

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DEL COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO
POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela, por el Br. Luis
Jacobo Aguilera Aguilera para optar al
título de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre de 2012

Yo Dr. Paulino Betancourt, Investigador en el área de Catálisis de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Licenciado Juan Carlos De Jesús, Investigador de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) en PDVSA Intevep S.A.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DEL COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA”

Que presenta el Br. Luis Jacobo Aguilera Aguilera, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Centro de Investigación de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización (RIIE) en PDVSA Intevep S.A., bajo nuestra dirección, durante los años 2011 y 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2012

Paulino Betancourt

Juan Carlos De Jesús

Los abajo firmantes por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado “EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DEL COQUE DE PETRÓLEO VENEZOLANO POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA”, presentado por el Br. Luis Jacobo Aguilera Aguilera, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

Juan Carlos De Jesús
Tutor Industrial

Paulino Betancourt
Tutor Académico

Ismael González
Jurado

Maria Valera
Jurado

*A mi Familia; mi mamá Neida, mi papá Luis,
mi hermana Alejandra, mi hermano Pablo;
porque ustedes son mi esencia.*

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios mostrado en sus diferentes formas, esa fuerza sobrenatural que todos llevamos dentro.

Al Sr. Juan Carlos De Jesús por darme la oportunidad de realizar este trabajo especial de grado bajo su tutela, aprendí que la enseñanza es un privilegio y no un beneficio adquirido con un título universitario y al profesor Paulino Betancourt por brindarme su confianza y valioso apoyo siendo mi tutor académico. A Ismael González y Miguel La Rosa y María Valera por tener la mejor disposición para evaluar este trabajo.

A mi familia por creer en todo momento que esta era otra meta que sería superada a su tiempo, a mi otra familia Sra. Flor y el Sr. Enrique que siempre estaban pendiente de este arduo trabajo que me tomó culminar la carrera.

A mi Silvia Lorena, mi amor y compañera de vida, segura de que yo alcanzaría este punto en mi carrera con el esfuerzo que se realiza un día a la vez, compartiendo junto a mi las alegrías y tristezas vividas en este período universitario y viviendo junto a mi cada una de las experiencias académicas y personales, gracias por estar a mi lado.

A mi amigo Harold Reyes, mi amiga Ibelise Peña, por su incondicional amistad en todo momento demostrando ser, sin ellos saberlo, un punto de apoyo valioso para culminar lo que había comenzado siendo ejemplos de humildad, esfuerzo, disciplina y gran fuerza espiritual.

A Ervin Betancourt, Omar Mejías, José Flores, personas que me permitieron conocer lo lejos que puedes llegar cuando haces las cosas bien y con conciencia, lo importante que es esforzarse para alcanzar los objetivos propuestos y que la calma,

la seguridad, el conocimiento y la experiencia deben estar presente en todas las actividades que se realizan en la vida.

A mis compañeros de clases Rahamani Añez, César Español, Edgard Rendón, Kristell Friedman, Yves Montes, Giulio Savarino, María Virginia, Miguel Toyo, Libia Ferreira, Andreína Faublack, Mery, Whitney Talavera, Carmen Batista a mis compañeros de la última materia que cursé Natasha, José Ignacio, Carlos y al profesor Jairo Bermúdez, a todos los compañeros que me ayudaron a entender un tema de clases, una ecuación, un gráfico, una integral, a todos ellos mi sincero agradecimiento.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la microreactividad del coque de petróleo venezolano por medio de la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO) tomando 20 muestras de coques de petróleo de las distintas refinerías y mejoradores de la compañía estatal venezolana Petróleos de Venezuela S.A. Para garantizar que las muestras tuvieran características físicas similares como, tamaño de partícula, humedad de la muestra, entre otras, fueron sometidas a un proceso de pretratamiento y preparación antes de ser analizadas. Los ensayos fueron realizados en una termobalanza marca Luxx, permitiendo conocer la pérdida de masa de las muestras a medida que se realizaba la reacción de combustión, acoplada a un espectrómetro cuadrupolar de masa marca Omnistar que evidencia la salida de todos los gases productos de la reacción en tiempo real. Los parámetros establecidos a nivel experimental fueron: intervalo de temperatura de 0 °C – 1000 °C, flujo total de los gases de 60 ml/min y la rampa de calentamiento de 20 °C/min. Los resultados obtenidos fueron los termogramas y las señales de los gases salientes, productos del proceso de TPO para los coques de petróleo estudiados. Analizando todas las características fisicoquímicas y relaciones de estas señales permitió conocer un poco más de este subproducto del petróleo que, entre sus aplicaciones más significativas es el de combustible, este trabajo podría ser el comienzo, entre otras cosas, de siguientes investigaciones que permitan conocer por medio de la técnica de TPO, la escogencia del coque de petróleo más eficiente en el proceso de combustión. Debido a que por primera vez se logra establecer comparaciones en la reactividad de este tipo de muestras.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
<u>1.1 El Petróleo</u>	<u>9</u>
1.1.1 Clasificación del Petróleo	9
1.1.2 Refinación del Petróleo.....	11
<u>1.2 Coque de petróleo.....</u>	<u>12</u>
1.2.1 Tipos de coque de petróleo.....	13
1.2.2 Coquificación.....	17
1.2.3 Obtención de coque de Petróleo.....	18
1.2.4 Flexicoquización.....	18
1.2.5 Coquización retardada.....	19
1.2.6 Precio mundial del Coque.....	23
1.2.7 Producción Mundial de Coque.....	23
1.2.8 Producción de Coque en Venezuela.....	24
1.2.9 Gasificación.....	26
1.2.10 Combustión.....	30
<u>1.3 Antecedentes.....</u>	<u>33</u>
<u>1.4 Técnicas Instrumentales</u>	<u>35</u>
1.4.1 Análisis Termogravimétrico	35
1.4.2 Espectrometría de Masas Cuadrupolar.....	38
OBJETIVOS.....	43
<u>1.5 Objetivo General.....</u>	<u>43</u>
<u>1.6 Objetivos Específicos.....</u>	<u>44</u>
MARCO EXPERIMENTAL.....	45
<u>1.7 Reactivos.....</u>	<u>45</u>
<u>1.8 Solventes.....</u>	<u>45</u>
<u>1.9 Gases.....</u>	<u>46</u>
<u>1.10 Instrumentos.....</u>	<u>46</u>
<u>1.11 Metodología Experimental.....</u>	<u>46</u>
<u>1.12 Esquema de trabajo.....</u>	<u>51</u>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
CONCLUSIONES.....	66
RECOMENDACIONES.....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	71
APÉNDICE.....	75
<u>1.13 APÉNDICE A: Lista de símbolos y abreviaturas.....</u>	<u>75</u>
<u>1.14 APÉNDICE B: Termogramas de las 20 muestras de coque de petróleo.....</u>	<u>76</u>
<u>1.15 APÉNDICE C: Señales de gases detectados por el cuadrupolo de masas para cada uno de los 20 coque de petróleo.....</u>	<u>83</u>

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación del crudo según norma A.P.I.....	9
Tabla 2: Propiedades del coque venezolano	26
Tabla 3: Principales productos producidos a través de la gasificación de combustibles fósiles a nivel mundial y condición de plantas	27
Tabla 4: Alimentaciones de las Plantas de Gasificación Mundiales.....	27
Tabla 5: Tipos de combustibles.....	31
Tabla 6: Factores que influyen en un ensayo termogravimétrico.....	37
Tabla 7: Señales configuradas en el espectrómetro cuadrupolar de masa.....	47
Tabla 8: Análisis químicos realizados a las muestras de coques de petróleo.....	48
Tabla 9: Condiciones experimentales establecidas.....	53

Tabla 10: Datos de % Aumento de masa, área del DSC y Poder Calorífico de las muestras de coque de petróleo.....	56
Tabla 11: Tabla de temperaturas a la máxima velocidad de reacción para los siguientes gases: CO₂ , NO₂ , SO₂ , H₂O , DTG y DSC.....	61
Tabla 12: Áreas normalizadas en porcentaje de los siguientes gases CO₂, SO₂, NO₂ y H₂O.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Proceso esquemático en una refinería de petróleo de baja complejidad	11
Figura 2: Imagen obtenida en un microscopio electrónico de coque aguja.....	15
Figura 3: Imagen obtenida en un microscopio electrónico de coque perdigón.....	16
Figura 4: Imagen con microscopio electrónico de coque esponja.....	17
Figura 5: Planta estándar de flexicoquificación.....	19
Figura 6: Planta estándar de coquificación retardada.....	22
Figura 7: Producción porcentual de coque por región en el mundo.....	24
Figura 8: Producción de coque por refinerías y mejoradores de Venezuela para el 2011 y 2019.....	25
Figura 9: Producción de coque total en Venezuela para el 2011 y 2019.....	25
Figura 10: Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx.....	36

Figura 11: Espectrómetro de masas cuadrupolar	41
Figura 12: Cuadrupolo de masas, marca Pfiffer Vacumm, modelo Omnistar.....	42
Figura 13: Señal de TGA y DTG, que registra la termobalanza.....	55
Figura 14: Ganancia de masa entre 300 °C y 400 °C.....	57
Figura 15: Ganancia de masa en porcentaje de todas las muestras de coque de petróleo.....	58
Figura 16: Gráfica de DSC obtenida de la termobalanza.....	59
Figura 17: Poder Calorífico obtenido para cada coque de petróleo.....	60
Figura 18: Gráfica de temperaturas máximas de CO₂, NO₂, SO₂, H₂O, DTG y DSC. 	62
Figura 19: Relación de áreas de SO₂, NO₂ y CO₂ para todos los coques de petróleo.	64
Figura 20: Relación de área normalizada de H₂O para todos los coques de petróleo	65

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de energía ha sido tradicionalmente satisfecha en base a los combustibles fósiles, primero el carbón y luego el petróleo, que desde su aparición ha sido el centro de la industrialización mundial, este último sustituyendo al primero de forma significativa debido a sus múltiples derivados líquidos o gaseosos que se utilizan ampliamente en el inmenso mercado de transporte automotor o en el parque de generación de energía eléctrica. A pesar de las grandes ventajas otorgadas por los combustibles provenientes del petróleo, también encontramos que su utilización es un negocio complejo con equiparables desventajas inherentes a la exploración, perforación, producción y la refinación, etapas de la cadena productiva de la industria petrolera, en la que aparecen inevitablemente los residuos, cuyo aprovechamiento será tema central en este trabajo. En el mercado mundial, obtener la mayor cantidad de fracciones ligeras de un crudo es la prioridad, lo que otorga un valor agregado a crudos livianos y medianos sobre los crudos pesados y extrapesados que pierden valor comercial por su alto porcentaje de azufre (3-5) %, presencia de metales como hierro, níquel y vanadio y la alta cantidad de fracciones

asfálticas cuyo contenido se aproxima al 30% de la alimentación. En vías de aprovechar hasta la última gota de cada barril de crudo procesado, aunado a la disminución de las reservas de crudos convencionales, medianos y livianos, las refinerías mundiales requerirán irse adaptando cada vez más a la oferta de crudos pesados y extrapesados, que se ve aumentada por los continuos hallazgos de reservas de petróleo con densidades entre 15 y 9 °API.

En la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), conformada en la actualidad por sus 4 bloques denominados Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, recientemente se certificaron reservas de crudo pesado y extrapesado de hasta 296500 millones de barriles de petróleo, por lo que se requiere de nuevas tecnologías, además de las existentes, para la recuperación y procesamiento de este tipo de crudos. Durante el procesamiento convencional, la dieta de las refinerías se maneja para obtener las fracciones mas ligeras del petróleo, como naftas, gasolina, kerosén y diesel. De acuerdo al nivel de complejidad de la refinería se utiliza comúnmente la destilación atmosférica mientras que al residuo de vacío se aplican procesos de conversión mas profunda como lo son el craqueo catalítico fluido, hidrocrqueo y la coquificación retardada. Este último proceso es ampliamente utilizado en el territorio venezolano por su gran versatilidad y economía, pero a su vez deja una gran cantidad de residuo sólido llamado coque de petróleo el cual consiste en un aglomerado de partículas conformado principalmente por carbono, materiales con bajo contenido de volátiles, azufre y metales, que presenta una baja cantidad de ceniza al contrario del carbón mineral. Entre sus características físicas se menciona su elevada dureza, poroso, de color variable entre gris y negro e insoluble en agua. Actualmente las actividades de investigación en la industria petrolera venezolana están centradas en la valorización del coque de petróleo ya que se producen alrededor de 22.000 Ton/Día, una cantidad bastante alta cuyo destino principal es la exportación hacia otros países para ser utilizado como combustible por su alto poder calorífico, principalmente en plantas termoeléctricas y como combustible en hornos cementeros. Sin embargo, se deben buscar mejoras de proceso o aplicaciones alternas debido a las grandes emisiones de contaminantes como el CO₂ y el SO₂,

expulsados a la atmósfera durante la combustión de este material y que afectan notablemente el medio ambiente mediante el efecto invernadero y la lluvia ácida, respectivamente. Con la incorporación de nuevas refinerías y mejoradores en la Faja Petrolífera del Orinoco, recordando que allí se encuentran las mayores reservas de petróleo del planeta, se estima se podría duplicar a corto plazo la cantidad de coque de petróleo obtenido en Venezuela.

De acuerdo a esta necesidad, en el presente trabajo especial de grado se evaluó sistemáticamente la reactividad del coque de petróleo venezolano en pruebas de laboratorio a microescala orientadas a comprender los procesos de combustión.

1.1 El Petróleo

El petróleo es un combustible fósil, líquido oleoso bituminoso de color rojizo a oscuro de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas, principalmente es una mezcla compleja de composición variable de hidrocarburos saturados e insaturados, naftenos y aromáticos que suelen contener compuestos de azufre (tiofeno), nitrógeno (piridina, pirroles) y de oxígeno [1].

1.1.1 Clasificación del Petróleo

Los crudos se pueden clasificar en base a su composición o en base a propiedades físicas como la densidad y la viscosidad.

Los términos de gravedad específica y °API son de gran importancia para clasificar los crudos en base a sus propiedades físicas.

$$\text{Gravedad específica} = 141,5 / (131,5 + \text{°API})$$

$$\text{°API} = (141,5 / \text{gravedad específica}) - 131,5$$

En la tabla 1 se presenta la clasificación del crudo según [2]:

a) La American Petroleum Institute, propone la siguiente clasificación basada en la gravedad API a 60 °F (15.6 °C).

Tabla 1: Clasificación del crudo según norma A.P.I.

Crudo	°API
Crudo Liviano	30 - 40
Mediano	22 - 29.9
Pesado	10 - 21.9
Extra pesado	Igual o menor a 9.9

En Venezuela, tomando en cuenta la clasificación según API, las reservas de petróleo en su mayoría son de crudos pesados y extra-pesados, identificando a la Faja Petrolífera del Orinoco como la mayor reserva del mundo de crudos extrapesados (densidad de los crudos menor a 10° API).

b) La U.S. BUREAU MINE propone una clasificación basada en el tipo de componentes que se encuentran mayoritariamente en el crudo.

Petróleo de base parafínicas: Son muy fluidos de colores claros y bajo peso específico (aproximadamente 0,85Kg/L), compuestos mayoritariamente por hidrocarburos saturados o parafínicos. Dicho crudo por destilación produce abundante parafina y poco asfalto y a su vez proporciona mayores porcentajes de nafta y aceite lubricante.

Petróleo de base asfáltica o nafténica: Son muy viscosos, de coloración oscura y mayor peso específico (aproximadamente 0,950Kg/L), predominan los hidrocarburos etilénicos y diétilínicos, cíclicos (llamados nafténicos), y bencénicos o aromáticos. Por destilación producen un abundante residuo de asfalto.

Petróleo de base aromática: Poseen grandes cantidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y naftenos.

Petróleo de base mixta: De composición de bases intermedias, formados por toda clase de hidrocarburos: Saturados, no saturados (etilénicos y acetilénicos) y cíclicos (ciclánicos o nafténicos y bencénicos o aromáticos). La mayoría de los yacimientos mundiales son de este tipo.

c) La UNITAR adoptó una clasificación para los crudos pesados en base a su viscosidad a la temperatura del reservorio o en su defecto en base a la densidad o gravedad API a 15.6 °C (60 °F) .También se propuso una clasificación para los crudos convencionales.

Ligero	Densidad menor de 0,904 gr/cm ³ (25° API)
Intermedio	Densidad entre 0,904 - 0,934 gr/cm ³ (20-25° API)
Pesados	Máxima viscosidad de 10000 centipoises (cp), densidad 0,934-1 gr/cm ³ (10 a 20° API)
Extra Pesados	Máxima viscosidad de 10000 (cp), densidad mayor de 1 gr/cm ³ (< 10° API)
Arenas Bituminosas	Viscosidad mayor de 10000 centipoises (cp)

En Venezuela tomando en cuenta la clasificación según la Unitar las reservas de petróleo en su mayoría son de crudos pesados y extra-pesados, identificando a la Faja petrolífera del Orinoco, como la mayor reserva de Venezuela y a su vez la mayor reserva del mundo de crudos extrapesados (densidad de los crudos menor a 8° API).

1.1.2 Refinación del Petróleo

Luego de extraer el crudo de un yacimiento, este debe ser tratado previamente para obtener todos sus derivados de aplicación comercial, y en la figura 1 se mencionan los procesos a los que son sometidos.

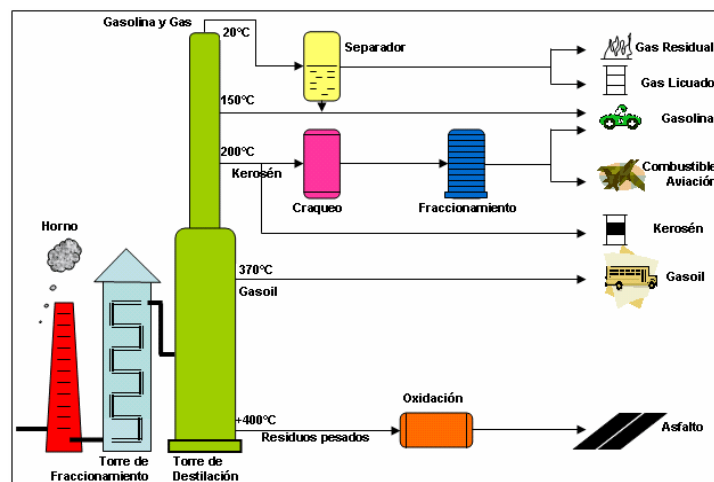


Figura 1: Proceso esquemático en una refinería de petróleo de baja complejidad

Luego de haber realizado la extracción del crudo, el primer proceso por el que pasa en la refinería es el desalado, el cual se realiza a 130 °C y 14 Kg/cm². Consiste en la eliminación de sales como; cloruros de calcio, sodio y magnesio presentes en el agua, que en las condiciones de los procesos siguientes se hidrolizan formando ácido clorhídrico el cual es altamente corrosivo por lo que es perjudicial para los equipos. También se decantan las arenas y arcillas que afectan enormemente la calidad de los productos residuales por el alto contenido de cenizas.

