

Reactividad superficial de coque de petróleo retardado Venezolano

Petróleos de Venezuela (PDVSA)-Intevep, Gerencia General de Refinación e Industrialización, Gerencia Departamental de Investigación Estratégica, Apartado 76343, Caracas 1070-A, República Bolivariana de Venezuela

Luis F. D'Elia Camacho, delialf@pdvsa.com, 0212-3307134



Introducción

Implicaciones de la actividad en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías en la producción de coque de petróleo, planes a nivel país y visión de PDVSA Intevep en investigación estratégica

Coque de petróleo-Generalidades

Definición, composición, características fisicoquímicas y estructurales, tipos, procesos de producción

Coque de petróleo-Reactividad superficial

Evidencias de reactividad superficial del coque de petróleo e impacto de los tratamientos de baja y mediana severidad

Sumario

El coque de petróleo normalmente considerado como un material inerte, de bajo precio (comparado al carbón) y exclusiva utilidad como fuente de energía es un material de una riqueza excepcional, bajo ciertas condiciones de tratamiento

Reflexión

Los planes en la última década, a nivel país y PDVSA, han incentivado a darle al coque de petróleo el valor que merece, un producto, un cambio de visión, de lo sombrío a lo radiante

Plan Siembra Petrolera

Investigar y desarrollar tecnologías para maximizar el uso del coque de petróleo en Venezuela. Estas tecnologías deberán ser ambientalmente amigables

Plan de La Patria

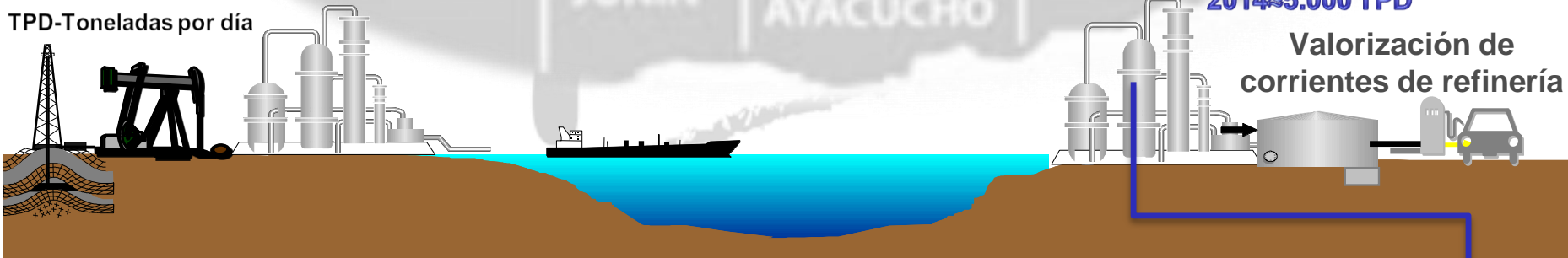
(i) Desarrollar el complejo industrial conexo a la industria petrolera, gasífera y petroquímica para fortalecer nuestra soberanía económica y (ii) Fortalecer y profundizar la Soberanía Tecnológica

+2016

≈ 30.000 TPD

Mejoramiento
2014 ≈ 15.000 TPD

TPD-Toneladas por día



Refinación
2014 ≈ 5.000 TPD

Valorización de corrientes de refinería

Petroquímica

Exploración y Producción



Transporte



Refinación



Comercialización



Investigación estratégica, con esfuerzo propio, y vinculando experticias, en áreas relacionadas, a nivel nacional e internacional



Energía e hidrógeno a través de la gasificación catalítica



≈ 30.000 TPD

Mejoramiento
2014 ≈ 15.000 TPD



Materiales derivados de mayor valor



NAGOYA UNIVERSITY

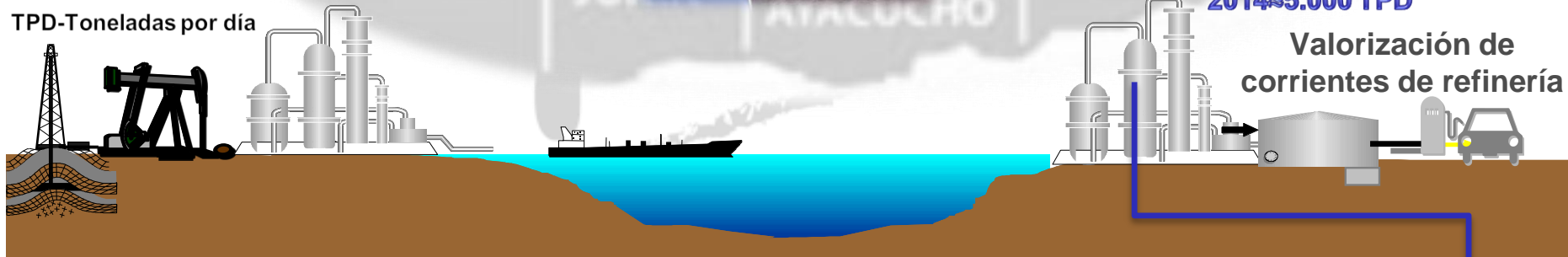
TOYO TANSO



Refinación
2014 ≈ 5.000 TPD

Valorización de corrientes de refinería

TPD-Toneladas por día



Petroquímica

Producción del coque de petróleo

Coquización fluida

Coquización retardada

Flexicoquización

Coque fluido

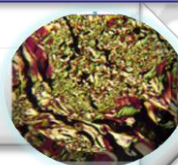
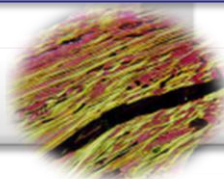
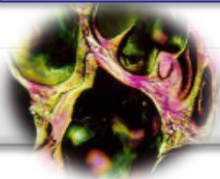
Coque retardado

Flexicoque

Espanja

Aguja

Perdigón



Micro



Macro

- ↪ En Venezuela sólo existe coquización retardada y flexicoquización
- ↪ En la coquización retardada y flexicoquización se involucran el craqueo térmico de residuales o crudos, el proceso de flexicoquización incluye una etapa de gasificación del sólido carbonoso para producir gas de síntesis, además del flexicoque
- ↪ Comparado a la coquización fluida, la coquización retardada se considera un proceso continuo
- ↪ El coque de petróleo se clasifica según el proceso (fluido, retardado y flexicoque) o morfología (esponja, aguja y perdigón)
- ↪ Excepcionalmente llamativo en el mundo microscópico

