gasificación, no se demostró una situación similar para el parámetro semicuantitativo de las áreas CO/H_2. La ausencia de una correlación evidente entre la generación de gas de síntesis y la cantidad de residuo remanente, luego de la gasificación con vapor de agua, justifica estudios adicionales que tomen en cuenta tanto la cuantificación de la producción de CO, H_2 y CO_2, como el análisis químico de la composición de los residuos luego de finalizada la reacción modelo con vapor de agua.

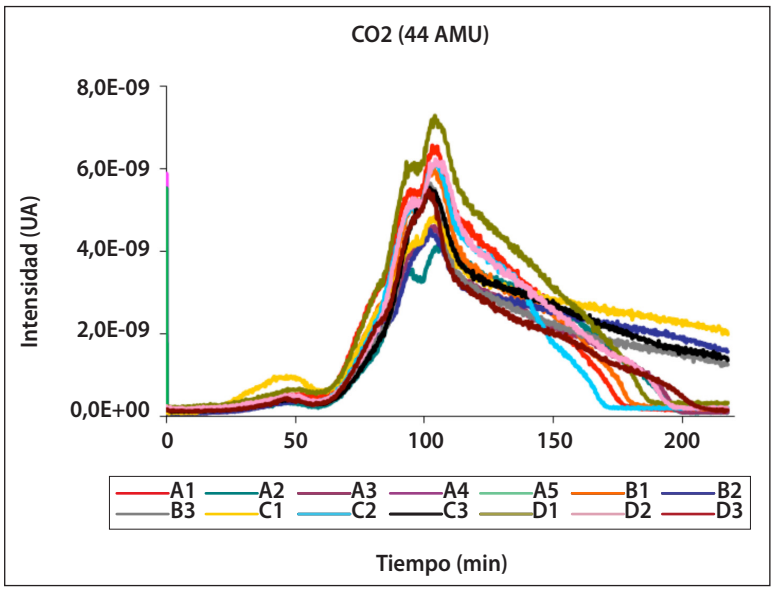


Fig. 10. Evolución de CO_2 durante las experiencias de gasificación con vapor de agua de las muestras de coque de petróleo de la FPOHC

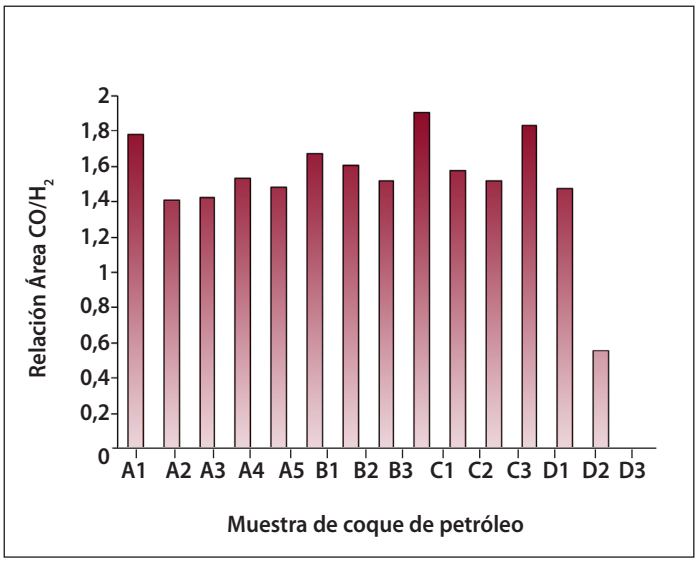


Fig. 11. Parámetro adimensional de A (CO/H_2) para las experiencias de gasificación de los coques venezolanos

Tabla 7. Resultados de los ensayos de gasificación con vapor de agua para los coques de petróleo

Muestra	Masa (mg)	Residuo (%)	T_{H_2} (°C)	T_{CO} (°C)	A (CO/H_2)
A1	10,715	0,7	1095,5	1095,5	1,784
A2	10,014	0,6	1099,6	1097,6	1,409
A3	8,559	0,7	1092,6	1089,5	1,426
A4	10,144	0,9	1095,4	1095,4	1,530
A5	10,580	0,9	1091,3	1091,3	1,485
Promedio	10,002	0,8	1094,9	1093,9	1,527
Desviación estándar	0,858	0,1	3,2	3,3	0,152
B1	10,133	0,6	1094,4	1097,4	1,675
B2	10,152	5,5	1096,6	1094,6	1,605
B3	9,917	2,7	1093,4	1088,4	1,520
Promedio	10,067	2,9	1094,8	1093,5	1,600
Desviación estándar	0,131	2,4	1,6	4,6	0,078
C1	10,621	11,2	1092,2	1095,5	1,905
C2	10,119	0,4	1094,6	1092,6	1,580
C3	10,473	4,4	1095,5	1095,5	1,521
Promedio	10,404	5,3	1094,1	1094,5	1,669
Desviación estándar	0,258	5,5	1,7	1,7	0,207
D1	9,939	1,2	1095,5	1093,5	1,830
D2	10,277	1,1	1093,5	1096,5	1,472
D3	9,954	1,1	1091,4	1091,4	0,555
Promedio	10,057	1,1	1093,5	1093,8	1,286
Desviación estándar	0,191	0,0	2,1	2,6	0,658
Promedio	10,114	2,3	1094,4	1093,9	1,521
Desviación estándar	0,520	3,0	2,2	2,9	0,317