Luego la carga sigue hacia los otros procesos en los que se hace uso del calentamiento, principalmente destilación atmosférica y al vacío (destilación a presión reducida) a los cuales se somete el petróleo para separar las diversas fracciones, que después de procesamientos adicionales de refinación (reformación catalítica, craqueo catalítico, isomerización, hidrotratamiento) dan origen a los principales compuestos que se venden el mercado como combustibles [3].

a) *Destilación atmosférica*: Es el primer proceso al que se somete el crudo desalado en una refinería. La unidad donde se realiza la destilación consiste en una torre fraccionadora con platos a distintas alturas, donde cada uno se encuentra a una temperatura diferente. El crudo entra a la columna de destilación a una temperatura aproximada de 288 °C, entonces la nafta ligera es sacada de la columna por la parte superior, nafta pesada, querosina, diesel y gasoil son recolectados por la parte lateral y llevados a tanque, por último se extrae el producto de fondo de la columna a un rango de temperatura de 357 – 385 °C, y se envía al siguiente proceso que lo conforma una torre de destilación al vacío.

b) *Destilación al vacío*: En esta unidad se destilan las fracciones pesadas de crudo que se obtienen en el proceso de destilación atmosférica, sin inducir el craqueo, se trabaja a temperaturas por debajo de 400°C y presiones reducidas, alrededor de 20 mm Hg. Por medio de este proceso se obtienen gasoil liviano de vacío, gasoil pesado de vacío y el producto de fondo, residuo de vacío o residuo corto, el cual puede enviarse según el proceso de mejoramiento de la refinería a un proceso de craqueo catalítico fluido, gasificación o a un proceso de coquización retardada. De este último proceso de coquización se obtiene el coque de petróleo, el cual será objeto de estudio en el presente trabajo especial de grado.

1.2 Coque de petróleo

Es un material carbonáceo, poroso, no cristalino, generado como subproducto de la obtención de destilados, fracciones de petróleo de alto valor y productos ligeros. La composición del coque de petróleo depende de la naturaleza de la alimentación y del proceso de coquización utilizado. Asimismo, esos factores también afectan la calidad

final del coque de petróleo, el cual es determinado por su composición química, niveles de azufre, compuestos volátiles, fuerza compresiva y resistencia al calor. Otra importante cualidad del coque de petróleo, es que puede ser grafitizable cuando se trata con calor a altas presiones, adoptando una estructura que se aproxima a la cristalina de capas hexagonales encontrada en el grafito [4] .

1.2.1 Tipos de coque de petróleo

De este proceso de coquización retardada, dependiendo de la alimentación y las condiciones del proceso, se puede obtener varios tipos de coque de petróleo.

1.2.1.1 Flexicoque

Producto sólido obtenido del proceso de flexicoquización del residuo de vacío del crudo. El flexicoque tiene un porcentaje de volátiles que varía de 2-7%, un rango de humedad de 0.2 - 59.0 % y bajo contenido de azufre [4], este coque se emplea como combustible para alimentar los hornos cementeros, y es una fuente rica de vanadio y níquel, que por la gasificación que lleva el proceso de flexicoque genera una atmósfera oxidante la cual favorecen la oxidación de estos metales a pentóxido de vanadio y óxido de níquel, este último de importancia en la obtención del acetato de níquel utilizado en múltiples procesos de catálisis, mientras que el pentóxido de vanadio es ampliamente utilizado en la industria metalúrgica para la fabricación de acero inoxidable y como catalizadores en la producción de anhídrido maleico y ácido sulfúrico.

1.2.1.2 Coque de petróleo retardado

Es el producto generado luego de pasar el residuo de vacío por un proceso de coquización retardada, caracterizándose por poseer bajo contenido de metales, pocas cantidades de silicio y calcio, con un contenido de volátiles entre 9-14 %,

como posee gran diámetro al momento de su formación esto permite mejorar notablemente el calcinado posterior requerido para algunas aplicaciones, y el mismo se utiliza frecuentemente para alimentar calderas y hornos, en el proceso de fabricación del carburo de silicio

1.2.1.3 Coque aguja

El coque aguja obtenido del proceso de coquización retardada, deriva de alimentaciones que contienen altos niveles de moléculas aromáticas, con contenidos menores del 1% p/p de azufre y es generalmente el aceite decantado hidrodesulfurado de la unidad de Craqueo Catalítico Fluido, luego de la carbonización el producto tiene forma elongadas y finas de aquí su nombre. Entre las condiciones del reactor están elevadas presiones, mayores a 100 psi (>8 atm), temperaturas entre 470-510 °C y relaciones de reciclo altas (0,2-0,8). Este coque es utilizado para la fabricación de electrodos de grafito, donde se debe someter a una temperatura de 2600-2800 °C para conseguir un material con las características apropiadas. La calidad final del producto calcinado depende de la propia calidad del material verde, de las condiciones de calcinación utilizadas, como son la velocidad de producción, la temperatura del horno, el tiempo de residencia y el procedimiento de enfriamiento, que a su vez dependen del equipo de calcinación que se utilice. En la figura 2 se presenta una micrografía de este tipo de coque de petróleo.

Entre las características del coque aguja encontramos [4]:

Tamaño de partícula (>6 mm)

Cantidad minima de finos (<1 mm)

Densidad >78g/100cm³

Bajo contenido de cenizas <0.3% la formación de cenizas son evitadas por el proceso de grafitización.

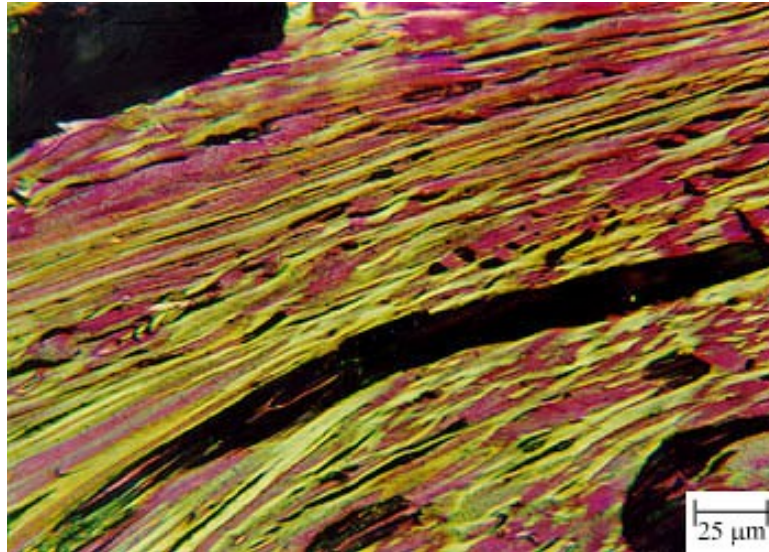


Figura 2: Imagen obtenida en un microscopio electrónico de coque aguja

1.2.1.4 Coque perdigón

El coque perdigón generalmente es otro tipo de coque retardado, obtenido a partir de crudos pesados con altos niveles de asfaltenos, temperaturas elevadas, altas de velocidades y turbulencia y altos niveles de oxígeno también puede generar coque perdigón. Este coque, mostrado en la figura 3, consta de pequeñas esferas perfectamente empacadas de un diámetro promedio de 2-5 mm, aunque puede haber agregación y formarse esferas de hasta 25 cm. Alimentaciones aromáticas, tales como aceites decantados de la unidad de craqueo catalítico fluido puede inhibir la formación de coque perdigón. Otros métodos que reducen la producción de coque perdigón, son: la disminución de temperatura, incremento en la presión del tambor, aumento en el radio de recirculación.

Entre las desventajas del proceso, se mencionan las siguientes: retarda la velocidad de enfriamiento en los tambores, este tipo de coque tiende a aglomerarse en el fondo lo cual aumenta el período del ciclo. Una de sus principales ventajas es que no necesita tratamiento de calcinación para ser usado a nivel comercial, siendo éste

utilizado como catalizador en la producción de dióxido de titanio así como relleno en los hornos de los lechos de las industrias de aluminio. Este tipo de coque es el más barato de todos y es el de mayor producción a nivel mundial, incluyendo nuestro país.

Una de las consecuencias de las recientes tendencias en el procesamiento de crudo pesado ha sido el desarrollo de la operación de destilación al vacío, para generar residuos con altos contenidos de asfaltenos. Esto tiene como resultado mayor cantidad de coque perdigón producido, particularmente en refinerías donde las unidades de destilación al vacío han sido instaladas.

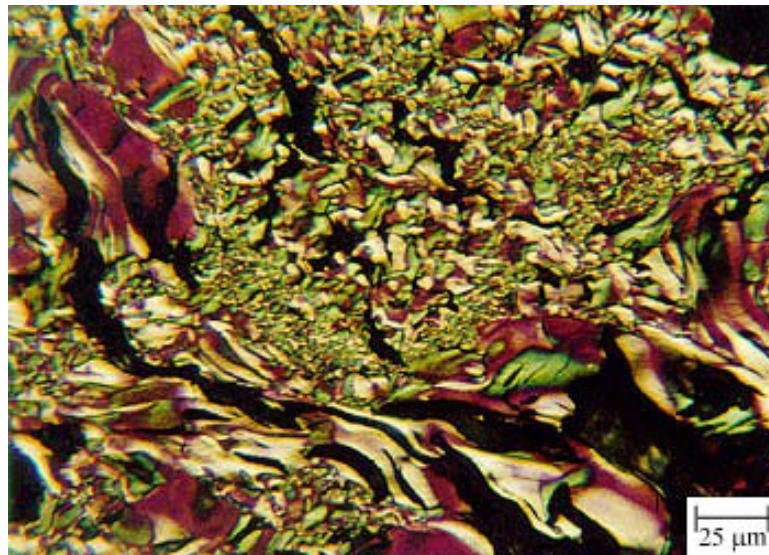


Figura 3: Imagen obtenida en un microscopio electrónico de coque perdigón

1.2.1.5 Coque esponja

El coque esponja es coque retardado producido a partir del residuo de vacío con bajos o moderados niveles de asfaltenos, azufre y metales. La mayoría del coque formado en el proceso de coquización retardada consiste en cadenas carbonadas ramificadas que generan una estructura amorfa y porosa, similar a una esponja, como se muestra en la figura 4. El coque esponja puede ser utilizado como combustible doméstico e industrial debido a su alto poder calorífico y poca formación de cenizas, se utiliza en hornos de cal y cemento, en calderas para generación de

energía eléctrica y puede ser calcinado para ser utilizado en la manufactura de ánodos de carbono para la industria del aluminio, siendo tratado a temperaturas superiores a 1350 °C. En Venezuela existen empresas tales como CVG, Venalum y Carbonorca, en las cuales se emplea el coque tipo esponja.

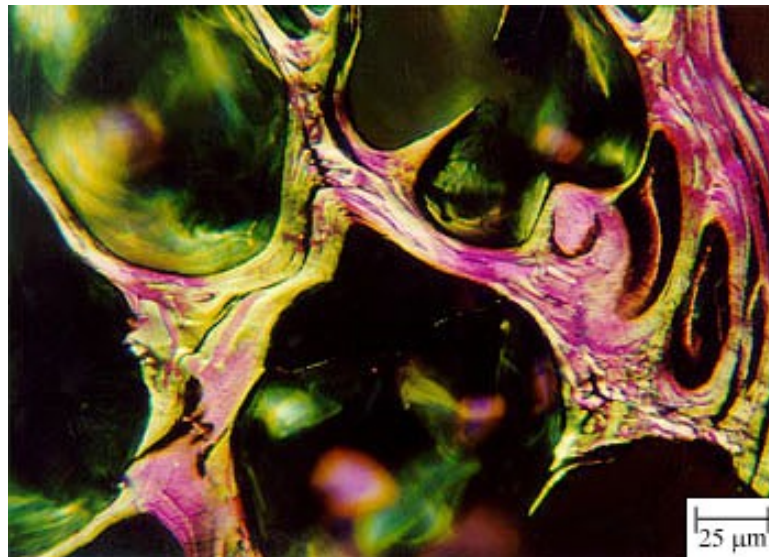


Figura 4: Imagen con microscopio electrónico de coque esponja

1.2.1.6 Coque colmena o de recarburación

Es producido por alimentaciones de alto contenido resino-asfaltenico, se caracteriza por tener poros elipsoidales, uniformemente distribuidos, resultando una estructura muy permeable. Adicionalmente este tipo de coque tiene un contenido de metales bastante reducido [9].

1.2.2 Coquificación

Es el proceso de conversión de residuos de vacío (vírgenes y hidrotratados) que corresponde a la porción mas pesada del barril; contiene aquellos componentes cuyos puntos de ebullición se encuentran entre 400 °C y 600°C. Para realizar esta operación sólo se utiliza el tiempo y la temperatura a través de dos vías de reacción; el craqueo termal y la condensación. Obteniéndose como productos Fuel gas, lpg, nafta y gasoils.

1.2.3 Obtención de coque de Petróleo

Puede realizarse por medio de procesos distintos como la coquización retardada (delay coking) y Flexicoquización. Estos coques concentran las impurezas más densas, como metales y compuestos sulfurosos; el contenido de esos componentes depende directamente de la calidad del petróleo procesado. Así, se pueden tener coques en el mercado internacional con contenidos de azufre que varían entre 4 – 7.5% en peso.

1.2.4 Flexicoquización

Es un proceso relativamente reciente y flexible para convertir alimentaciones pesadas en productos de bajo poder calorífico, desarrollado por Exxon, entre los años 1974-1975, en una primera planta piloto en Baytown, Texas (Estados Unidos) y operando su primera planta comercial en 1976 en Toa (Japón), con una capacidad de 20 MBDO [5]. Este proceso combina la desintegración térmica de hidrocarburos, gasificación del carbono y operación de lechos fluidizados; este último se rige por la diferencia de densidad entre lo que está poco fluidizado en la tubería vertical y lo de mayor fluidización en la tubería ascendente. El proceso se realiza en un medio oxidante. La alimentación pasa por un reactor donde ocurre la desintegración térmica del material inicial por el contacto de partículas fluidizadas de coque caliente presentes en el lecho del reactor a una temperatura aproximada de 515 °C y del reciclo del calentador. La finalidad del calentador es proporcionar una temperatura de 593 °C, la presión a la cual se debe trabajar es de 3,2 atm. Las unidades de flexicoquización convierten el 98 % de las fracciones pesadas de crudo en flexigas (gas de bajo poder calorífico), naftas, destilados livianos y gasóleos.

En Venezuela el proceso de Flexicoquización patentado por la tecnología Exxon fue instalando con el primer y único flexicoquizador del país en la refinería de Amuay, en

el estado Falcón, en el año de 1952, siendo la mas grande del mundo, procesando 64000 B/D y produciendo sólo 400 T/D de flexicoque, además es una de las cinco plantas comerciales existentes de flexicoquización en el mundo y la única en Sudamérica, se presenta una planta estándar de flexicoquización en la figura 5.

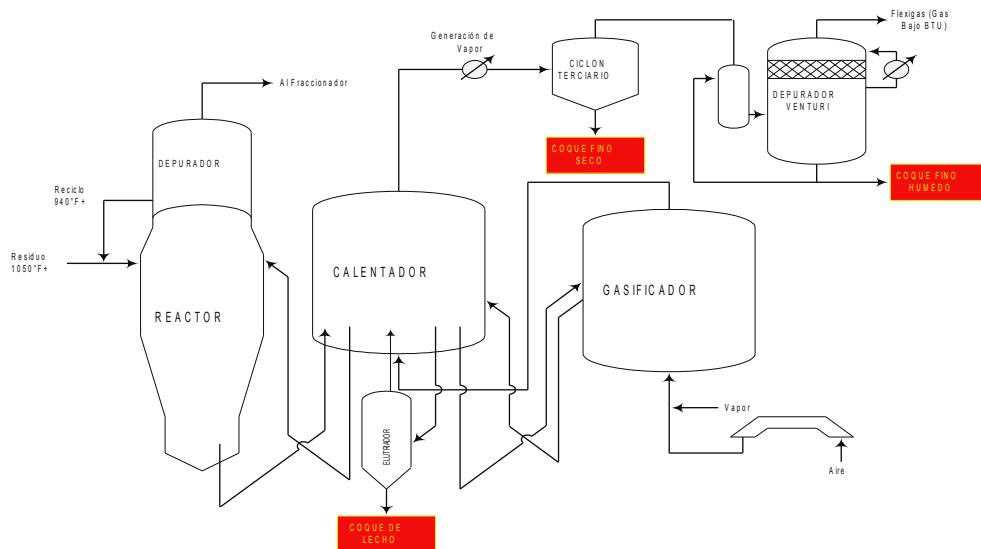


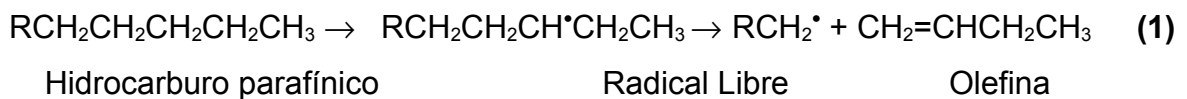
Figura 5: Planta estándar de flexicoquización

1.2.5 Coquización retardada

Es el proceso más ampliamente utilizado, con el cual se genera coque de petróleo, inicialmente patentada por la Shell. El proceso de coquización retardada convierte una mezcla de hidrocarburos pesados aproximadamente a 500 °C, tal como lo es un residuo de vacío proveniente de las unidades de destilación, en gas, hidrocarburos livianos, nafta, gasóleo liviano y pesado y coque. A pesar de no tener un mecanismo claro para la formación de coque ciertas evidencias permiten suponer que se llevan a cabo tres procesos continuos. Entre los que se tiene craqueo térmico, polimerización y condensación de moléculas. El craqueo se produce a través de radicales libres y la distribución de productos está asociada a la estructura del sustrato dependiendo del número de protones que pueden ser eliminados, así como de su reactividad relativa [6]. Otro aspecto a tomar en cuenta es la inestabilidad de las olefinas formadas que producen reacciones secundarias, la polimerización de

olefinas, formando moléculas de alto peso molecular, ciclización de olefinas a naftenos, deshidrogenación de naftenos a aromáticos y condensación de moléculas aromáticas [7]. Todos estos mecanismos son los responsables de la formación del coque de petróleo y todo ello unido a la característica principal de los radicales libres de generar reacciones en cadenas.