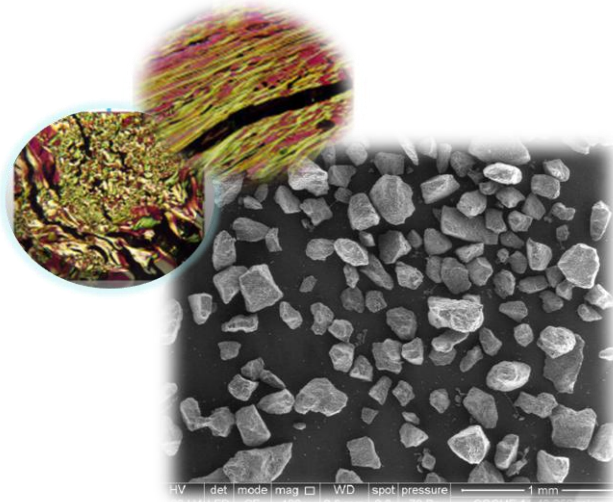
Algunas propiedades fisicoquímicas macroscópicas del coque de petróleo retardado venezolano



Propiedad	Contenido, %p/p
Azufre	≈4-5
Hidrógeno	≈2-3
Carbono	≈87-88
Nitrógeno	≈2-3
Oxígeno	≈1-2
Humedad total	≈0,8-1
Materia volátil*	≈5-15
Cenizas*	≈0,3-0,5

- ↪ El contenido de azufre, hidrógeno, carbono, nitrógeno se determina por análisis elemental, y el oxígeno por diferencia. En ocasiones, el azufre se estima por fluorescencia de rayos X
- ↪ La “materia volátil” se refiere a la materia “perdida” por el calentamiento hasta 1000 °C bajo condiciones normadas. Una definición ingenieril NO puramente química
- ↪ Las cenizas normalmente contienen la materia inorgánica, compuesta por sales de metales como calcio, sodio, silicio, hierro, vanadio, níquel. Normalmente, los metales se determinan por fluorescencia de rayos X o la técnica de Plasma Inductivamente Acoplado
- ↪ El alto contenido de volátiles, azufre, nitrógeno y la presencia de metales, entre otras propiedades macroscópicas o másicas, hacen al coque de petróleo retardado venezolano un material carbonoso particular, comparado a otros coques de petróleo y materiales de carbono como el carbón mineral o vegetal

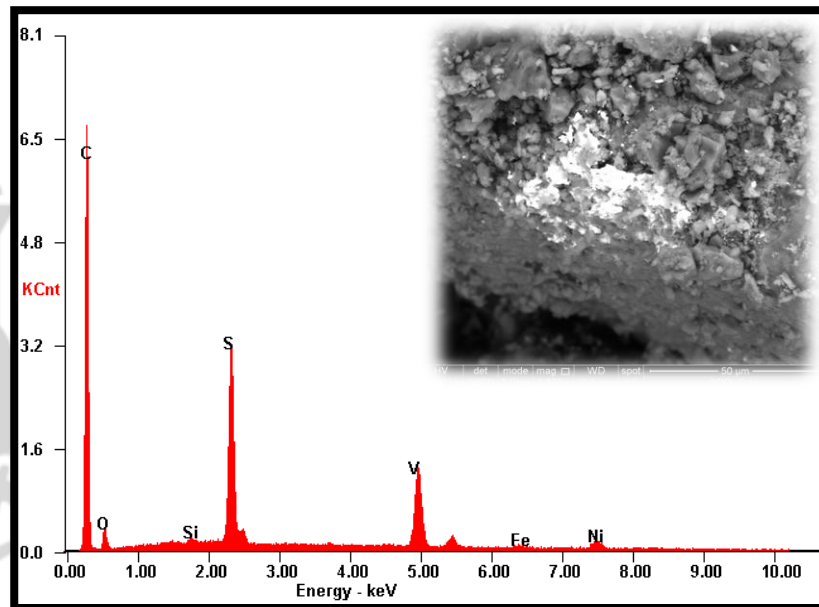
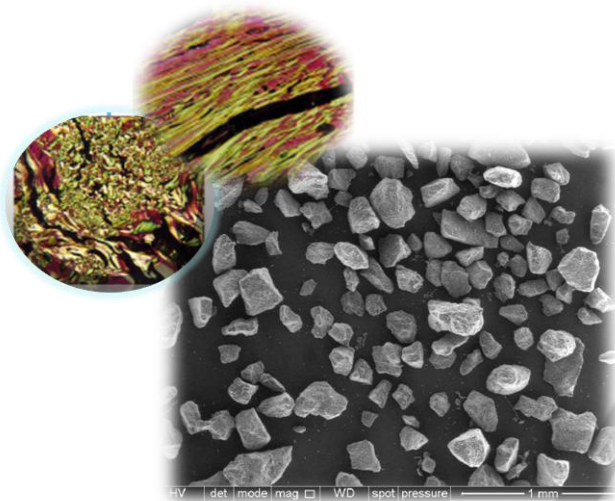
Aspectos morfológicos del coque retardado venezolano



↪ Presencia de “microesferas” embebidas en la matriz carbonosa

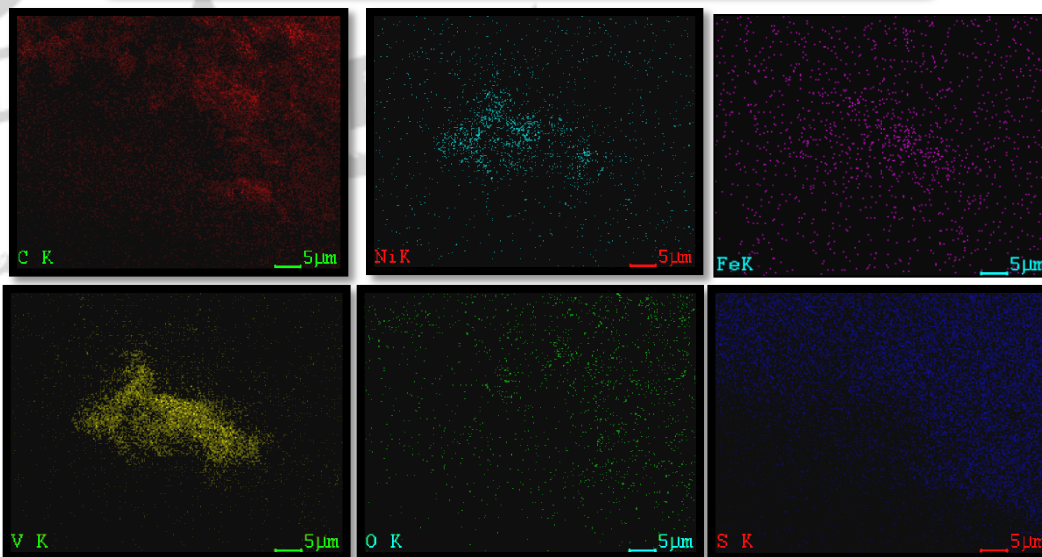
↪ Apilamiento de planos de materia carbonosa con cierto orden