CONCLUSIONES

Se presenta por primera vez un estudio sistemático de reactividad a escala laboratorio realizado sobre un lote de muestras de coques de petróleo recolectadas específicamente de los mejoradores que actualmente son alimentados con crudos extrapesados de la FPOHC. La evaluación del comportamiento de estas muestras en reacciones de pirólisis, combustión y gasificación permitió determinar errores experimentales relativamente bajos en la metodología empleada. Sin embargo, se consiguió en líneas generales una alta dispersión en los resultados de los análisis aplicados a una población representativa de muestras de coque de petróleo, que sugiere que las variaciones en el tipo de carga procesada, el poco control de las condiciones operacionales, un muestreo poco controlado y la contaminación durante la manipulación desde planta al laboratorio se combinan entre si impidiendo encontrar correlaciones evidentes entre el origen de las muestras y la reactividad estimada en las pruebas a escala laboratorio. Sin embargo, la evaluación de la reactividad de los coques de petróleo en general derivó en un conjunto de descubrimientos interesantes sobre el comportamiento de estos sólidos, que servirán de soporte para futuros estudios cinéticos o termodinámicos que permitan predecir la reactividad de los materiales generados en la FPOHC de cara a su aprovechamiento como combustibles en aplicaciones comerciales o nuevos procesos.

REFERENCIAS

[1] Factfish. (2014). Static's petroleum coke total production. 06-08-2014, Sitio Web: WWW: http//www.factfish.com/static/petroleum coketotalproduction.

[2] López, L.; Lo Mónaco, S. Geoquímica de Crudos de La Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela, Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela (UCV)., Vol. 25, (2): 41–50, 2010.

[3] Wanga, J.; Anthonya, E.; Abanadesb, J. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation, Fuel, (83):1341–1348, 2004.

[4] Kaantee, U. y col. Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling, Fuel Processing Technology, (85): 293–301, 2004.

[5] Salvador, S.; Commandre, J.; Stanmore, B. Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermo gravimetric conditions and some coke properties, Fuel, (82): 715–720, 2003.

[6] Lee, S-R.; Wu, C-Y., Study of vanadium emission control in combustion systems by thermodynamic equilibrium analyses, Advances in Environmental Research, (7):1-10, 2002.

[7] Factfish. (2014). Static's petroleum coke total import. 06-08-2014, Sitio Web: WWW: http//www.factfish.com/static/petroleum coketotalimport.

[8] Commandre, J.M.; Salvador, S. Lack of correlation between the properties of petroleum coke and its behavior during combustion, Fuel Processing Technology, (86):795–808, 2005.

[9] Fakeeha, A.H. y col. Techno-Economic assessment of petroleum coke production for carbon and graphite electrodes manufacturing, JKAU: Eng. Sci, Vol. 9, 109-123, 1997.

[10] Bayram, A. y col. Presence and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum coke drying and calcination plants, Fuel Processing Technology, Vol. 60, Issue (2):111–118, 1999.

[11] Van Alphen, K. y col. Evaluating the development of carbon capture and storage technologies in the United States, Renewable and Sustainable Energy Reviews, (14): 971–986, 2010.

[12] Prasad, D.S.N. y col. Removal of sulphur dioxide from flue gases in thermal plants, Rasayan Journal of Chemistry, Vol.3. (2):328-334, 2010.

[13] Wender, I., Reactions of synthesis gas, Fuel Processing Technology, (48): 89-297, 1996.

[14] Fermoso, J. y col. High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke, Fuel Processing Technology, (90): 926–932, 2009.

[15] Menéndez, J.A. y col. Thermal behavior and reactivity of green petroleum cokes used as additives in metallurgical cokemaking, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 45, Issue (1):75–87, 1998.

[16] Solomon, P.R.; King, H-H., Tar evolution from coal and model polymers: theory and experiments, Fuel, Vol. 63, 1302-1311, 1984.

[17] Kocaefe, D. y col. Green coke pyrolysis: investigation of simultaneous changes in gas and solid phases, Fuel, Vol. 74, (6):791-799, 1995.

[18] Patete, M. Desarrollo de un modelo cinético para la gasificación de coque con vapor usando una molécula modelo representativa de un coque retardado venezolano, Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2005.

[19] Querini, C.A.; Fung, S.C., Coke characterization by temperature programmed techniques, Catalysis Today, (37):277-283, 1997.

[20] Chen, K. y col. A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology, Fuel, (113): 274–279, 2013.

[21] Wu, M. y col. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods, Fuel, (84):992–1997, 2005.

[22] Wang, Z. y col. Effect of V and Ni on ash fusion temperatures, Energy Fuels, 27 (12):7303–7313, 2013.

[23] Comunicación personal, María Eugenia Valera, PDVSA Intevep, Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización, mayo 2014.



VISIÓN TECNOLÓGICA



VISIÓN TECNOLÓGICA



VISIÓN TECNOLÓGICA