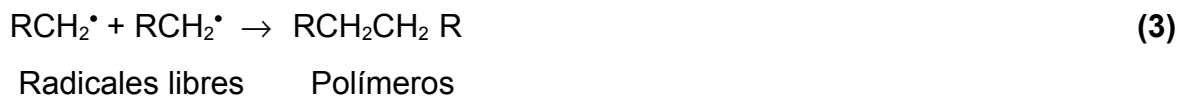
Formación del Radical Libre



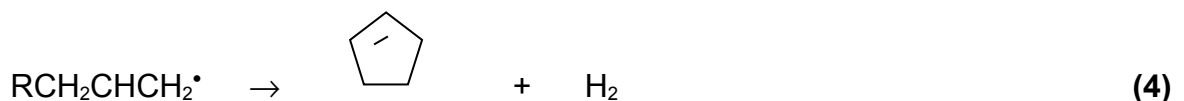
Formación de Olefina



Reacciones en cadena

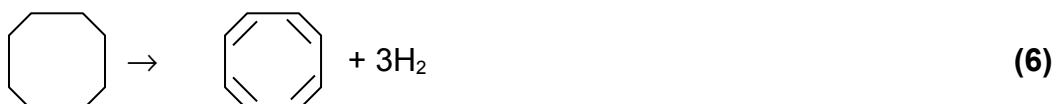


Ciclización de olefinas



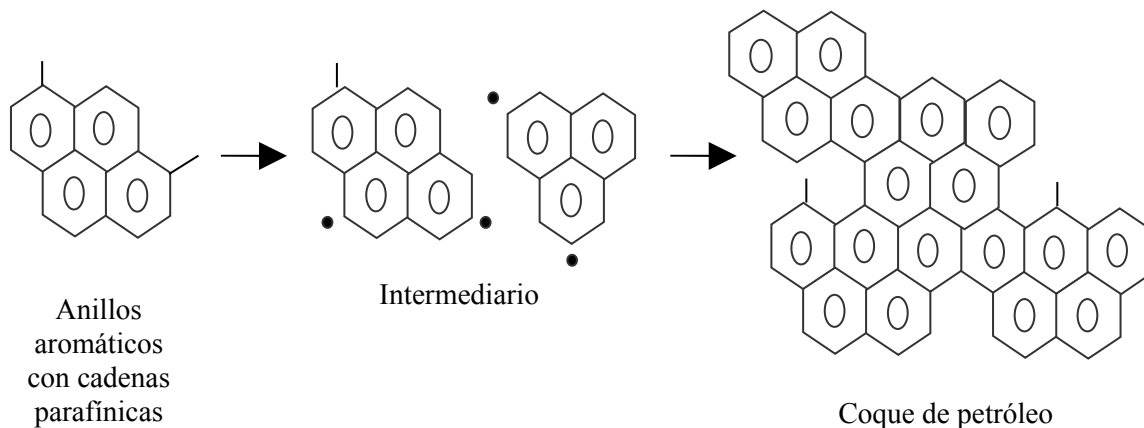
Radical libre Ciclopenteno

Deshidrogenación de naftenos



Condensación de aromáticos

(7)



También ocurren otras reacciones secundarias de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre, estos elementos forman compuestos gaseosos, tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco.

El proceso de coquificación retardada consta de hornos, tambores y el fraccionador. Los hornos tienen la función de calentar la alimentación (residuales de refinación del petróleo) a una temperatura aproximada de 496 °C, con tiempos de residencia cortos, luego se carga directamente por el fondo de uno de los tambores de coquificación donde los tiempos de residencia del material son grandes. Por cada horno se tienen dos tambores, que son de 20 a 35 m de alto y de 4 a 9 m de diámetro, los cuales trabajan de forma alternada en un ciclo de 48 horas [7]. En los tambores se obtienen gasóleos, hidrógeno, parafinas, olefinas, naftas, que van al tope como residuos livianos hacia el fraccionador y el coque se deposita en el fondo de los tambores, éste es removido usando agua a alta presión, 2030 psi. Las condiciones generalmente son $T = 466^{\circ}\text{C}$ y presiones entre 0,21-0,34 bars, el coque de petróleo formado como una masa sólida, llena los tambores de coquificación hasta un nivel que oscila entre 7 a 10 m antes del tope [6]. Los vapores de hidrocarburos son retirados por el tope del tambor al fraccionador, donde se separan en gas combustible, nafta y gasóleo, el rango de obtención del coque puede ser de

30%, y la apariencia de este varía de acuerdo al diseño del proceso y la temperatura. Un número de compañías a nivel mundial han registrado su propia tecnología de coquificación retardada pero aunque hayan pequeñas diferencias entre cada diseño, el proceso es esencialmente el mismo; algunas se mencionan a continuación [8]:

Conoco Phillips / Bechtel (Conoco Coking Process)

Foster Wheeler and UOP (Selective Yield Delayed coking - SYDEC)

Kellog Brown and Root

ABB Lummus Global

El diseño estándar de una planta de coquificación retardada se muestra en la figura 6.

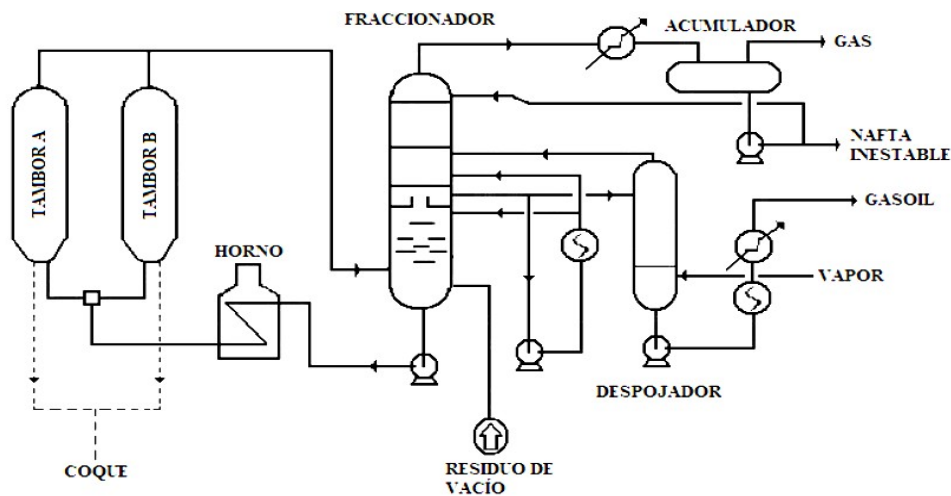


Figura 6: Planta estándar de coquificación retardada

En Venezuela se tienen en la actualidad 4 mejoradores y una refinería donde se emplea este proceso, las cuales se identifican como Complejo Refinador Paraguaná

(CRP), ubicado en el estado Falcón, Petroanzoátegui, Petrocedeño, Petropiar y Petromonagas, ubicados entre la zona de Píritu y Barcelona al Oriente del país.

1.2.6 Precio mundial del Coque

Varios factores influyen el precio del mercado del coque de petróleo. Cuando el precio internacional del carbón aumenta, la demanda por coque de petróleo también aumenta. En la visión de los analistas, el alza del precio internacional del carbón generalmente es lo que mas influencia el alza del precio del coque de petróleo [10].

1.2.7 Producción Mundial de Coque

La producción mundial de coque de petróleo alcanzó los 81 Mt en 2001, 83 Mt en 2002 y llegando a los 89 Mt en 2005. Estados Unidos es el mayor productor de coque de petróleo, con casi 66% de la producción mundial. La figura 7 muestra la producción mundial de coque, considerando la participación porcentual por región productora de coque de petróleo [10].

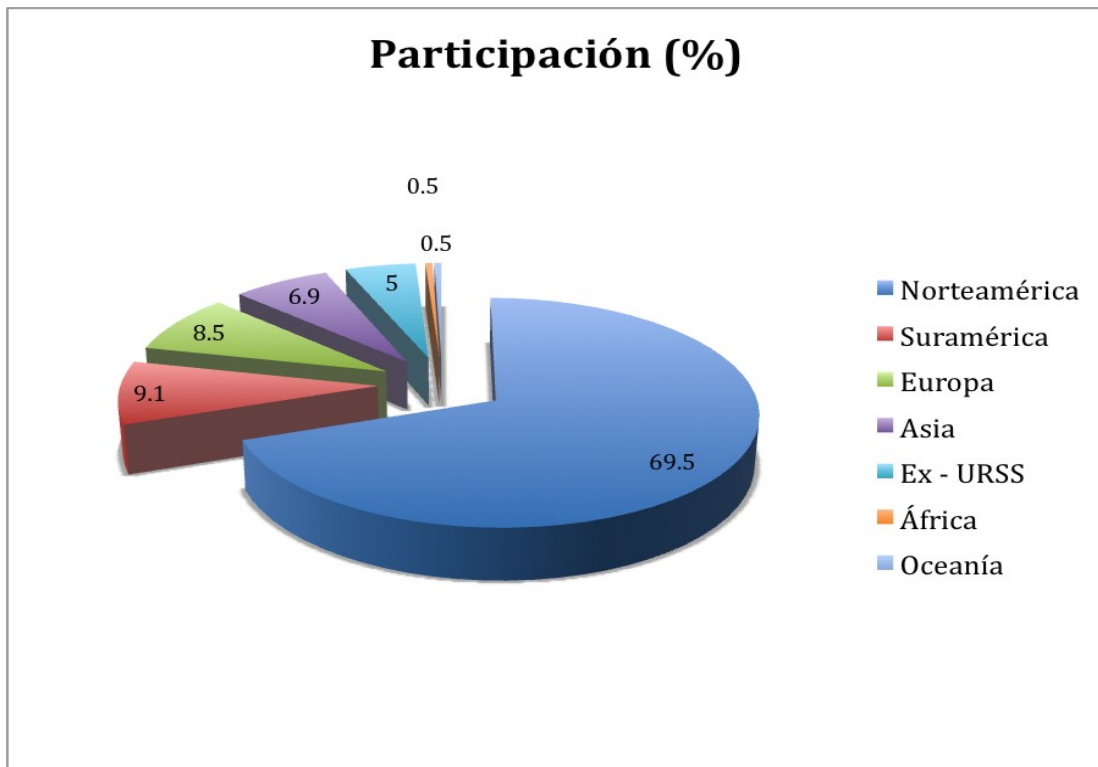


Figura 7: Producción porcentual de coque por región en el mundo

1.2.8 Producción de Coque en Venezuela

La capacidad de procesamiento de crudo y producción actual de coque de petróleo en refinerías y mejoradores en Venezuela, se indica en la figura 8, por medio de ella puede observarse la alta cantidad que se obtiene de ese producto, además se vislumbra un incremento de estos valores, señalados en la figura 9, al poner en operación los nuevos mejoradores cercanos a la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) que se espera que inicien operaciones en el año 2019 [11].

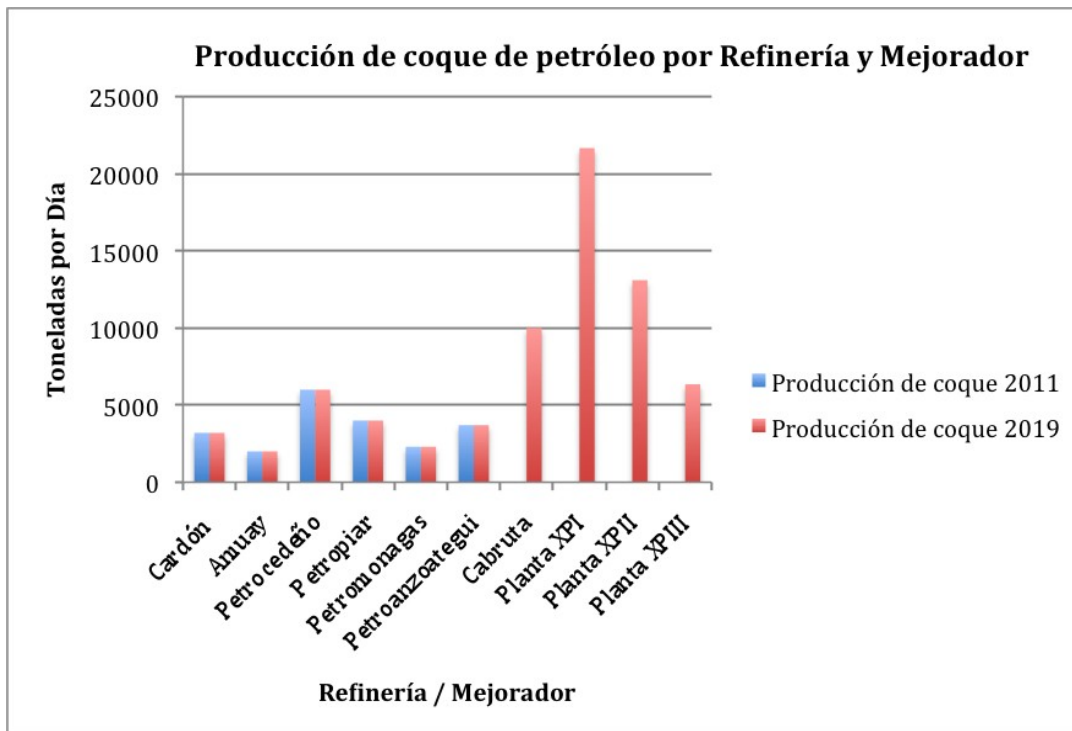


Figura 8: Producción de coque por refinerías y mejoradores de Venezuela para el 2011 y 2019

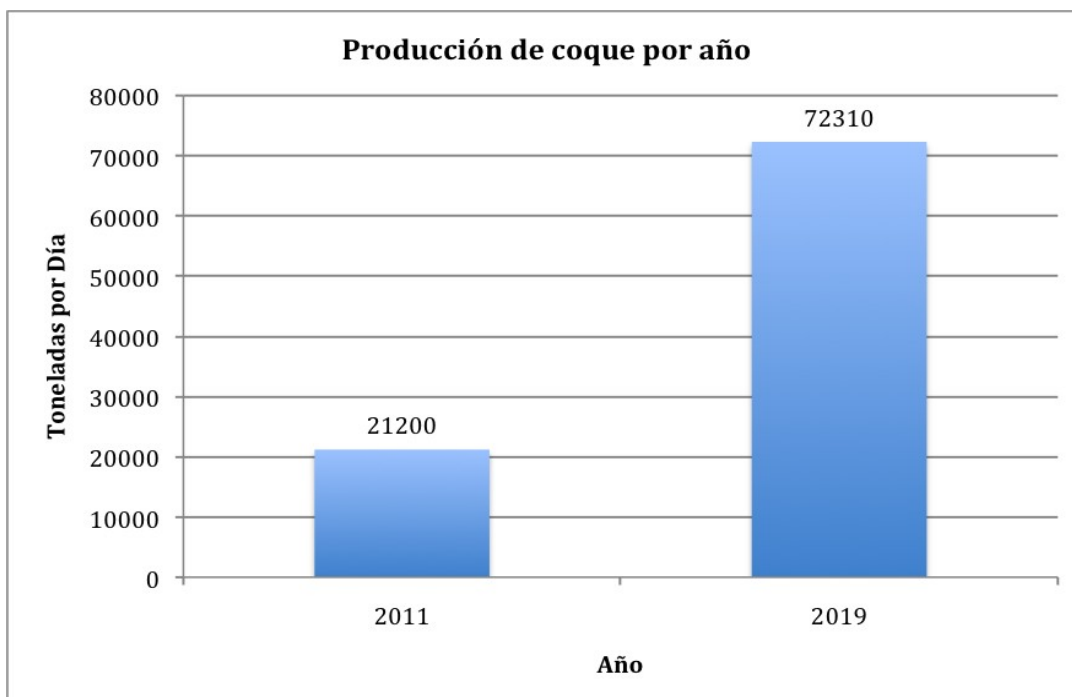


Figura 9: Producción de coque total en Venezuela para el 2011 y 2019

Las características del flexicoque y del coque retardado obtenido en Venezuela se

muestran en la tabla 2, en la que se destaca el contenido de los metales mas representativos y las cenizas debido a que estas tienen incidencia en la transferencia de calor del proceso de combustión.

Tabla 2: Propiedades del coque venezolano

	<i>Flexicoque</i>	<i>Coque retardado</i>
Azufre, % peso	2,5	4,5
Vanadio, % peso	1-10	0,2-0,3
Níquel, % peso	0,2-0,7	N/A
Sodio, % peso	0,1-0,3	N/A
Humedad, % peso	0-50	8-12
Cenizas, % peso	2-11	0,5-2
Materia Volátil, % peso	0-3	9-12
Poder Calorífico, BTU/lb-m	5000-7300	14000-14500
Densidad, lb-m/ft ³ (g/cc)	55 (0,8810)	65 (1,0410)
Dureza HGI	35	50-80

1.2.9 Gasificación

La gasificación es una tecnología que en la última década ha sido de gran aceptación para la conversión de combustibles fósiles, carbón, biomasa y últimamente el coque de petróleo en un gas o gas de síntesis por vía termoquímica el gas de síntesis es de bajo poder calorífico, libre hasta en un 99% de compuestos azufrados (H₂S, COS) y de metales pesados como Vanadio y Níquel. La composición del gas resultante, gas de síntesis, está formado principalmente de CO y H₂, alrededor del 90%, y de N₂, CO₂, H₂O, H₂S y COS.

1.2.9.1 Proceso de Gasificación en el mundo

A nivel mundial existen cerca de 160 modernas plantas de gasificación y 35 se encuentran en proceso construcción. Los principales productos pueden ser producidos en tales plantas son, electricidad, amonio, oxo-químicos, gas de síntesis, metanol y hidrógeno. La tabla 3 señala esta descripción por numero de plantas en operación y en proyecto [14].

Tabla 3: Principales productos producidos a través de la gasificación de combustibles fósiles a nivel mundial y condición de plantas

Producto	Producto primario	
	Plantas en operación	Plantas en proyecto
Electricidad	35	25
Hidrogeno	11	1
Amoniaco	34	14
Gas de Síntesis	14	1
Metanol	12	1
Oxo - químicos	22	0
Dióxido de carbono	7	0
Otros (líquidos y gas combustibles)	25	4
Total	160	35

Un poco más de 20% del total de plantas mundiales utilizan carbón mineral como alimentación para generar energía eléctrica y el resto produce compuestos químicos tales como amoniaco, metanol, oxo químicos y gas de síntesis. Las plantas de gasificación de biomasa y biocombustibles, las cuales tienen una escala mucho menor que las que operan con combustibles fósiles, generan electricidad y gas de síntesis y las plantas que son alimentadas con productos del petróleo y residuos del mismo son usadas ampliamente para producir compuestos químicos y gases, además la producción de energía eléctrica ha sido integrada en las unidades más recientes, en la tabla 4 se muestran las alimentaciones de las plantas de gasificación a nivel mundial [12].