↪ La microscopía de barrido electrónico, bajo diferentes aumentos, muestra variadas características y heterogeneidad del coque de petróleo. Siendo imposible definir inequívocamente un tipo de morfología; no obstante, podría afirmarse que tiene a ser del tipo perdigón

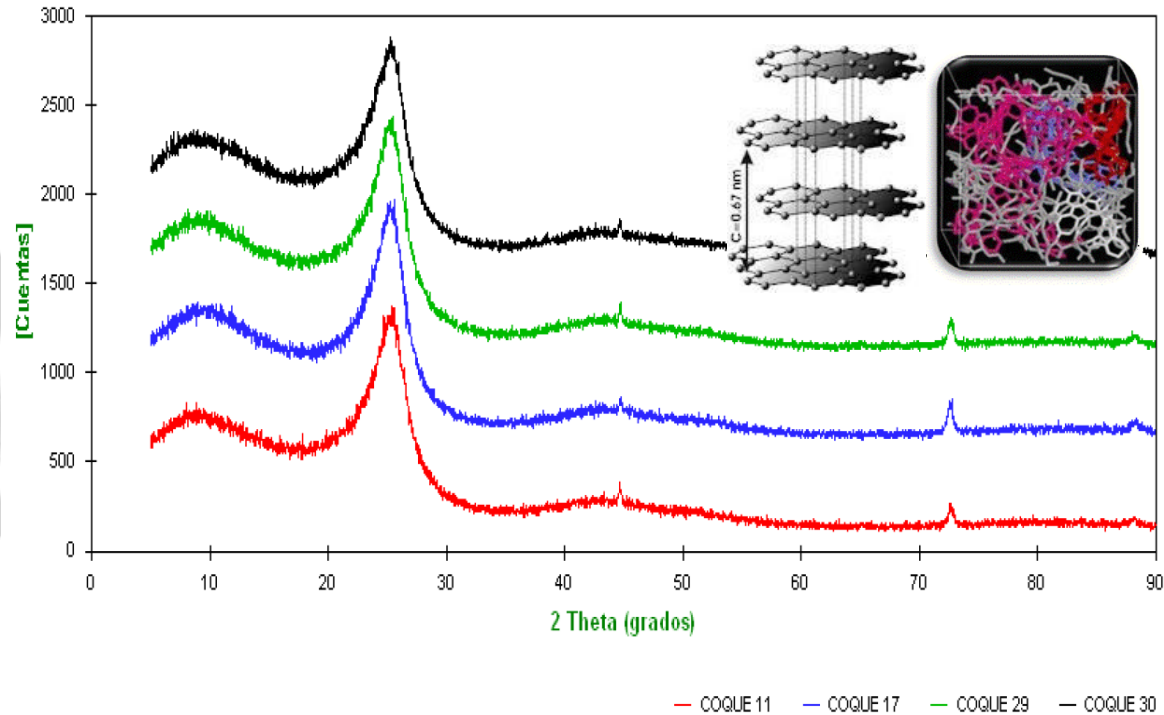
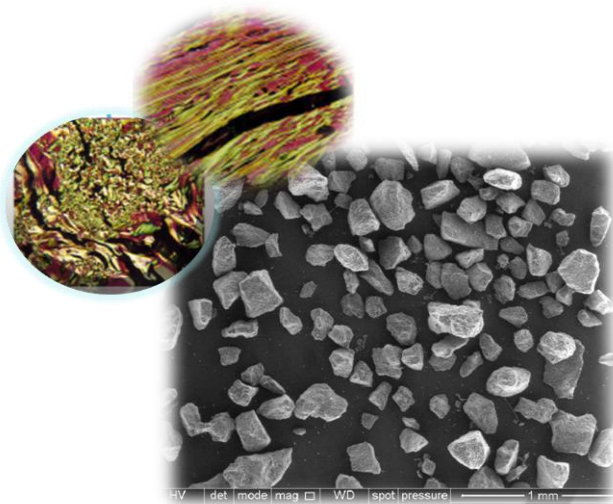


Los elementos C, S, N y O se encuentran distribuidos casi homogéneamente, con un patrón similar. Necesariamente estos elementos están químicamente unidos entre sí

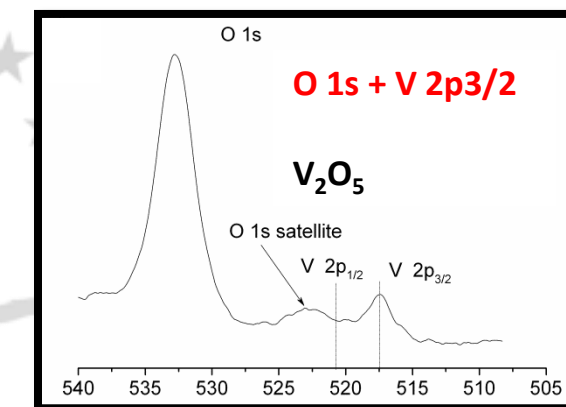
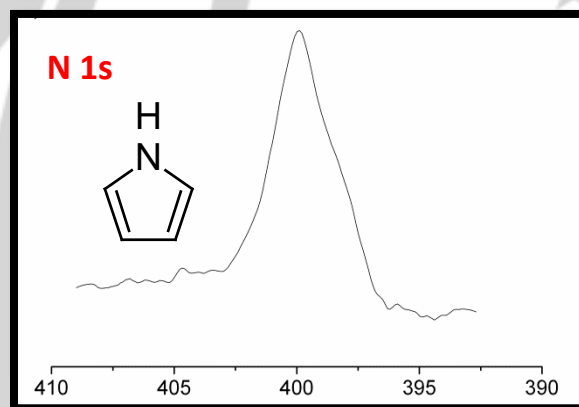
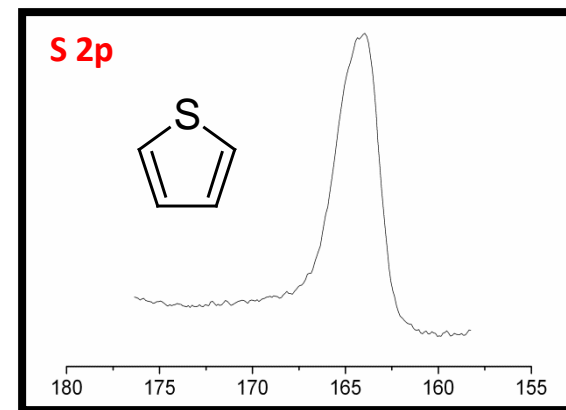
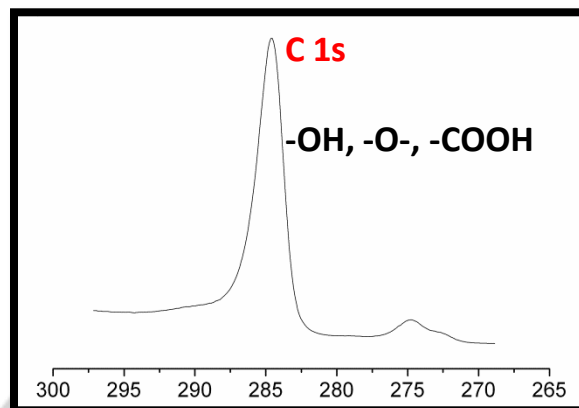
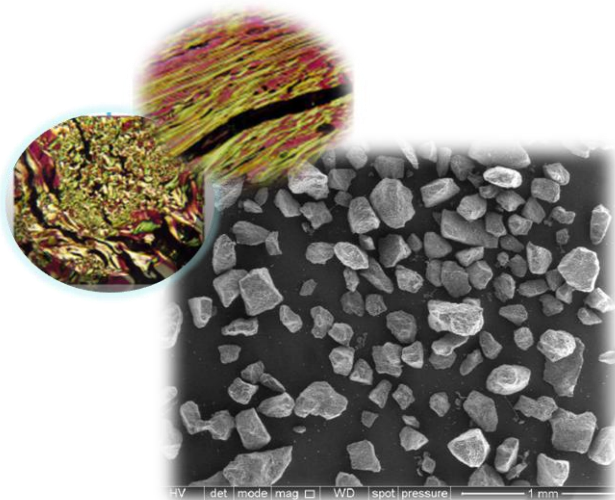
Los metales V, Ni y Fe se encuentran concentrados en regiones, y distribuidos heterogéneamente. Posiblemente formado agregados "aislados" de carácter inorgánico y no organometálicos