Tabla 4: Alimentaciones de las Plantas de Gasificación Mundiales

Alimentación	Plantas en operación	Plantas en Proyecto
Carbón	27	14
Carbón / Coque de	3	1
Petróleo		
Coque de Petróleo	5	7
Gas Natural	22	0
Biomasa	12	3
Fuel Oil / Residuo de	29	2

Crudo Pesado		
Desechos	5	0
Nafta	5	0
Residuo de Vacío	12	2
Otros	40	6
Total	160	35

1.2.9.2 Reacciones de Gasificación

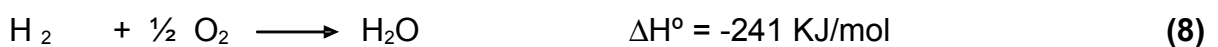
Durante este proceso de conversión de materia orgánica se desarrolla una serie de reacciones químicas, que ocurren a una temperatura determinada, que dependen de las condiciones de operación y del agente gasificante utilizado (aire, oxígeno y/o vapor de agua). A continuación se mencionan:

Pirólisis

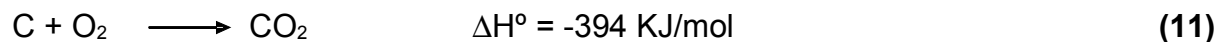
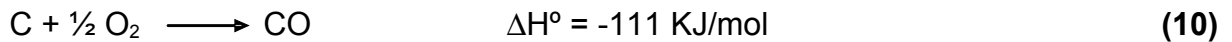
El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de la materia orgánica por acción del calor y en ausencia de oxígeno u otros reactantes. La importancia de este proceso está, no sólo en su propia aplicación, sino que además se trata de una etapa previa que ocurre en los procesos de gasificación y combustión.

Combustión

Tiene lugar cuando el agente gasificante es oxígeno o aire, implicando un conjunto de reacciones de oxidación homogéneas y heterogéneas, fundamentalmente exotérmicas, en las que se genera el calor necesario para que el proceso se mantenga.



El material carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno en exceso hasta agotarse. Una reacción colateral es la combustión completa de una pequeña fracción del material sólido (carbón o coque)[13].



Gasificación

El agente gasificante se identifica como el vapor de agua, que se obtiene de la reacción de pirólisis, y es introducido al sistema. La reacción del vapor con el carbón es endotérmica y es representada como sigue:



Desplazamiento de Agua (Water gas shift)

La relación H_2/CO puede aumentarse por medio de la reacción conocida con el nombre de desplazamiento de agua, (water gas shift) [14], y es señalada a continuación:

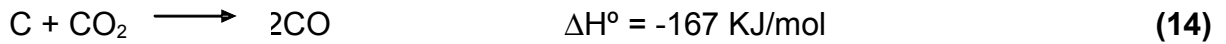


Generalmente se han utilizado catalizadores como cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni), plata (Ag), metales de mayor reactividad como platino (Pt), rodio (Rh) e hierro (Fe) así como sistemas de óxidos complejos como $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO} \cdot \text{CuO}$ para realizar esta reacción.

Reacción de Boudouard

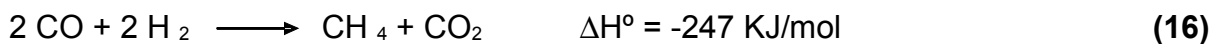
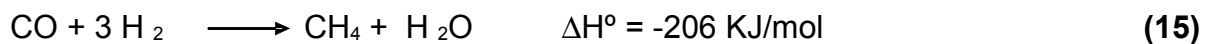
La reacción de Boudouard, presentada a continuación, disminuye la relación H_2/CO ,

consumiendo el dióxido de carbono CO₂ (gas de efecto invernadero).



Metanación

En la gasificación del carbón se puede obtener también metano, conocido como gas natural sintético. La primera reacción representada a continuación es la reacción inversa a la “steam reforming” y la segunda se conoce como la inversa de “dry reforming” [14].



Estas reacciones tipifican la base de los procesos que son utilizados a nivel industrial para obtener gases de gran valor comercial, como lo es el gas de síntesis, sin embargo, el proceso térmico más utilizado a escala mundial, por ser el que genera la mayor parte de la producción mundial de energía es la combustión, ya sea de petróleo, carbón o gas natural, por esto, el interés de trabajar este proceso en el presente trabajo especial de grado.

1.2.10 Combustión

Es un proceso químico en el cual se desprende gran cantidad de energía, generalmente en forma de luz y calor, es necesaria la presencia de un compuesto combustible y un comburente que permite que se realice esta reacción. El combustible es el material a ser quemado u oxidado pueden ser materiales carbonosos o derivados de estos, en la tabla 5 se presenta la clasificación de los combustibles comerciales.

Tabla 5: Tipos de combustibles

	Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Naturales Primarios	o Carbón, madera y otros tipos de biomasa, se pueden incluir algunos metales.	Petróleo y sus derivados	Gas natural y gases licuados del petróleo (GLP)
Artificiales secundarios	o Coque, carbón vegetal, biomasa residual	Alcoholes, aceites de nafta benzol	Destilados de la madera, destilados de naftas del petróleo.

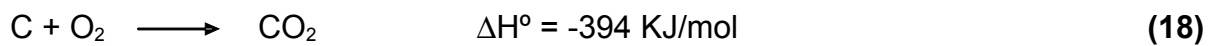
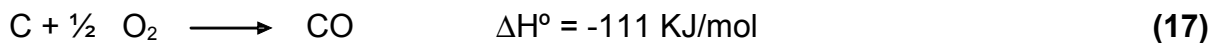
Entre las propiedades más relevantes de los combustibles se mencionan, la composición, poder calorífico, densidad, viscosidad, coeficiente de dilatación, autoinflamación, toxicidad y la compatibilidad con otros materiales. En los materiales carbonosos es importante la granulometría, la humedad, el contenido de cenizas y el contenido de azufre que puede hacer inservible el combustible, por los grandes problemas de contaminación producto de la formación de gases SO_x .

El comburente u oxidante principal es el oxígeno del aire, aunque en algunas aplicaciones especiales se usa aire enriquecido en oxígeno e incluso oxígeno puro.

Las mezclas combustible/comburente pueden prepararse previamente (gases premezclados) o ir generándose a medida que avanza la combustión (gases difundándose o líquidos y sólidos evaporándose). Por lo general, la combustión se realiza por medio de la segunda forma, y sólo recientemente (Bunsen 1855) se viene utilizando la de premezcla. Se llama Dosado a las proporciones en que se prepara o realiza la mezcla, se puede medir el dosado o riqueza de la mezcla mediante algunas de las siguientes variables: relación aire/combustible, riqueza y exceso de aire [15].

Cualquier proceso natural puede adquirir, bajo ciertas condiciones de contorno,

temperatura, presión, composición, catalizadores, el aspecto de una combustión, es decir, generar energía térmica y especies activas a tal velocidad que la reacción se autopropague (incluso con emisión luminosa, si las temperaturas son altas o las especies activas quimiluminiscentes). Sin embargo, las reacciones típicas de combustión suelen tener lugar entre los combustibles fósiles y el oxígeno del aire, representada en las siguientes reacciones:



por ser un proceso que genera mucha entropía, su viabilidad es muy alta; la energía ordenada en enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica de las partículas producidas, por ende, las variables a controlar que influyen en un proceso de combustión son:

- La composición (relación combustible/comburente y relación gas inerte/comburente)
- La temperatura
- La presión
- El campo de velocidades
- La presencia de catalizadores

Refiriendo el tema de interés en el presente trabajo, la creciente demanda de procesamiento de crudo pesado y extrapesado, lleva a un incremento proporcional de coque de petróleo que, a pesar de ser considerado un subproducto, su alta disponibilidad, bajos costos, bajo contenidos de volátiles y cenizas, lo convierte en un excelente atractivo para ser utilizado en el proceso de combustión. Sin embargo, por las altas cantidades de azufre que posee este residuo su combustión a gran escala se ha visto limitada, pero esto, puede ser revertido progresivamente con

unidades de desulfuración, que hacen posible el quemado de coque de petróleo y ser tratado como combustible primario, de igual manera que el carbón, aprovechando así, el gran potencial energético que ofrece [16,17].

1.3 Antecedentes

Variación en la masa

Se ubicó un trabajo en el que se evaluó la influencia de las condiciones del análisis termogravimétrico y algunas propiedades de coques sobre la velocidad de reacción. Los parámetros cinéticos para cada coque se basaron en el área superficial, las velocidades de oxidación fueron halladas variando la masa de la muestra progresivamente en, 3, 6, 12 y 24 mg, se encontraron energías de activación entre 1000 y 10000 veces mayor que la reactividad promedio reportado para el carbón en la literatura y este aumento aparente de velocidad de reacción se suponen son producidos por dos efectos; el primero tiene ver con el fuerte efecto catalítico de los componentes inorgánicos, como el Vanadio, a pesar de que el porcentaje de cenizas se encontraba entre 0.3-1.5% y la segunda causa es el método para encontrar el área superficial activa. Es importante mencionar que el incremento en el contenido de azufre en los coques no produce un cambio significativo en la velocidad de combustión [18].

En un trabajo mas reciente, en el que se observó la reactividad hacia la gasificación de muestras residuales sin tratar y emulsionados, así como de flexicoques provenientes de refinerías venezolanas, fueron sometidos a ensayos de TGA, con rampa de temperatura de 20°C/min y con un intervalo de temperatura de 20 °C -1000 °C a diferentes coques de petróleo venezolanos, se realizaron cambios de masa desde 1-10 mg obteniéndose que, para masas menores a 5 mg se tiene un aumento de peso, este aumento no posee ninguna correspondencia con la reacción de oxidación, por lo tanto se atribuye al efecto buoyancy, este efecto es mayor a medida que la masa de la muestra es menor y no solo se ve reflejado en la ganancia

de peso, también en la masa residual de las muestras las cuales deberían ser cercanas a cero. Observando los termogramas de las muestras de grafito cuando se utilizan 5 y 10 mg se elimina el efecto buoyancy y sus masas residuales son cercanas a cero como es de esperarse, por ende las masas adecuadas para realizar los ensayos se ubicaban entre 5 y 10 mg [22].

Reactividad

En vías de observar las propiedades de los coques de petróleo durante el proceso de combustión, se encontró un trabajo en el que se utilizó un Reactor de Entrada Fluida en condiciones parecidas a un lecho fluidizado de una planta cementera, con un intervalo de temperatura de (0 – 900) °C. Fueron caracterizados, en términos de composición química, materia volátil y contenido de cenizas, 22 muestras de coque de petróleo con % de carbono 68-81 %, para posteriormente ser sometidos a un proceso de combustión y analizar algunos gases de interés como: CO, CO₂, NO_x, SO₂ y O₂; todos a excepción del O₂, que se analizó por análisis paramagnético, fueron analizados por medio de la técnica de absorción IR. Según sus resultados, La velocidad de reacción no parece correlacionarse con ninguna de las propiedades. Las emisiones de SO₂ pueden ser exactamente predichas a partir del azufre presente inicialmente en el coque de petróleo. Por el contrario, para el caso de las emisiones de NO las mismas no se correlacionan directamente con el contenido de nitrógeno que posee el coque de petróleo [19].

En otro trabajo donde se evalúa la cinética de combustión y pirólisis de crudo Fosteron por medio del análisis termogravimétrico, se corrieron 4 muestras de coque de petróleo, utilizando N₂ como gas purga a una velocidad de calentamiento de 10 °C, con un intervalo de temperatura desde 20-800 °C, se observó que los termogramas de oxidación para muestras de coque de petróleo obtenidas del crudo Fosteron indican que, los coques obtenidos a diferentes temperaturas en el proceso de coquización tienen un comportamiento diferente en las velocidades de oxidación. Se obtuvo que el coque de petróleo obtenido a 425 °C alcanza la mayor velocidad

de oxidación a 540 °C, fue la menor de todas las otras muestras obtenidas a 500 °C, 550 °C y 600 °C, en las que la máxima velocidad de oxidación se encontró aproximadamente a 560 °C [20].

En un trabajo mas reciente, en el que se observó la reactividad hacia la gasificación de muestras residuales sin tratar y emulsionados, así como de flexicoques provenientes de refinerías venezolanas, fueron sometidos a ensayos de TGA, con rampa de temperatura de 20°C/min y con un intervalo de temperatura de 20-1000 °C a diferentes coques de petróleo venezolanos. Para los coques de petróleo, el coque amuay se oxida por completo con un porcentaje de cenizas de apenas 0,01, mientras que del coque petrozuata se tiene un porcentaje de cenizas mayor a 1,03, presumiendo que se debe a que provienen respectivamente del procesamiento de crudos diferentes de las regiones occidentales y orientales de Venezuela, también se observó el progreso del CO₂ a medida que la reacción de oxidación de los coques transcurría por tener acoplado al sistema un espectrómetro cuadrupolar de masas y se determinó que los coques de petróleo, amuay y petrozuata, tienen un comportamiento similar al carbón activado o amorfo, que se utilizó como blanco. Además a esto, el proceso de combustión para el coque petrozuata se realiza a una temperatura mayor que el coque amuay, indicando que la estructura del primero es mas organizada, y por ende, mas difícil de quemar [22].

1.4 Técnicas Instrumentales

1.4.1 Análisis Termogravimétrico

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser, mayormente una pérdida de masa o menos frecuentemente una ganancia de masa. Esta técnica se puede aplicar a muestras tanto sólidas como líquidas. En una termobalanza se pueden llevar a cabo

reacciones de descomposición, deshidratación y oxidaciones, a partir de ellas se puede determinar la estabilidad térmica de una sustancia, la humedad, el agua de cristalización, retención de solventes, pureza de una sustancia, puntos de fusión y ebullición, calores específicos, características de los catalizadores y es comúnmente utilizada para crear modelos cinéticos.

Para los ensayos se utilizará una termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx con la cual se pueden realizar análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de manera simultánea. En la figura 10 se muestra el equipo:



Figura 10: Termobalanza marca Netzsch, modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx

La calidad de la experiencia se ve afectada principalmente por tres factores, que deben regularse con sumo cuidado para obtener los mejores resultados; rampa de calentamiento, flujos de gases y tipos de gases, en la tabla 6 se mencionan las ventajas y desventajas de operación:

Tabla 6: Factores que influyen en un ensayo termogravimétrico

Factor a controlar	Efecto en la reacción	Solución
Efecto "Buoyancy"	Los gases calientes que generan un aumento de masa aparente sobre el portamuestras	Corregir la curva del TGA con un blanco
Efecto Difusional	No reacciona toda la muestra	Utilizar la cantidad de muestra adecuada
Portamuestras	Efecto memoria	Lavado del portamuestra

Tabla 6: Factores que influyen en un ensayo termogravimétrico (continuación)

Factor a controlar/ velocidad del proceso	Lenta	Rápida
Rampa de calentamiento	Mejora la resolución de las señales. Mayor tiempo de ensayo.	Tiende a desmejorar la resolución. El ensayo se realiza en menor tiempo.
Flujos	Favorece el tiempo de contacto	Se disipa mas rápidamente el calor de la reacción

1.4.2 Espectrometría de Masas Cuadrupolar

La Espectrometría de Masas es una poderosa técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas, permitiendo además el análisis en tiempo real de los gases emitidos durante un tratamiento térmico de una muestra determinada. Dada la alta sensibilidad inherente, la detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades muy pequeñas de muestra, en el orden de mg, permitiendo obtener información característica como el peso molecular y algunas veces la estructura del analito.

En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para lograr la ionización. En la técnica clásica de impacto electrónico (electrón ionization EI), algunas de las moléculas ionizadas del analito se rompen en una serie de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como su “huella química” para caracterizar el analito [21].

Esta técnica analítica es capaz de separar los iones que se desplazan muy rápidamente según su relación masa/carga, la cual se refiere a la división entre la masa atómica o molecular de un ión por el número de cargas del ión. La espectrometría de masas proporciona información sobre a) la composición elemental de las muestras, b) estructura molecular de las moléculas orgánicas, inorgánicas y biológicas, c) composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas, d) estructura y composición de superficies sólidas y e) relaciones isotópicas de átomos en la muestra.

Para el caso específico de los datos a obtener en la investigación por medio del cuadrupolo de masas acoplado a la termobalanza, se podrá realizar una identificación cualitativa y semi-cuantitativa de los productos de las reacciones a estudiar, siempre y cuando se calibre previamente el instrumento.

El cuadrupolo de masas, que se utilizará en este trabajo, se compone de tres partes fundamentales:

- un filamento, el cual permite ionizar los gases entrantes.
- cuatro barras cilíndricas de las cuales dos se encuentran cargadas positivamente y las otras dos negativamente. Estos cilindros cargados con un potencial de 5 a 10 V forman un campo eléctrico de manera que las partículas de los gases ionizados pasen a través de ellos y sigan trayectorias diferentes dependiendo de su relación m/q . (ver Figura 11)
- un detector, el cual nos da las señales de cada uno de los iones. Puede ser tipo caja de Faraday, multiplicador o "channeltron".

Es importante destacar que este equipo debe mantenerse en vacío por lo que posee una bomba mecánica y una bomba turbo molecular las cuales proporcionan presiones cercanas a 10^{-8} mbar, esto permite que los electrones producidos por el filamento choquen con mayor probabilidad contra los gases entrantes y también se

garantiza un mayor tiempo de vida para el filamento.

Para mantener las condiciones de vacío los gases a analizar a presión atmosférica pasan por una interfase reductora de presión hacia el interior del equipo, y usualmente se emplea para ello un capilar, una apertura del orden de una micra y una válvula aislante. Sin aperturar la válvula que permite el paso de los gases el equipo, se detecta la presión mínima aproximada de 10^{-8} mbar, y al ser abierta esta aumenta a 10^{-6} mbar aproximadamente. Por este cambio de dos ordenes de magnitud en la presión, se recomienda que el filamento sea encendido una vez se tenga abierta la válvula, esto evita una variación de presión violenta lo que podría ocasionar un daño irreparable al filamento.