Aspectos estructurales del coque retardado venezolano

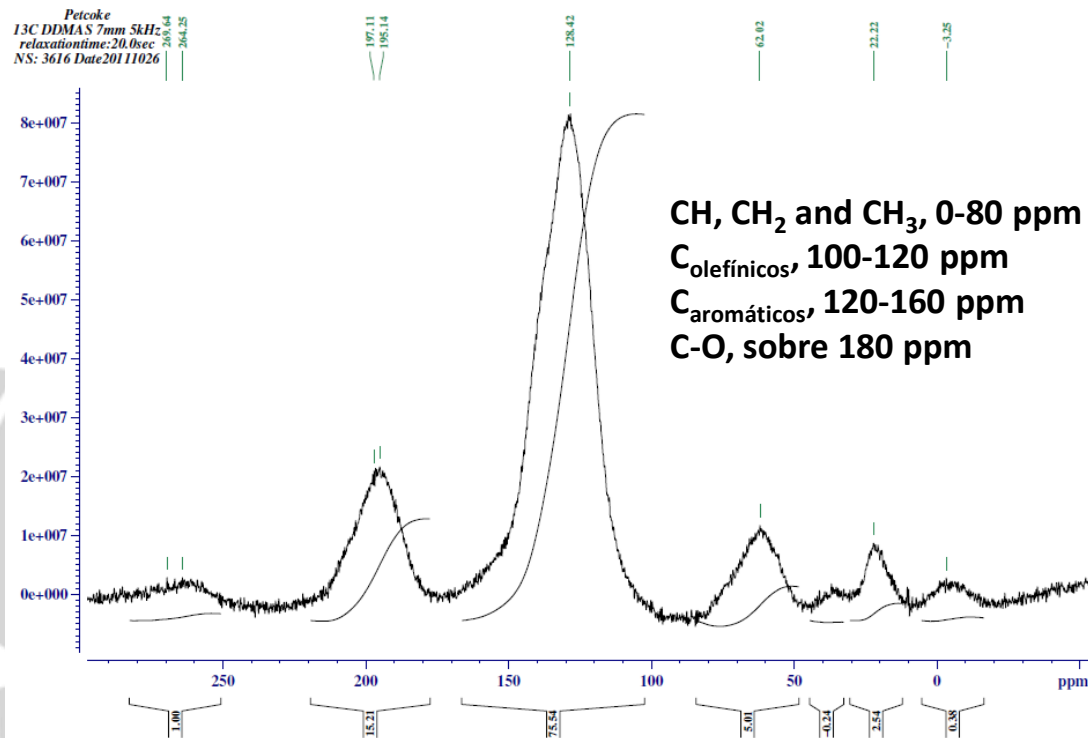
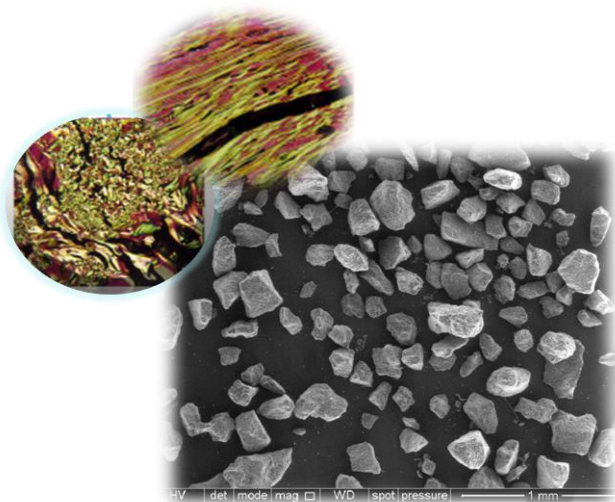


- La difracción de rayos X, o difractogramas, muestra la existencia de un máximo $2\theta \approx 25^\circ$ típica de grupos policondensados o planos gráficos. Material de bajo grado de ordenamiento por el ensanchamiento de la bandas y baja intensidad

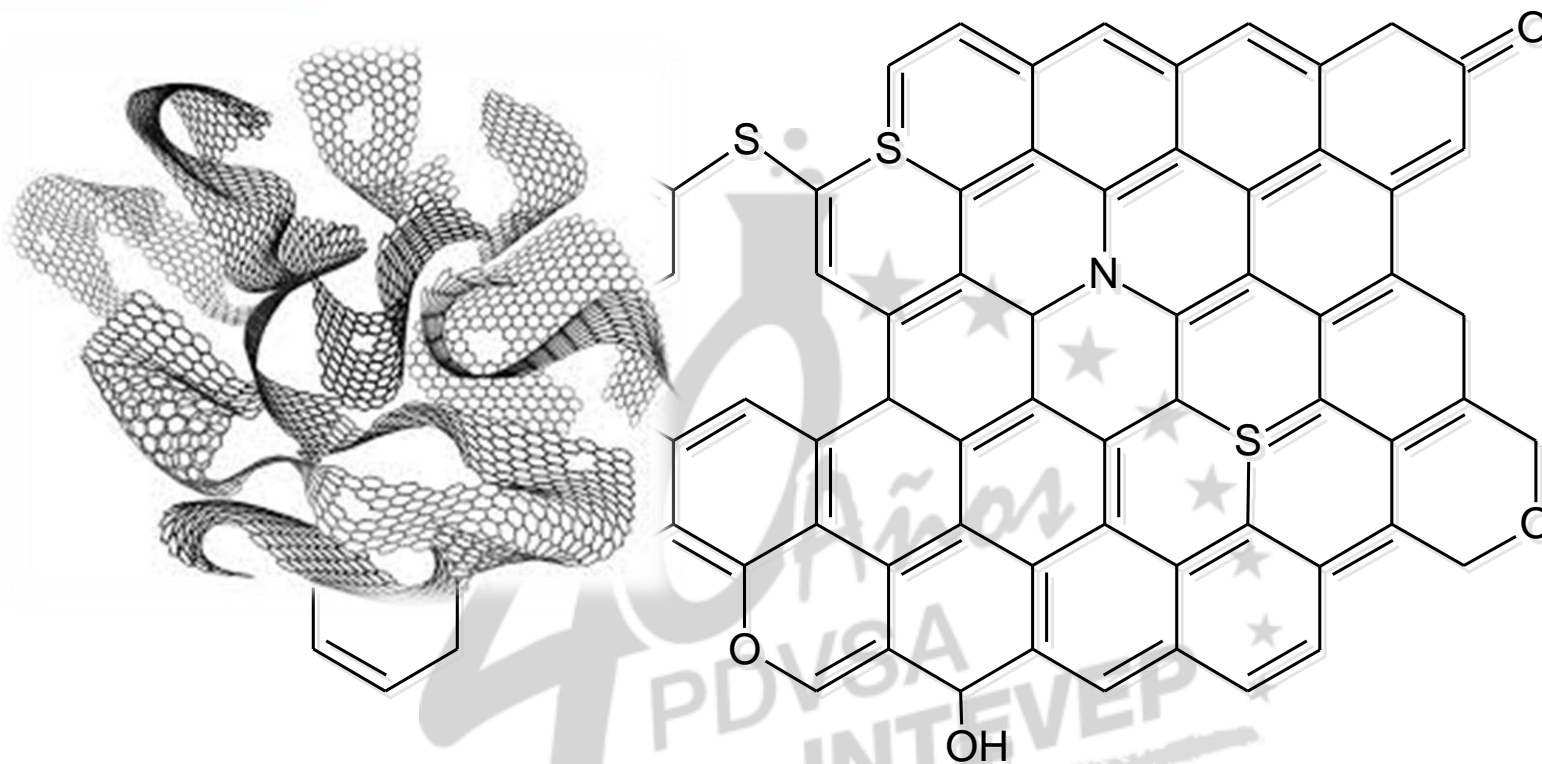


Los datos de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (técnica de análisis superficial semicuantitativa, XPS) indican, en baja proporción, la presencia de carbono modificado con oxígeno. El nitrógeno y azufre se encuentran mayoritariamente en su forma orgánica: tiofénica y pirrólica, respectivamente


El vanadio se encuentra principalmente en su estado oxidado más estable y no se detecta la presencia de níquel, debida a su baja concentración superficial. Los metales se encuentran presumiblemente recubiertos por carbón



Los datos de la espectroscopia de resonancia magnética de carbono trece, confirma la existencia de diferentes funcionalizaciones química derivadas del carbón. En conjunto con otras evidencias experimentales permite proponer una posible estructura “plana o 2D” del coque de petróleo, la cual podría ser verificada por su reactividad en diferentes condiciones



↪ **Coque de petróleo retardado Venezolano: Estructura carbonosa amorfa compuesta por planos grafíticos modificados, o anillos policondensando con heteroátomos, de baja o nula porosidad, desordenados; donde los metales parecieran estar ocluidos dentro de la matriz de carbono en forma de óxidos. La naturaleza química de la llamada “materia volátil” aún se encuentra bajo estudio, ¿responde a la descomposición térmica del residual no convertido o simplemente del “esqueleto” carbonoso?**



Modificación química superficial

- Tratamiento químico y electroquímico de baja severidad (≤ 100 °C)

Modificación química y de área superficial

- Tratamiento térmicos y químicos de mediana severidad (500-800 °C)

Modificación química superficial

Coque de
petróleo/Flexicoque

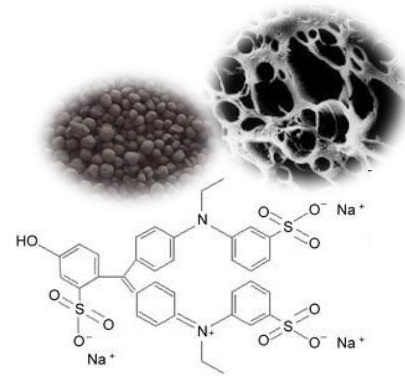
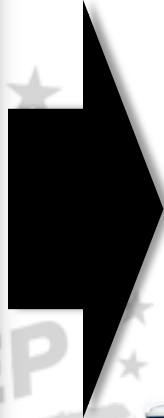