El cuadrupolo que se va a utilizar para realizar los experimentos puede operar fundamentalmente de dos maneras diferentes. En modo espectro, es posible hacer un barrido de masas en un rango determinado por el operador, para obtener un “espectro de masas” característico de compuestos puros o mezclas. El otro modo de operación es el llamado “detección múltiple de iones”, dónde de manera simultánea es posible medir varios compuestos diferentes, siempre que se cuiden las interferencias analíticas, este es el modo de trabajo utilizado.

Los equipos de espectrometría de masa cuadrupolar ofrecen la ventaja de emplear tiempos de barrido pequeños (<100 ms), por lo que son los más utilizados hoy en día. Todas las características mencionadas le confieren que sea un instrumento más compacto, robusto, barato y de gran utilidad en áreas de la química, biología, medicina, farmacia entre otras.

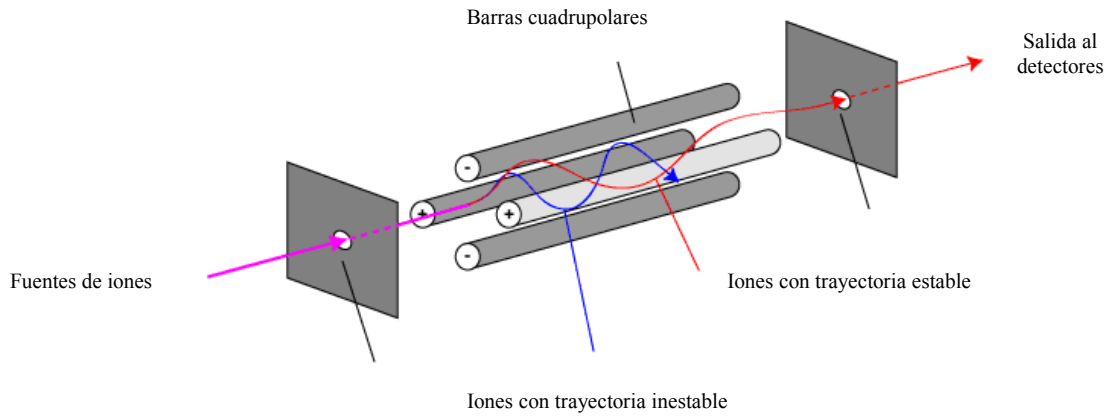


Figura 11: Espectrómetro de masas cuadrupolar

El cuadrupolo de masa a utilizar es marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar Thermostar (figura 12), con el cual se obtienen las señales de los productos de los procesos de pirólisis, oxidación a temperatura programada, reducción a temperatura programada y gasificación, entre otros procesos que se pueden realizar. Los gases de mayor interés en el proceso de combustión (señal en intensidad en función de tiempo en minuto) son H_2 (2), CH_4 (16), H_2O (18), alcanos y alquenos (25 y 26), CO (28), N_2 (28), O_2 (32), H_2S (34), CO_2 (44), SO (44), SO_2 (64), benceno (78), tolueno (91). Se coloca entre paréntesis los números correspondientes a la unidad de masa arbitraria (UMA).



Figura 12: Cuadrupolo de masas, marca Pfeiffer Vacuum, modelo Omnistar

OBJETIVOS

1.5 Objetivo General

Evaluar la microreactividad hacia el proceso de combustión de una serie de coques de petróleo provenientes de las refinerías venezolanas, empleando un montaje experimental tipo oxidación a temperatura programada (TPO).

1.6 Objetivos Específicos

Evaluar las condiciones de operación apropiadas para los análisis, tales como; tratamiento, cantidad de muestra, flujo de los gases, intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento y calibración del cuadrupolo de masas.

Realizar de manera sistemática experiencias de TPO para un total de aproximadamente 20 muestras de coques de petróleo provenientes del circuito nacional de refinación de PDVSA.

Comparar los resultados de TPO con las características fisicoquímicas de los coques de petróleo, para tratar de establecer correlaciones entre reactividad y origen de cada muestra.

MARCO EXPERIMENTAL

Todos los ensayos y análisis se realizaron en Los Teques en las instalaciones de PDVSA Intevep, Laboratorio “Análisis de Superficies” perteneciente a la Gerencia General de Refinación ubicado en el edificio Sur II

1.7 Reactivos

Coques de petróleo

1.8 Solventes

Agua destilada

Ácido Nítrico

Acetona

1.9 Gases

Argón (Ar), % de pureza AP (Gas de Reacción)

Aire sintético, 21% de O₂ (Gas Protector)

Los gases fueron utilizados directamente de los cilindros sin purificación previa.

1.10 Instrumentos

Balanza analítica, modelo Mettler AJ180, marca Cenatec ca.

Controlador de gases, Pulse TA, marca Netzsch

Espectrómetro de masas cuadrupolar, modelo Omnistar Thermostar,

Termobalanza, modelo STA 409PC/4/H/CO luxx, marca Netzsch

Cuadrupolo de masas, modelo QMS 403 C, marca Netzsch

Estufa

1.11 Metodología Experimental

Para realizar los experimentos se trabajó con una termobalanza modelo 409PC Luxx marca NETSCH, que permite alcanzar hasta una temperatura máxima de 1500 °C, permitiendo realizar combinadamente análisis térmico diferencial (TGA) con DSC (calorimetría diferencial de barrido). Para obtener el máximo beneficio de esta técnica y la mayor información posible de los análisis termogravimétricos, este equipo se encuentra acoplado a un espectrómetro de masa cuadrupolar, marca Pfiffer Vacuum, modelo Omnistar Thermostar, que detecta por medio del efecto de

ionización, los gases que se producen luego de la combustión en el interior de la termobalanza. En el software del cuadrupolo se tienen configuradas las masas correspondientes a los elementos y compuestos descritos en la tabla 7:

Tabla 7: Señales configuradas en el espectrómetro cuadrupolar de masa

Señal (UMA)	Masa correspondiente
2	Hidrógeno
15	Masa secundaria metano
16	Metano
18	Agua
28	Monóxido de carbono
30	Monóxido de nitrógeno
32	Oxígeno
34	Acido sulfhídrico
40	Argón
44	Dióxido de Carbono
46	Dióxido de Nitrógeno
48	Monóxido de Azufre
64	Dióxido de Azufre
78	Benceno
91	Tolueno

En la tabla 8 se presentan los análisis químicos de las muestras de coque seleccionadas para el presente estudio.

Tabla 8: Análisis químicos realizados a las muestras de coques de petróleo

Coque	Azufre total		Carbono (%)	Cenizas (%)
	FRX (%)	COMB (%)		
1	5,1	4,62	81,85	0,5379
2	5,1	4,87	84,91	-

3	5,1	4,87	84,99	-
4	5,3	4,34	82,92	-
5	5,1	4,06	83,18	-
6	5,4	4,47	84,81	-
7	5,3	4,48	84,69	0,4932
8	5,4	4,59	84,71	0,5211
9	5,2	4,52	85,19	0,5379
10	5,2	4,52	85,19	0,7424
11	5,1	4,56	84,87	-
12	4,4	4,7	84,91	0,7
13	4,8	4,52	84,81	0,5139
14	5,1	4,41	84,96	-
15	4,9	4,57	84,8	0,5307
16	5,2	4,5	84,77	-
17	4,9	4,58	84,51	0,4653
18	4,7	4,02	84,57	0,5177
19	5,2	4,5	84,88	0,5339
20	5,0	4,73	82,62	-

Las muestras de coque de petróleo son transportadas directamente de las refinerías venezolanas en envases de 20 L, posteriormente son trituradas y almacenadas sin precauciones adicionales debido a la conocida estabilidad de estos materiales. Las muestras luego son recogidas en viales de 5 g, y de aquí se toma la cantidad correspondiente para el análisis termogravimétrico. Algunas muestras fueron recibidas con humedad, por lo que en estos casos fué necesario realizar un tratamiento de secado descrito más adelante.

Preparación de las muestras secas (1,2,3,4,6,9,10,11,12,14,16,19,20)

Se toma una porción de la muestra (mayor a la que va a utilizar para el análisis), se agrega en un mortero de ágata y se realiza pulverización mecánica para asegurar homogeneidad.

Pretratamiento y preparación de las muestras húmedas (5,7,8,13,15,17,18)

Se realizan lavados continuos a las muestras con 50 mL de agua destilada en un embudo buchner. Se colocan en capsulas (previamente lavadas) y se introducen en una estufa, a una temperatura de 80 °C por un período de dos horas. Se realiza pulverización mecánica tal como se describió para las muestras secas y se conservaron en viales de 3 gr.

Adecuación de los equipos

Encendido de la Termobalanza

Apertura de los gases

Encendido de la fuente de poder de la termobalanza

Encendido de la termobalanza

Encendido del Recirculador a una temperatura de 38 °C

Encendido del Adapter Head

Encendido del Pulse T.A

Apertura de las válvulas de gases hacia la balanza (de reacción y protector)

Encendido del Espectrómetro de masas cuadrupolar

Encendido del calentador

Apertura de la válvula

Encendido del filamento

Estabilización de los gases

Análisis de las muestras

Luego del encendido completo de los dos equipos (termobalanza y cuadropolo de masas), se espera por la estabilización de los gases mediante seguimiento de las señales respectivas mostradas en tiempo real en el software del cuadropolo de masas y se toman nota de los valores de los gases al momento de estabilización como referencia, esto es con la intención de asegurar que todos los estudios se inicien en las mismas condiciones. Es importante mencionar que para las mediciones con la termobalanza no es necesaria la calibración del equipo porque esta viene con una calibración de fábrica permanente.

Se tara la balanza por medio del software de esta, se pesa la cantidad de muestra a analizar en una balanza digital, se hace apertura de la balanza presionando el botón up + botón de seguridad, se coloca la muestra a analizar en el portamuestras, se cierra la balanza con el botón down + botón de seguridad, se espera que se estabilicen los gases (que alcancen los valores anotados inicialmente), por medio del software de la balanza y el del cuadropolo de masas se comienza la medición.

1.12 Esquema de trabajo

Se realizarán comparaciones entre los resultados obtenidos para los TPO de las 20 muestras de coque de petróleo seleccionadas con el objeto de verificar la posibilidad de que la herramienta de TPO permita detectar diferencias, si las hay, entre cada una de ellas a través de la señal DSC, estimación de % de compuestos representativos producto de la reacción de combustión tales como CO_2 , SO_2 , NO_2 , H_2O así como sus respectivas temperaturas en el punto de máxima velocidad en la reacción de combustión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los gases que se monitorearon inicialmente a través el cuadrupolo de masas son H₂ (2), CH₄ (15), CH₄ (16), H₂O (18), N₂ (28), NO (30), O₂ (32), Ar (40), CO₂ (44), (NO₂) 46, SO (48), SO₂ (64), pero de este total solamente se van a mostrar en los resultados los gases SO₂, NO₂, H₂O y CO₂, por razones que se discutirán más adelante. Adicionalmente, se va a tomar como referencia las gráficas de DSC (Differential Scanning Calorimetry) y DTG (Análisis Térmico Diferencial).

Para la selección de las condiciones experimentales en el presente estudio se

aplicaron los criterios que se muestran a continuación.

Cantidad de masa

Se decidió utilizar la masa de 10 mg para realizar los análisis termogravimétricos, ya que se tienen termogramas en los cuales el efecto Buoyancy no influye notablemente y los efectos difusionales son minimizados considerablemente [22].

Velocidad de flujo de gases

Para la selección del flujo adecuado de operación de la termobalanza, los valores entre 50-100 mL/min son los recomendados por el fabricante del equipo, y se decidió trabajar con un flujo total de 60 mL/min el cual permite obtener una señal del TGA con poco ruido y las señales del QMS son bien definidas.

Rampa de calentamiento

La rampa de calentamiento a utilizar será de 20°C/min, esta velocidad es la utilizada en los experimentos. Es importante resaltar que a velocidades menores se obtienen termogramas con mayor resolución y definidos, sin embargo, debido a las características del software de la termobalanza y el cuadrupolo de masas estas rampas de calentamiento no son recomendadas porque los tiempos de medición serían muy extensos y se tendrían que monitorear pocas masas en el cuadrupolo. El resumen de las condiciones experimentales seleccionadas para los ensayos de TPO se presenta en la tabla 9:

Tabla 9: Condiciones experimentales establecidas

Parámetros	Valores a utilizar
Flujo total	60 mL/min
Masa	10 mg
Intervalo de Temperatura	25 °C - 1000 °C
Rampa de calentamiento	20°C/min

A continuación, se muestra un termograma característico obtenido del proceso de combustión de los coques de petróleo estudiados que contiene la señal de TGA y DTG.

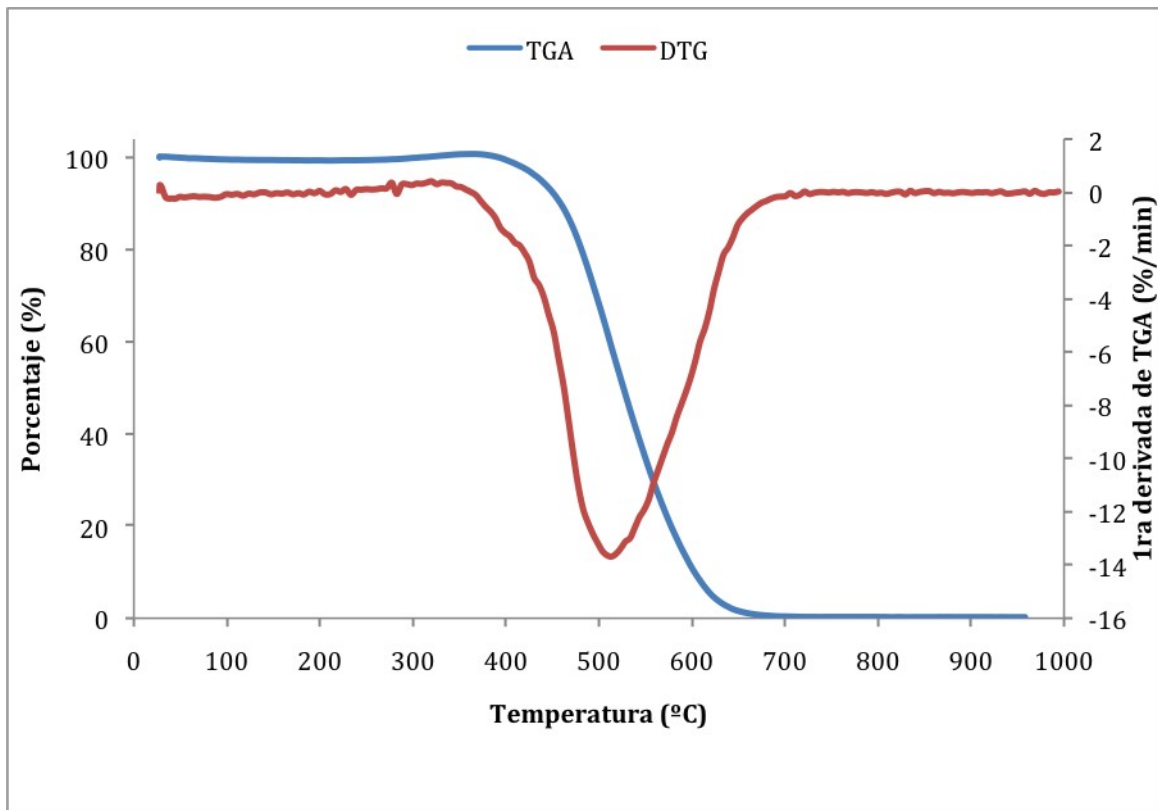


Figura 13: Señal de TGA y DTG, que registra la termobalanza

Las señales de TGA y DTG son mostradas con respecto a la temperatura, la señal de TGA (azul) indica la cantidad de masa pérdida a medida que la temperatura aumenta, demostrando que se lleva a cabo la reacción de combustión entre 400 °C y 700 °C. La señal de DTG (roja) muestra los valores de la 1ra derivada para la curva de TGA la cual revela visiblemente el intervalo de temperatura exacto en que se lleva a cabo la reacción de combustión o el intervalo de temperatura en el que las muestras carbonosas pierden masa al igual que la mostrada por la señal de TGA, incluyendo además la temperatura máxima a la cual ocurre la máxima velocidad de pérdida de masa.

Un aspecto interesante detectado durante la combustión controlada de las muestras de coque de petróleo fué un ligero aumento de la masa en la mayoría de las muestras, detectado entre 300 °C y 400 °C. En la tabla 10 se presentan estos resultados, conjuntamente con valores de capacidad calorífica y valor calorífico, los cuales serán discutidos seguidamente.

Tabla 10: Datos de % Aumento de masa, área del DSC y Poder Calorífico de las muestras de coque de petróleo

Parámetro	% Aumento de masa (300-400) °C	DSC área (mVs/mg)	Poder Calorífico (J/g)
Coque			
1	0,70	11132	27776
2	2,07	11799	29450
3	2,16	12239	30551
4	2,25	11148	27821
5	1,95	12626	31514
6	1,30	12124	30260
7	1,45	11227	28019
8	1,30	10219	25497
9	2,80	12728	31772
10	2,41	12649	31572
11	0,00	11784	29413
12	3,36	12871	32129
13	3,10	12140	30298
14	3,22	12402	30955
15	2,71	10931	27277
16	2,64	12245	30563
17	2,05	11368	28372
18	2,13	11049	28702
19	1,45	12789	31922
20	1,94	12353	30834

% de Aumento de Masa (Proceso de Oxidación Temprana)

Para la mayoría de los coques de petróleo estudiados se observó un aumento del % en peso en la termobalanza entre las temperaturas de 300 °C y 400 °C , debido a un proceso de oxidación que presumiblemente ocasiona la introducción de grupos funcionales oxidados en el coque de petróleo. Este efecto se determinó cuantitativamente midiendo la ganancia de masa tal cual se observa en la figura 14.



Figura 14: Ganancia de masa entre 300 °C y 400 °C

La única muestra que no presentó esta particularidad de aumento de peso entre 300 °C y 400 °C fué el coque de petróleo identificado con número 11. Una representación gráfica de la variación de la ganancia de peso debido a la oxidación entre 300 °C - 400 °C tal como se presenta en la tabla 10, es mostrada en la figura 15. Las razones de este comportamiento no son claras, pero se especula que esta oxidación es un proceso superficial que depende de la naturaleza química del coque de petróleo y que podría ser de utilidad para la creación de grupos funcionales oxidados en estos materiales con el fin de aumentar su hidrofiliidad así como su capacidad de intercambio de iones metálicos en potenciales aplicaciones en el tratamiento de aguas y efluentes.