HNO_3

H_2SO_4



$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$



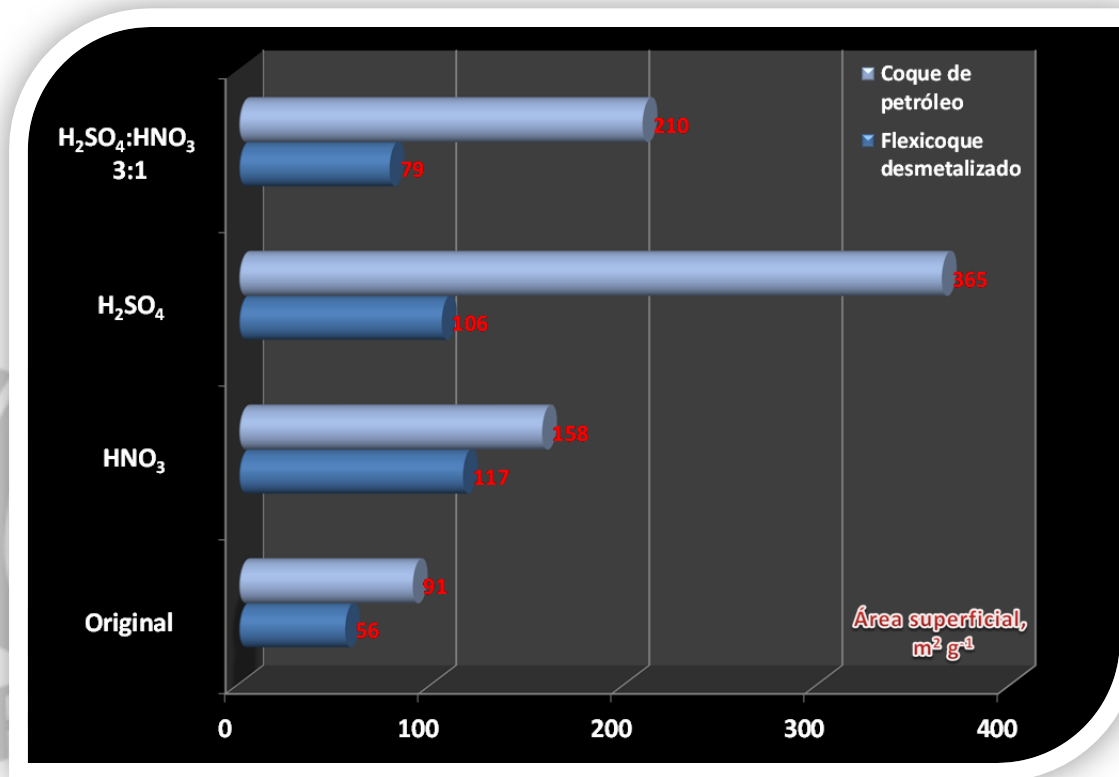
**Materiales carbonosos
modificados**



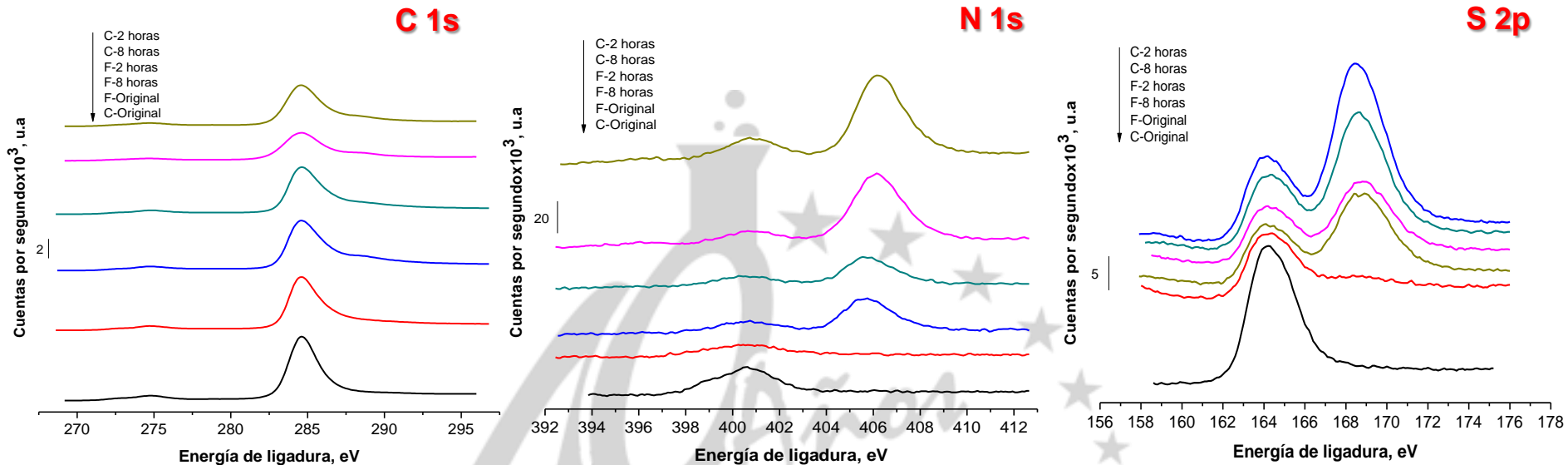
Lavado con
abundante agua,
hasta pH 7



Secado a 120 °C
por 3 horas

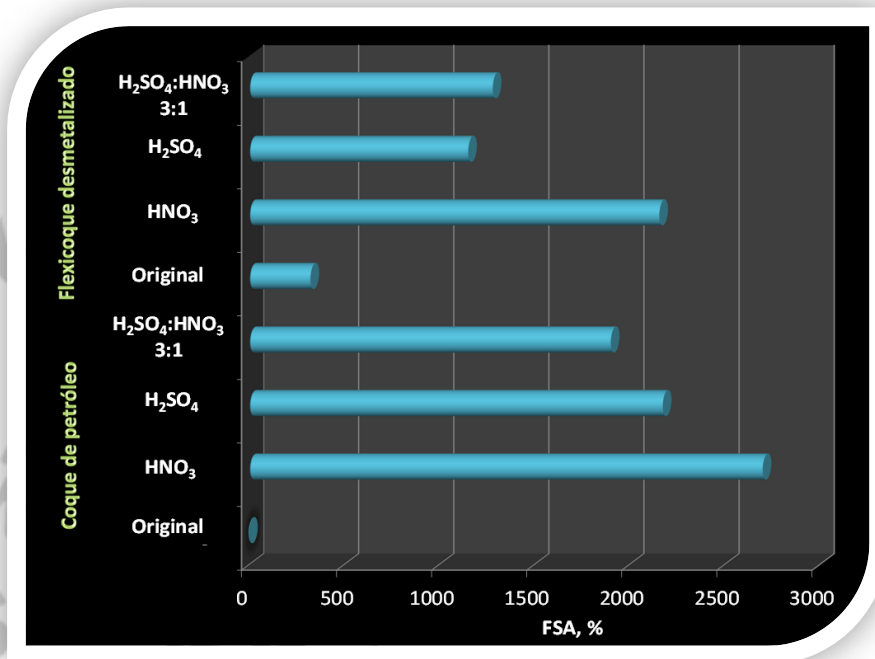
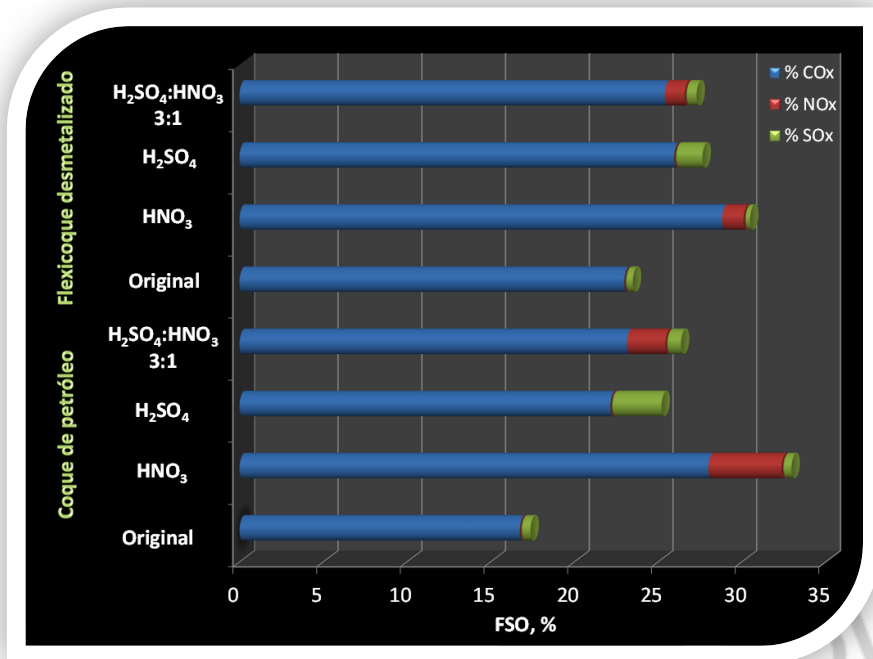


- Los valores de área superficial microporosa, determinadas por adsorción de CO₂ a 0 °C, del coque de petróleo y flexicoque desmetalizado son 91 y 56 m² g⁻¹, respectivamente. El menor valor para el flexicoque desmetalizado obedece a que el mismo proviene de un proceso de gasificación con vapor de agua y oxígeno
- El tratamiento con los oxidantes genera un ligero aumento de área superficial microporosa



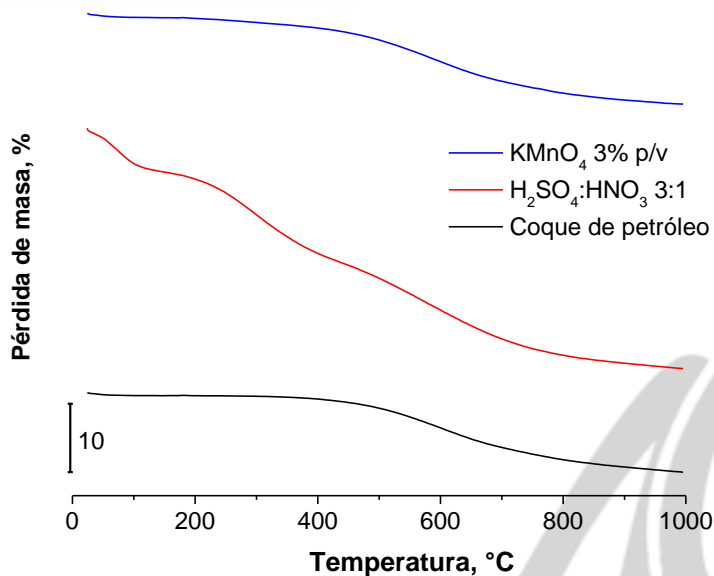
XPS (regiones C 1s, N 1s y S 2p) de muestras de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) originales y modificadas con HNO_3 y H_2SO_4 a 90°C por tiempos de reacción de 2 y 8 horas. Se incluye la muestra original como referencia

- ↪ La posición del pico de la región C 1s no cambia debido a los tratamientos oxidativos con HNO_3
- ↪ Se evidencia la aparición de un pico a 406 eV en el espectro N 1s, debido a la formación de especies de nitrógeno oxidadas luego del tratamiento oxidativo
- ↪ Para la región S 2p en las muestras tratadas se observa la aparición de un pico con energía de ligadura 169-170 eV debido a la oxidación de azufre original presente en la muestra. Se evidencia por la disminución en la altura del pico en 164 eV



↪ La funcionalización superficial oxigenada (FSO) se determina por el procesamiento de datos de XPS, el tratamiento aumenta el valor de FSO. Predomina el aumento de la funcionalización tipo COx, según el tipo de oxidante se promueve la aparición de grupos NOx y SOx

↪ La funcionalización superficial ácida (FSA), determinada por una adaptación de las titulaciones Boehm (una titulación ácido-base por retroceso), incrementa con los tratamientos



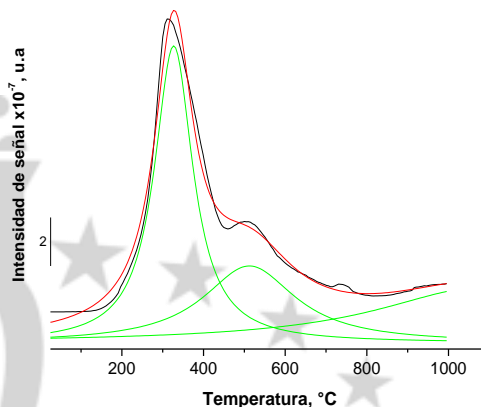
Perfil termogravimétrico para muestras de coque de petróleo

En la medida que aumenta los valores de FSO y FSA se registra mayor pérdida de masa y evolución de gases como CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 (detectados con un cuadrupolo de masas)

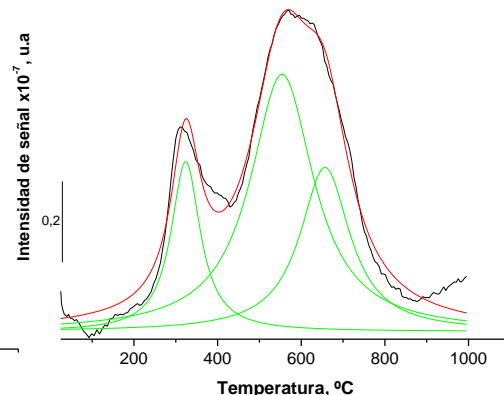
La evolución de gases es debido a la descomposición térmica de los grupos funcionales insertados en el material carbonoso por el tratamiento

La deconvolución de la envolvente permite la asignación de la naturaleza química de los grupos funcionales