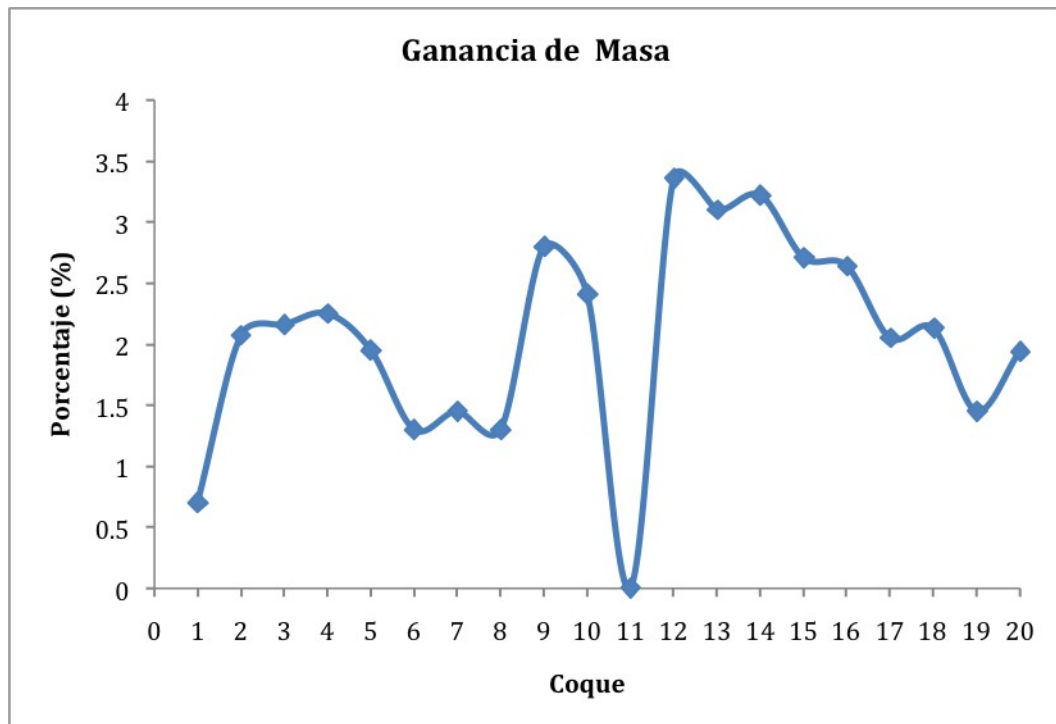


Figura 15: Ganancia de masa en porcentaje de todas las muestras de coque de petróleo

Poder Calorífico

Otra de las señales que aporta la termobalanza, es el valor de DSC (Diferencial Scanning Calorimetry), que representa la cantidad de calor desprendida por la muestra, podemos también observar por medio de este parámetro si la reacción que se está llevando a cabo es exotérmica o endotérmica, el programa de la termobalanza está configurado de manera que los picos positivos indiquen procesos exotérmicos y para señales con picos negativos corresponden a procesos endotérmico.

La señal de DSC se obtiene a partir de la medición del área bajo la curva obtenida de este parámetro tal como se presenta en la figura 16:

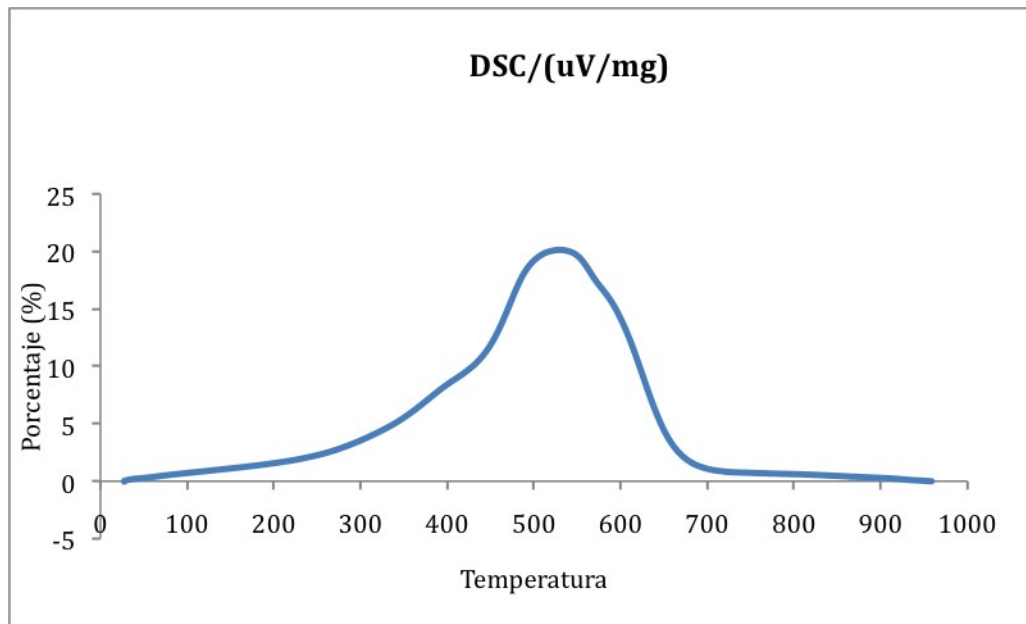


Figura 16: Gráfica de DSC obtenida de la termobalanza

La señal de DSC puede ser calibrada mediante unos patrones metálicos que tienen valores específicos de los calores de fusión, esta calibración se realizó con los patrones de Bi, Zn y Al, siendo escogidos porque sus puntos de fusión se encuentran en el rango donde se lleva a cabo la combustión de las muestras de coques estudiados. A partir de las señales de DSC de los patrones, se realizó una curva de calibración, y se obtuvo el poder calorífico de cada uno de los coques evaluados, obteniéndose los datos que se encuentran en la figura 17.

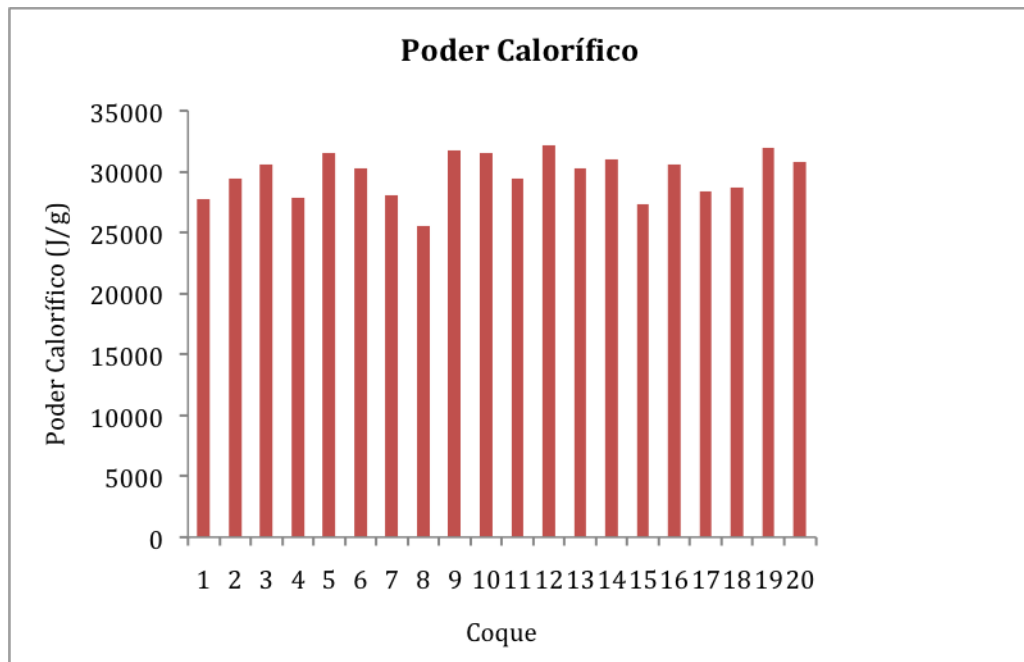


Figura 17: Poder Calorífico obtenido para cada coque de petróleo

Estas señales de poder calorífico mostradas en la figura 17 son obtenidas a partir de los datos dados por la termobalanza esto demuestra la gran versatilidad de la técnica de termogravimetría, a pesar de no tener un calorímetro con las condiciones totalmente controladas como lo indica la norma ASTM D 5865-10 para hallar poder calorífico en coques de petróleo. En líneas generales, la fluctuación del poder calorífico para las muestras estudiadas no tiene mucha correlación con el reportado teóricamente, sin embargo, se podría utilizar como referencia, en términos generales el poder calorífico estándar para un coque de petróleo está en un intervalo de 33000 - 35000 J/g.

Siguiendo con la evaluación de los resultados obtenidos, se presentan las temperaturas a la velocidad máxima de reacción en la que se desprenden los

siguientes gases; CO₂ , SO₂ , NO₂ , H₂O así como la señal de DTG y DSC para los coques de petróleo evaluados; en la tabla 11.

Tabla 11: Tabla de temperaturas a la máxima velocidad de reacción para los siguientes gases: CO₂ , NO₂ , SO₂ , H₂O , DTG y DSC

Coque	T _{CO2} (°C)	T _{NO2} (°C)	T _{SO2} (°C)	T _{H2O} (°C)	T _{DTG} (°C)	T _{DSC} (°C)
1	538	508	527	518	513	523
2	523	518	540	478	503	517
3	545	510	542	475	510	530
4	539	546	545	506	510	525
5	529	540	542	496	525	530
6	538	518	542	498	513	528
7	529	530	534	599	500	525
8	528	529	548	599	510	529
9	523	517	534	467	512	517
10	533	522	550	492	507	528
11	524	520	544	599	515	520
12	549	534	556	472	518	528
13	532	530	550	475	525	534
14	529	525	552	491	511	521
15	512	532	536	448	522	522
16	528	542	540	478	518	523
17	523	505	546	491	505	525
18	525	525	538	486	510	520
19	525	540	534	506	515	530
20	523	537	534	498	508	522
Promedio	530	526	542	518	513	525

En la tabla 11 se puede observar que todos los gases evaluados CO₂, NO₂, SO₂ y H₂O , de acuerdo con el promedio obtenido de las temperaturas a la velocidad máxima de reacción en la que se desprende cada producto presentan un estrecho intervalo de temperatura comprendido entre 513 °C - 542 °C. Los promedios de estos valores tienen el siguiente orden H₂O (518 °C) , NO₂ (526 °C) , CO₂ (530 °C) ,

SO₂ (542 °C), que corresponden a los puntos de temperatura en los cuales es máxima la evolución de cada uno de los productos.

Los valores máximos de las temperaturas de emisión de los gases de combustión se presentan de manera gráfica en la figura 18, donde se denota que para el caso del NO₂ la fluctuación en los máximos de temperatura presenta mucha mayor dispersión que para los otros gases de combustión. Posiblemente esto sugiera que las especies de N presentes en los coques de petróleo sean químicamente diferentes y por tanto se combustionan de manera diferenciada.

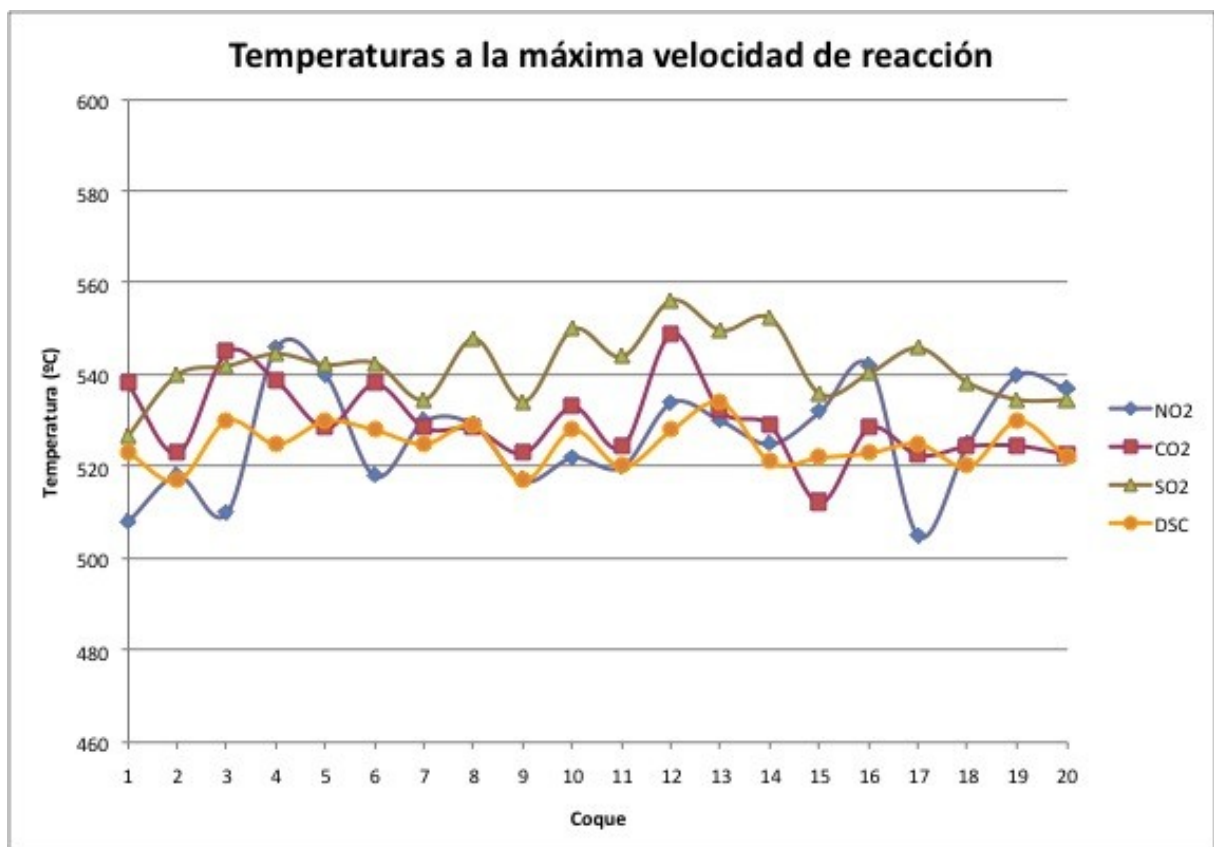


Figura 18: Gráfica de temperaturas máximas de CO₂, NO₂, SO₂, H₂O, DTG y DSC
 En la tabla 12 se presentan los valores de las áreas bajo las curvas de los principales gases de combustión detectados durante las experiencias de TPO. Cabe

destacar que la configuración experimental empleada no permitió la calibración exacta de las cantidades de cada uno de los gases, debido a esto se empleó las áreas bajo las curvas normalizadas como una guía relativa de la concentración de los elementos presentes en cada muestra de coque de petróleo sometida al tratamiento de combustión descrito en el presente trabajo. Una representación gráfica de los valores reportados en la tabla 12 se presenta como ayuda visual en la figura 19. Para la gran mayoría de las muestras, se encuentra que las cantidades relativas de CO₂, SO₂ y NO₂ varían de manera lineal, osea, las muestras con mayor evolución de CO₂, son también aquellas con mayor producción simultánea de SO₂ y NO₂, y viceversa, con la única excepción de la muestra n° 10.

Tabla 12: Áreas normalizadas en porcentaje de los siguientes gases CO₂, SO₂, NO₂ y H₂O

Coque	CO₂	NO₂	SO₂
1	73,6	74,6	74,7
2	82,0	80,8	84,7
3	83,3	82,2	91,7
4	70,2	69,0	75,2
5	58,7	58,7	60,9
6	68,8	68,7	82,0
7	53,5	54,3	52,1
8	53,0	53,1	57,3
9	73,3	71,4	75,7
10	71,0	70,7	81,7
11	100,0	100,0	100,0
12	69,1	67,7	72,2
13	51,2	51,1	52,3
14	67,4	66,8	75,5
15	52,7	52,6	60,2
16	64,8	64,2	73,5
17	57,0	57,0	63,7
18	52,2	52,1	53,7
19	83,4	84,4	80,6
20	72,8	72,2	73,4

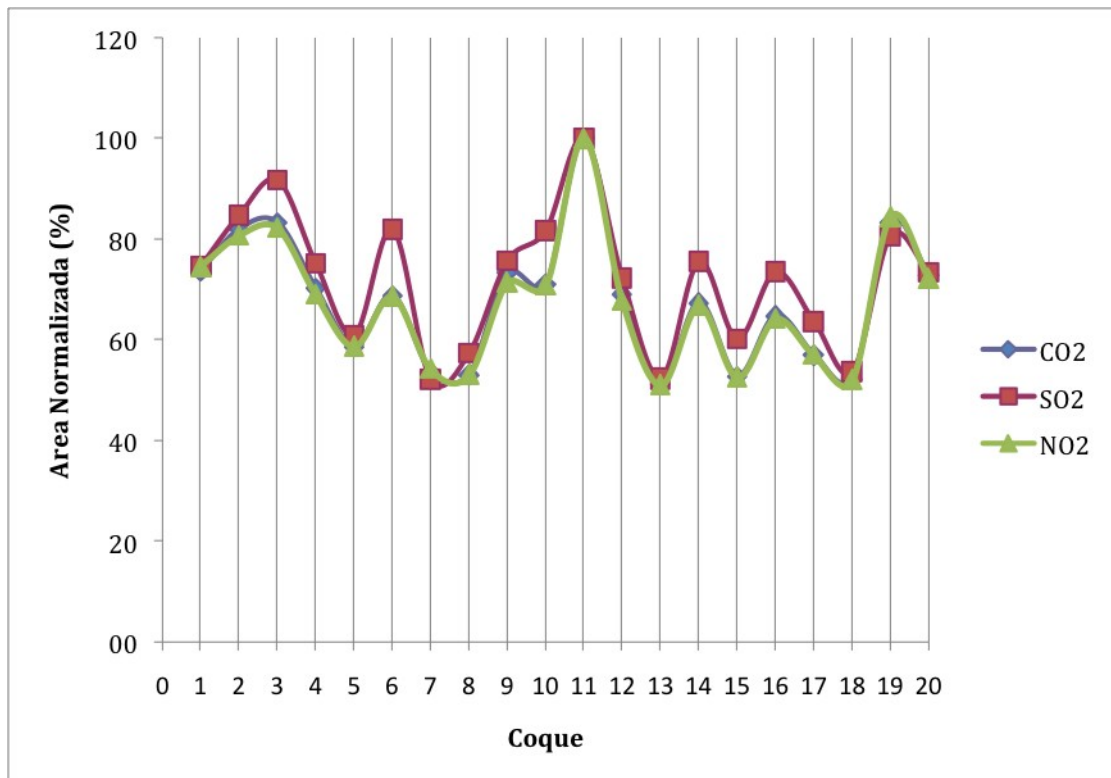


Figura 19: Relación de áreas de SO₂, NO₂ y CO₂ para todos los coques de petróleo.

Curiosamente, también se puede observar que la producción relativa de CO₂, SO₂ y NO₂ alcanza su punto máximo en el coque número 11, precisamente el único material para el cual no se encontró aumento de masa como resultado de oxidación en el intervalo 300 °C - 400 °C. En la figura 20 se presenta como un caso aparte, el caso de los valores de área normalizada para la evolución de H₂O.

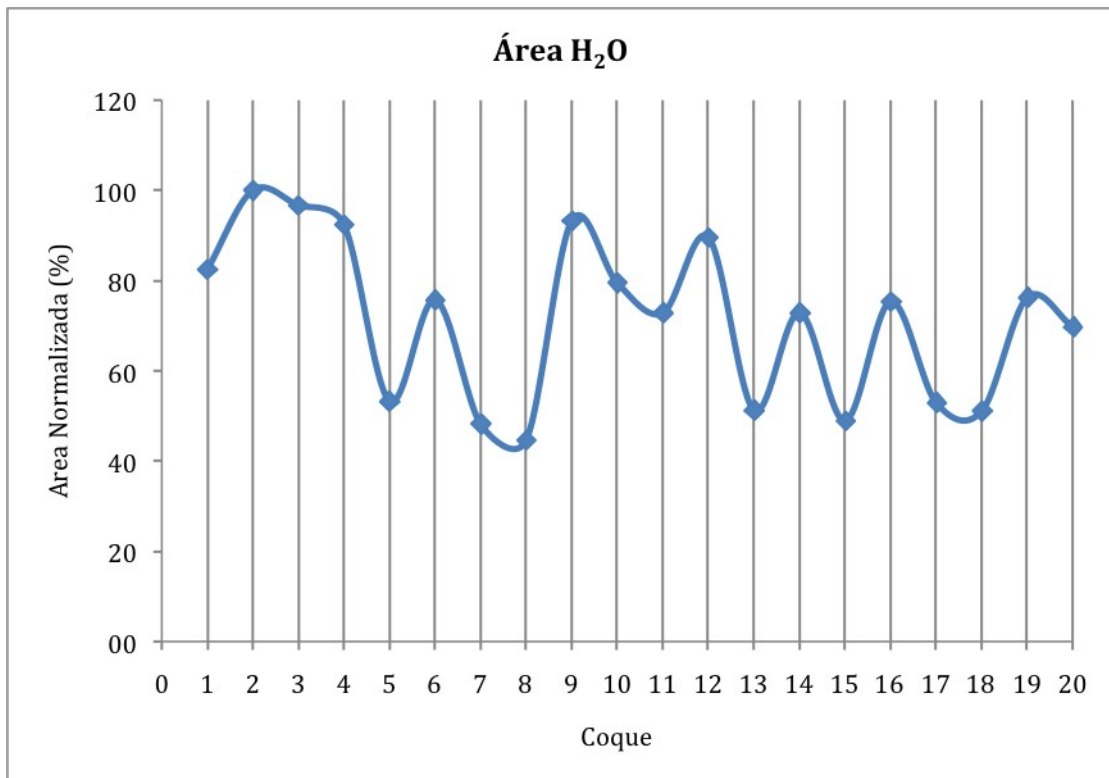


Figura 20: Relación de área normalizada de H₂O para todos los coques de petróleo

Se detecta una alta dispersión en los valores normalizados, y ante la suposición de que el agua se genera por la combustión de hidrógeno presente en las moléculas de coque este resultado sugiere que existe una gran diferenciación en la cantidad de hidrógeno en las muestras de coque de petróleo evaluadas.

CONCLUSIONES

Las experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) de una muestra representativa de coques de petróleo venezolanos seleccionados e inventariados cuidadosamente permitieron establecer por primera vez comparaciones en la reactividad de este tipo de muestras.

Durante las experiencias de OTP, se detectó un proceso de aumento de peso entre 300 °C y 400 °C para la mayoría de las muestras. Este hecho está relacionado con la formación de grupos funcionales oxidados presumiblemente en la superficie de los materiales, lo cual podría tener interesantes implicaciones en potenciales tratamientos para activar la superficie de estos residuales.

La señal de DSC obtenida para este montaje podría ser empleada para estimar los valores de poder calorífico para este tipo de materiales, como una alternativa rápida a la norma establecida para este fin.

La muestra identificada como "coque número 11" presentó valores completamente atípicos con relación a las restantes, no presentando oxidación en el intervalo 300 °C - 400 °C y presentando relativamente la mayor producción de gases de combustión. La razón de este comportamiento será verificada en función al origen químico de esta muestra.

Las temperaturas a las que ocurren las máximas velocidades de salida de los diferentes gases de combustión presentaron relativamente poca dispersión, lo cual en principio no permitió establecer correlaciones estructurales entre los diversos materiales.

Los valores de áreas normalizadas de los gases CO₂, SO₂ y NO₂ permitieron cuantificar la salida de los diferentes gases de combustión, encontrándose fluctuaciones interesantes que sin embargo no pudieron ser correlacionadas con los valores analíticos.

Particularmente, el coque número 11 no presentó ganancia alguna de masa entre 300 °C y 400 °C y a su vez es el que tiene una mayor área bajo la curva de los compuestos más representativos CO₂, SO₂ y NO₂.

En general el orden de salida de los gases en el proceso de oxidación a temperatura programada es el siguiente H₂O (518 °C) , NO₂ (526 °C) , CO₂ (530 °C) , SO₂ (542 °C)

RECOMENDACIONES

El proceso de pretratamiento debe ser igual para todas las muestras de igual manera a pesar de semejar las mismas condiciones físicas.

En los parámetros experimentales colocar una rampa de calentamiento menor a la utilizada, se recomienda 10 °C/min, esto con el fin de optimizar aún más las señales de pérdida de masa y TGA y de los gases obtenidos de los productos de la combustión.

Realizar la calibración de los gases H₂, CO₂, SO₂ y NO₂ mediante pulsos inyectados a la termobalanza, para conocer un estimado cuantitativo de estos productos obtenidos del proceso de combustión.

Realizar ensayos a Oxidación a Temperatura Programada (TPO) a las mismas condiciones disminuyendo el % O₂ con el objeto de hacer más controlada la oxidación de los coques de petróleo y observar específicamente si existen diferencias en el proceso de ganancia de masa que presentaron la mayoría de los coques de petróleo entre 300 °C - 400 °C.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Alvarez, RT. *“El petróleo en la economía Venezolana”* Caracas. 1993.
- [2] Nelson, W. *“Petroleum Refining Engineering”*. Mc Graw Hill, New York, 1950.
- [3] Wuiter. *“El petróleo refinación y tratamiento químico”*. V1. Cespa. 1973
- [4] *“The Economics of Petroleum Coke”* Roskill Information Services, Ltd, fifth edition, 2007.
- [5] *“La Industria de Hidrocarburos en Venezuela”*. CEPET, Centro de Información y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus Filiales. Venezuela, 1989. Tomo I, Capítulo 5. Pág. 540-544.
- [6] Linares Corrales, Alejandra Carolina. *“Estudio de la naturaleza química de la carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor”*. Trabajo especial de grado UCV, PDVSA Intevep. Los Teques, Venezuela. 2003.
- [7] Galarza, Ana Cristina y De La Cruz, Sarisa; *“Estudio del efecto del vanadio añadido en la desmetalización del coque retardado mediante una digestión ácida vía microondas”*, Miniproyecto de Ingeniería Química. Baruta, Venezuela: Universidad Simón Bolívar, 1993.
- [8] *Refining Proccess Handbook*, Cd. Edition 2004.
- [9] PDVSA-CRP. Manual Técnico. *“Unidad de coquificación retardada”* volumen I. Refinería de Amuay.
- [10] Aldo R. Santos, Rogerio J. Silva. *“Análisis del consumo de coque en algunos sectores industriales”*. Información Tecnológica, vol. 19 N° 2. 2008.
- [11] *“Balance Anual de Coque de Petróleo y Energía Requerida en la Faja Petrolífera del Orinoco 2007-2025”*. Seminario. Los Teques, Venezuela: PDVSA. 2007.
- [12] Andrea J. Minchener. *“Coal gasification for advanced power generation”*. Disponible en Septiembre 2005.
- [13] J.C. Gonzalez Rocha, R. Longoria Ramírez, G. Urquiza Beltrán. *“Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de*

Ciudad Madero y Cadereyta". CENIDET. Morelos, México. 2008

[14] Cusumano, James; Dalla, Ralph; Levy, Ricardo. "*Catalytic in coal conversion*". Editorial Academic Press. 1978.

[15] Martínez, Isidoro. "*Termodinámica Básica*". Editorial Dossat S.A. España.1992.

[16]K.S.Milenkova, A.G. Borrego, D. Alvarez, J. Xiberta, R. Menéndez. "*Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverised fuel combustion conditions*". Instituto Nacional del Carbón, España; Universidad de Oviedo, España. Junio. 2003.

[17] Jinsheng Wang, Edward J. Anthony, Juan Carlos Abanades. "*Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation*". Energy Technology Centre, Canadá. Instituto de Carboquímica, España. Enero 2004.

[18] S. Salvador, J.M. Commandré, B.R. Stanmore. "*Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of termogravimetric conditions and some coke properties*". Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, Ecole des Mines d'Albi – Carmaux. France. Disponible en Diciembre 2002.

[19] S. Salvador, J.M. Commandré. "*Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behaviour during combustion*" Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, Ecole des Mines d'Albi – Carmaux. France. Disponible en Agosto 2004.

[20] Murugan Pulikesi, Mahinpey Nader, Mani Thilakavathi, Freitag Norman. "*Pyrolysis and Combustion kinetics of Fosterton oil using thermogravimetric Analysis*". University of Regina, Canadá. Disponible Abril 2009.

[21] Andrus Payá. "*Fundamentos y Funciones de la Espectrometría de Masas*". 2006.

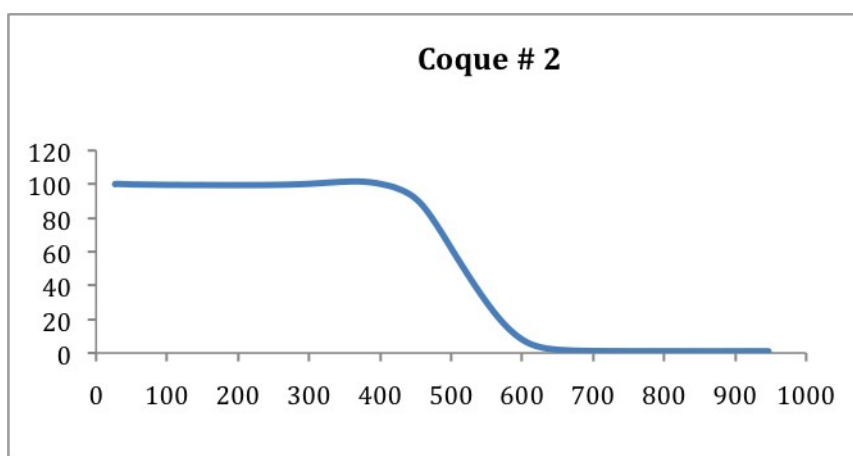
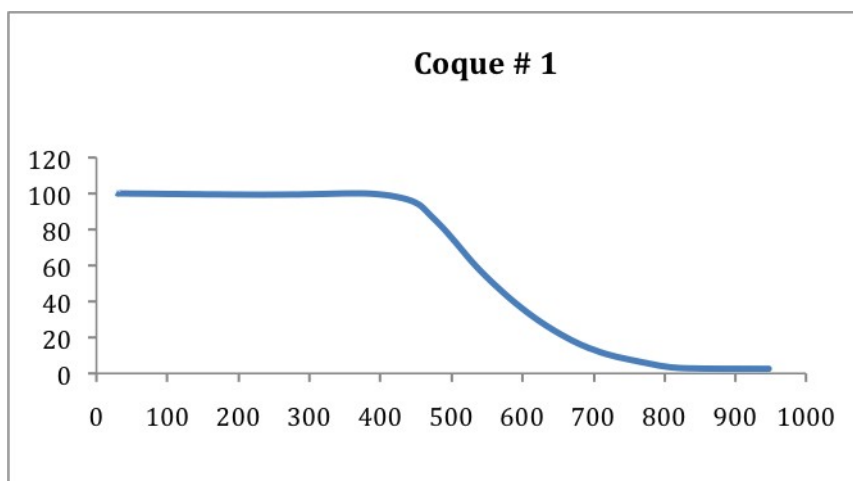
[22] Rendón, Edgard "Caracterización fisicoquímica y reactividad del coque de petróleo" Trabajo Especial de Grado UCV, PDVSA Intevep. Los Teques, Venezuela. 2010.

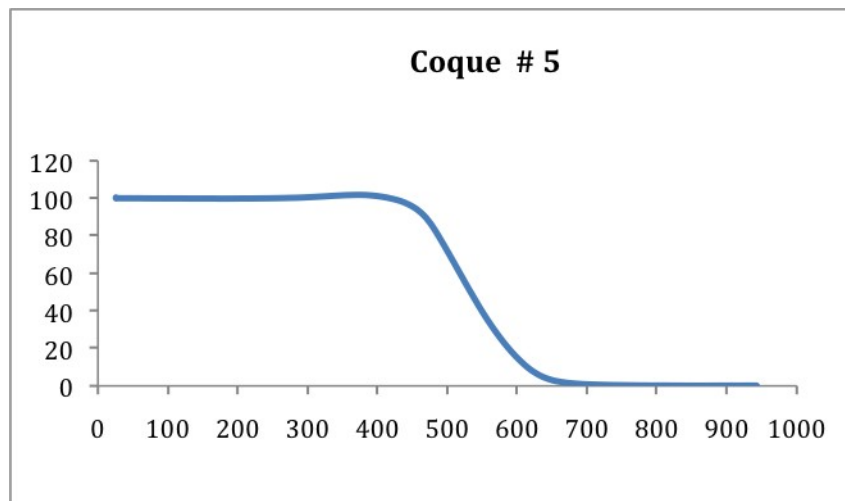
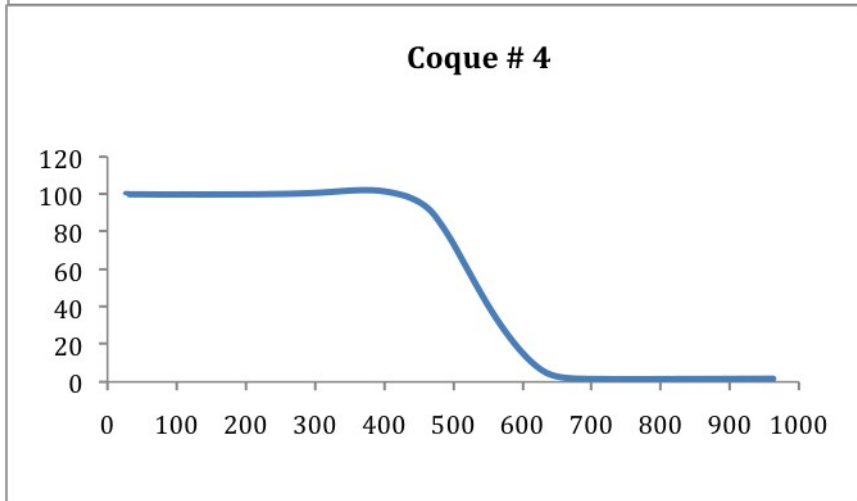
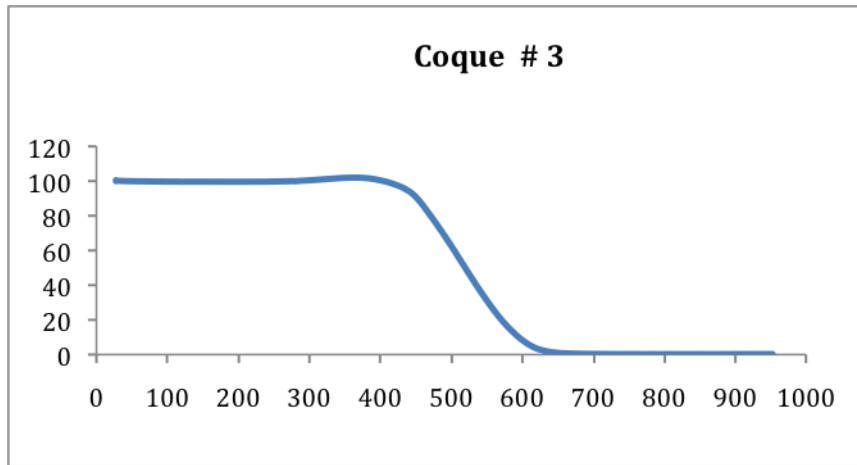
APÉNDICE

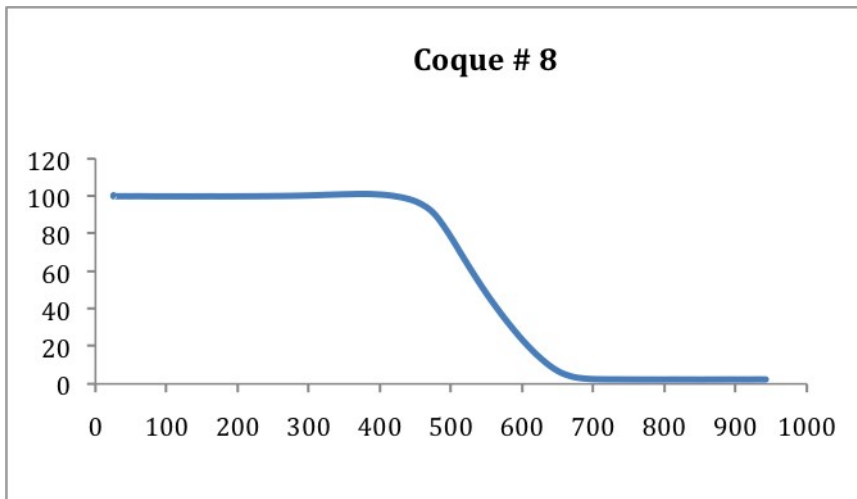
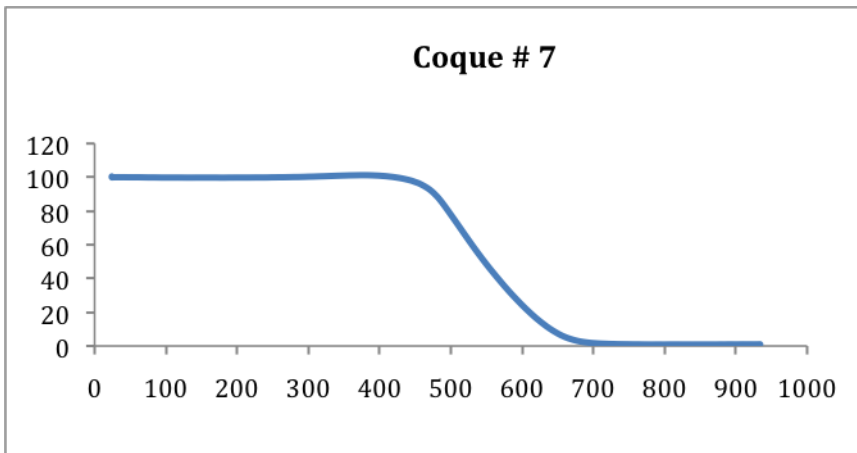
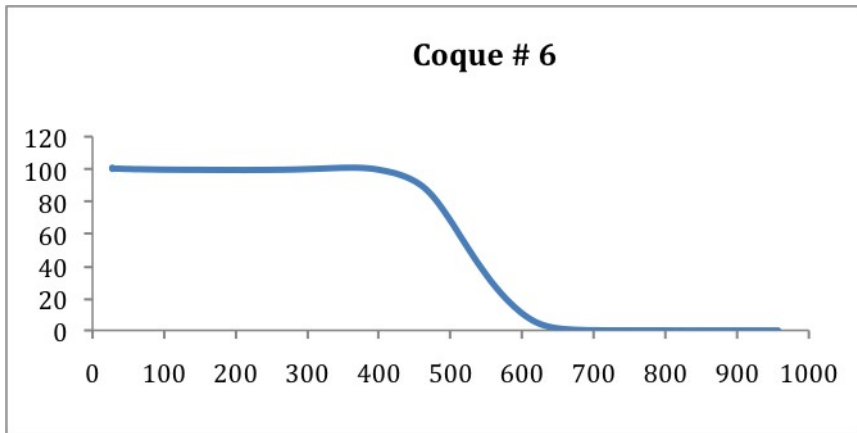
1.13 APÉNDICE A: Lista de símbolos y abreviaturas

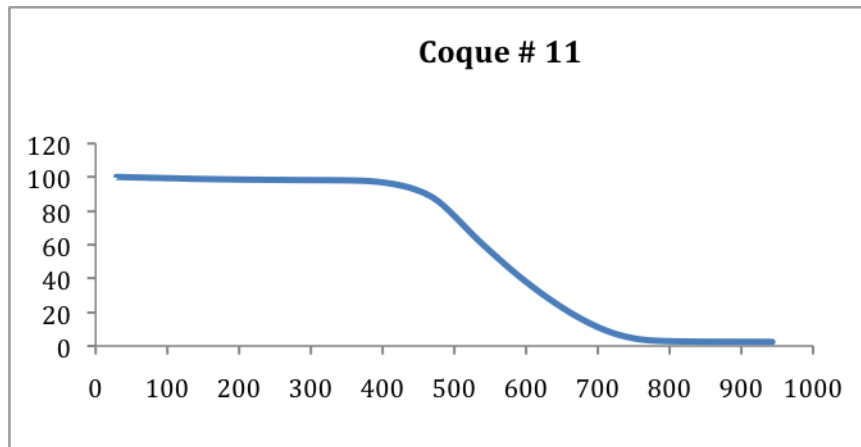
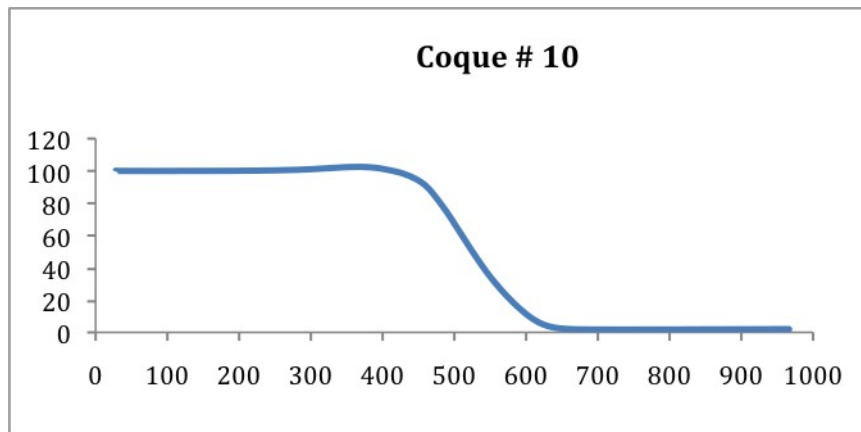
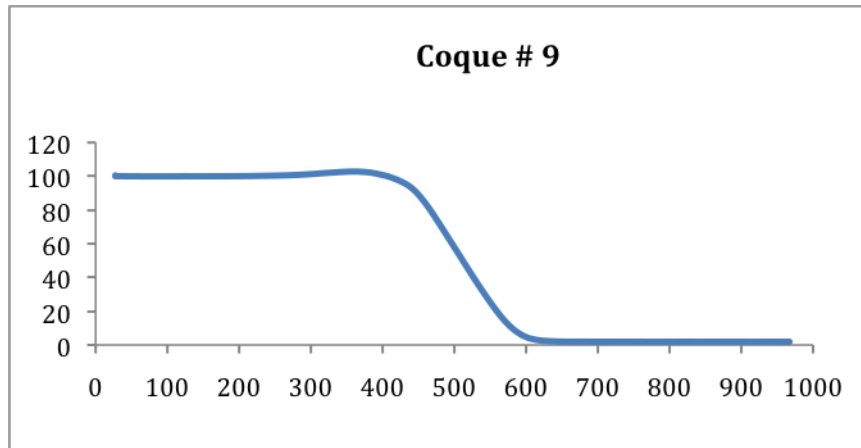
MMB	Millones de barriles
API	Instituto de petróleo americano
UNITAR	United Nations Institute for Training and Research
T/día	Toneladas por día
MBD	Miles de barriles diarios
atm	Atmósfera
CRP	Centro de refinación paraguana
ppm	Partes por millón
CVG	Corporación Venezolana de Guayana
TD	Tonelada por día
V	Unidad de potencial eléctrico
PDVSA	Petroleos de Venezuela (S.A.)
ms	Microsegundo
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis termogravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Primera derivada del TGA (%/min)
g	gramo
UMA	Unidad de Masa Atómica
QMS	Cuadrupolo de masas
V	Volumen (mL)
°C	grados Celsius

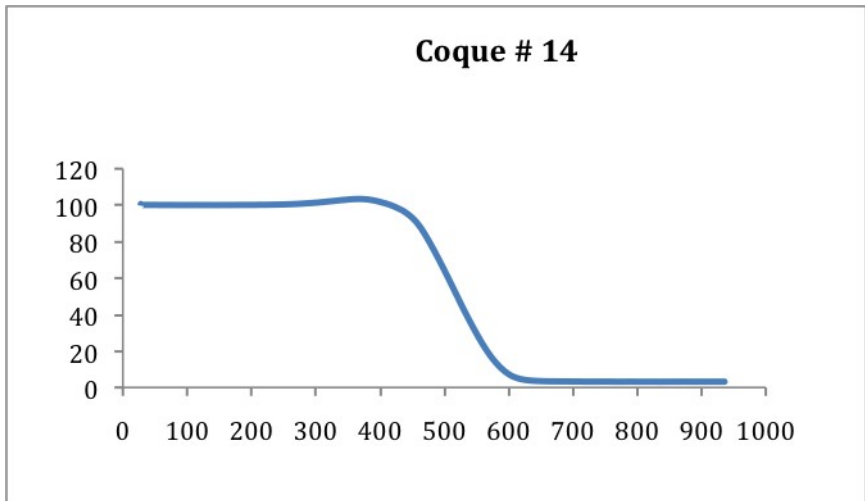
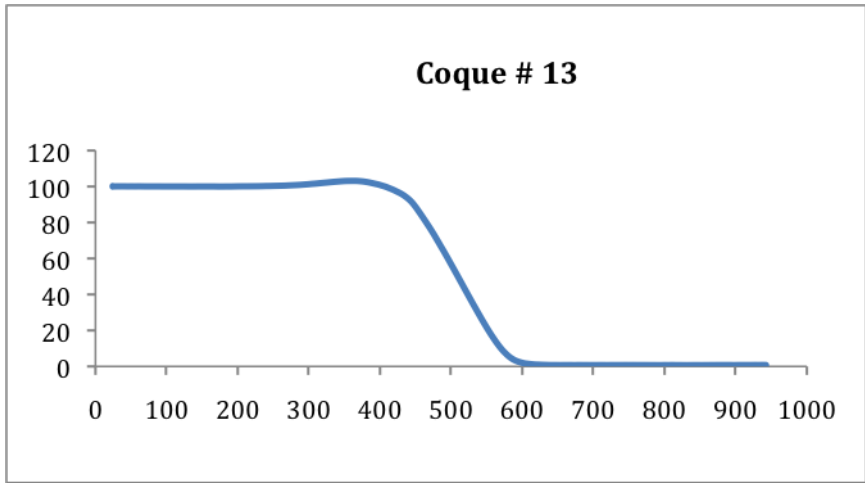
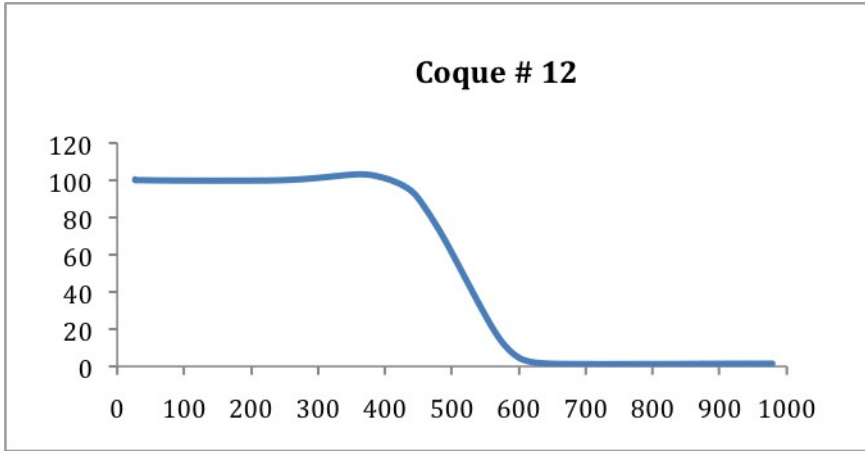
1.14 APÉNDICE B: Termogramas de las 20 muestras de coque de petróleo.

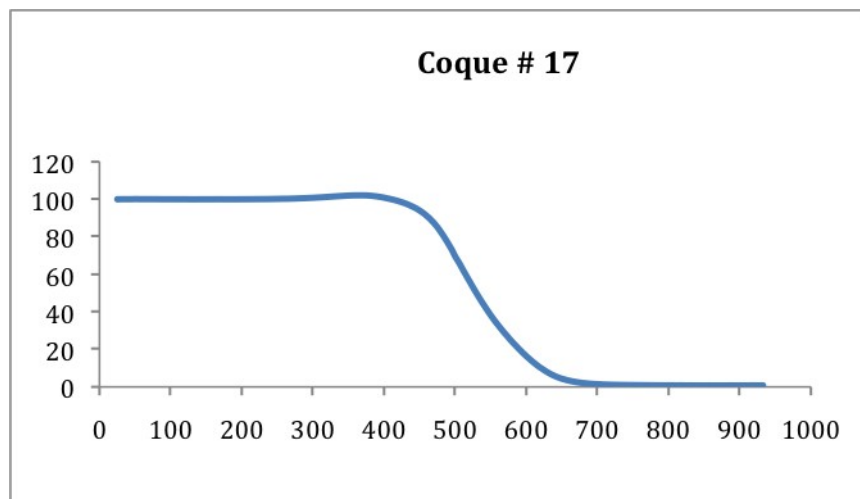
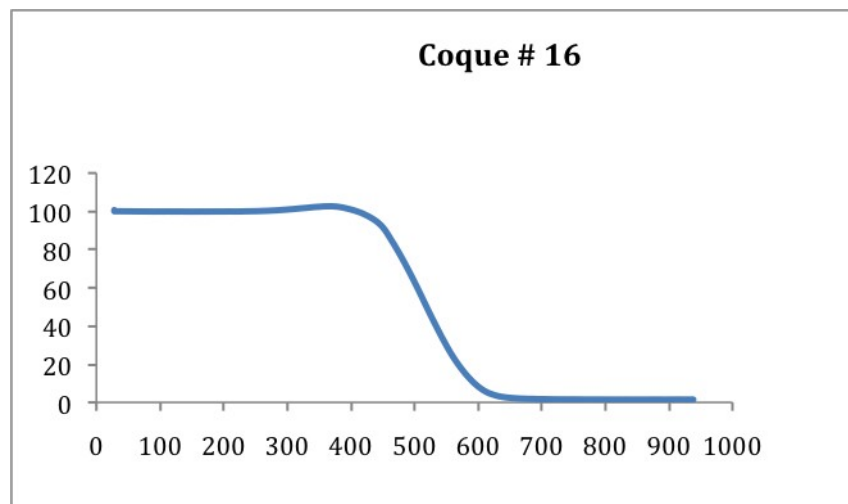
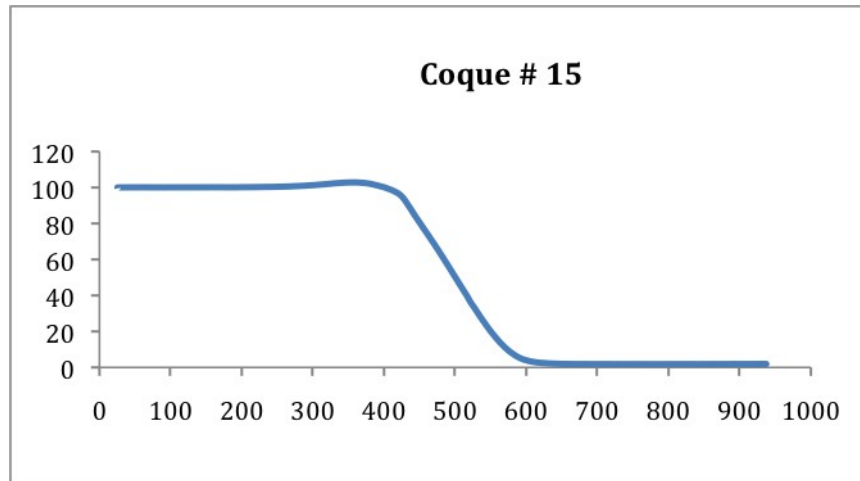


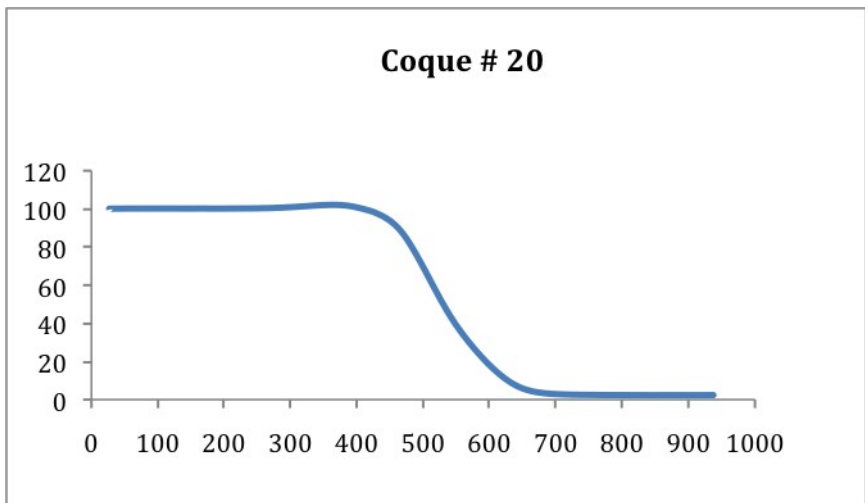
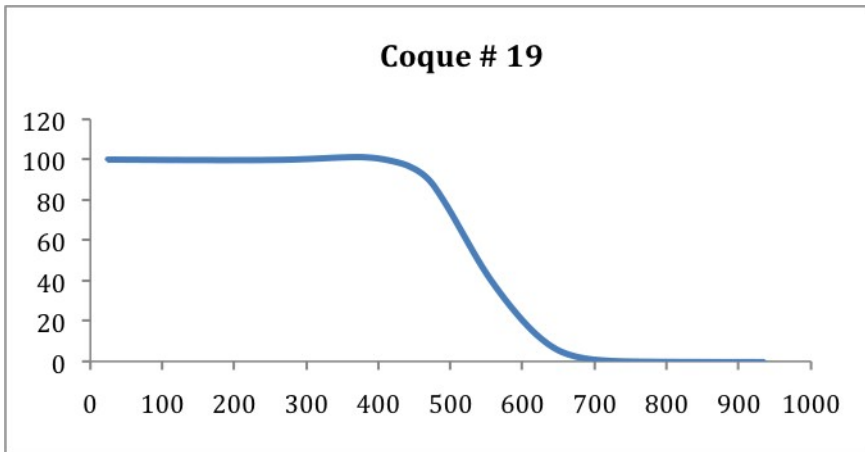
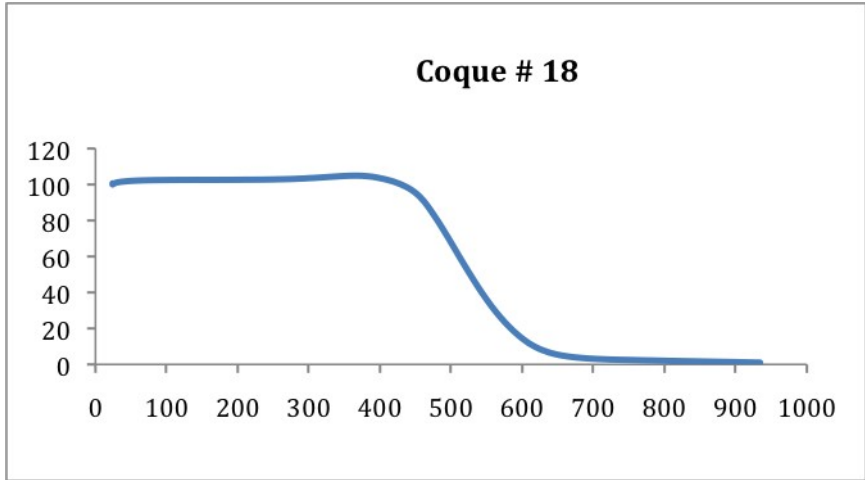












1.15 APÉNDICE C: Señales de gases detectados por el cuadrupolo de masas para cada uno de los 20 coque de petróleo.