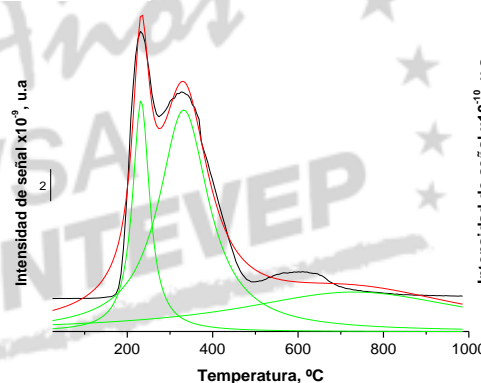
CO_2 , m/z=44



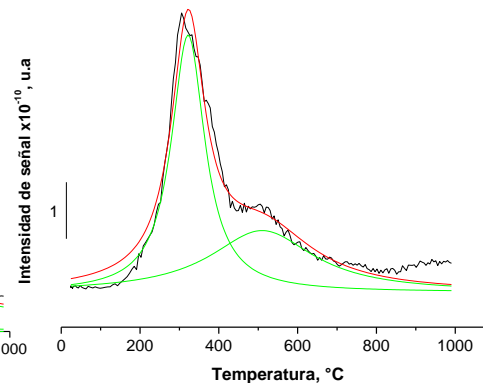
CO , m/z=28



SO_2 , m/z=64

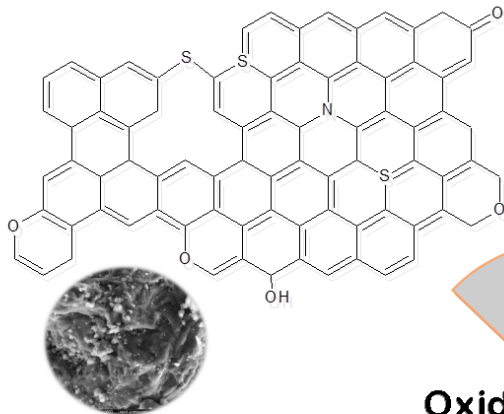


NO_2 , m/z=46



— Perfil de evolución experimental
 — Curvas resultantes de deconvolución
 — Perfil de evolución teórico (Deconvolución)

Coque de petróleo



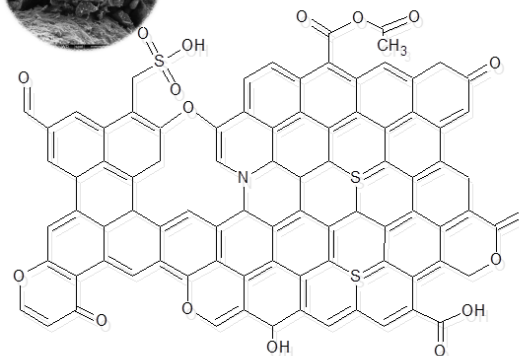
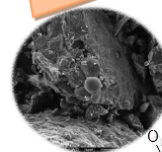
Ligeros cambios en área superficial o porosidad



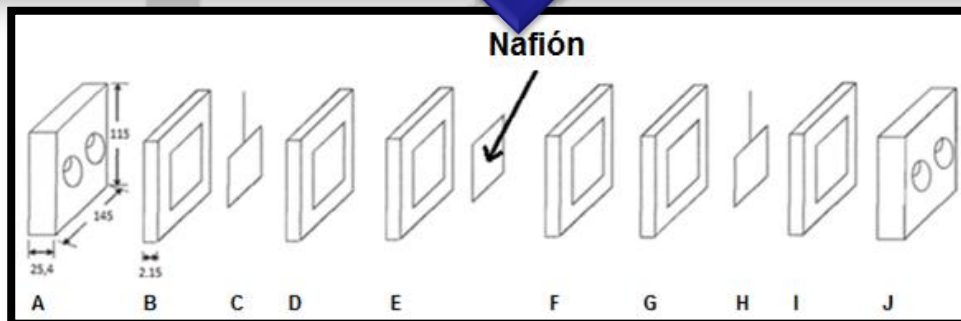
**Oxidantes en fase líquida.
Baja severidad térmica**

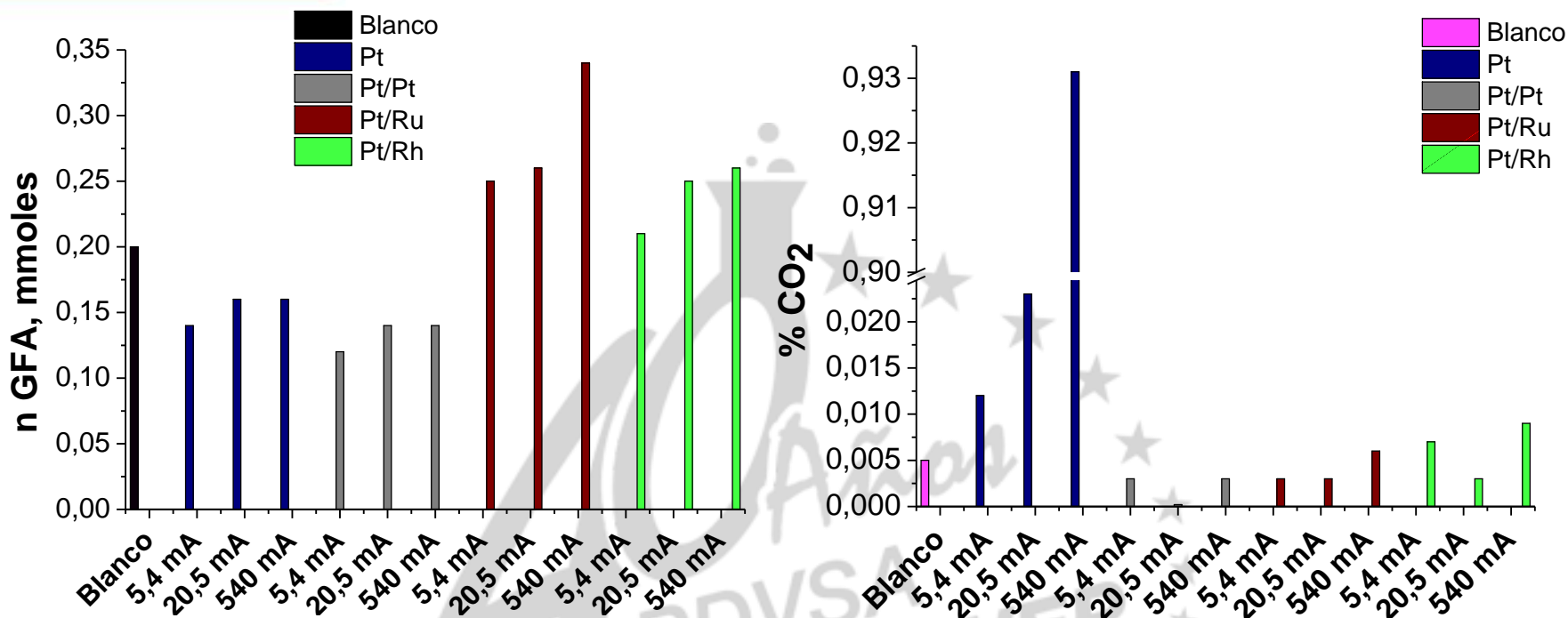
Según la condición se generan productos colaterales a la funcionalización superficial (gases)

Coque de petróleo modificado superficialmente



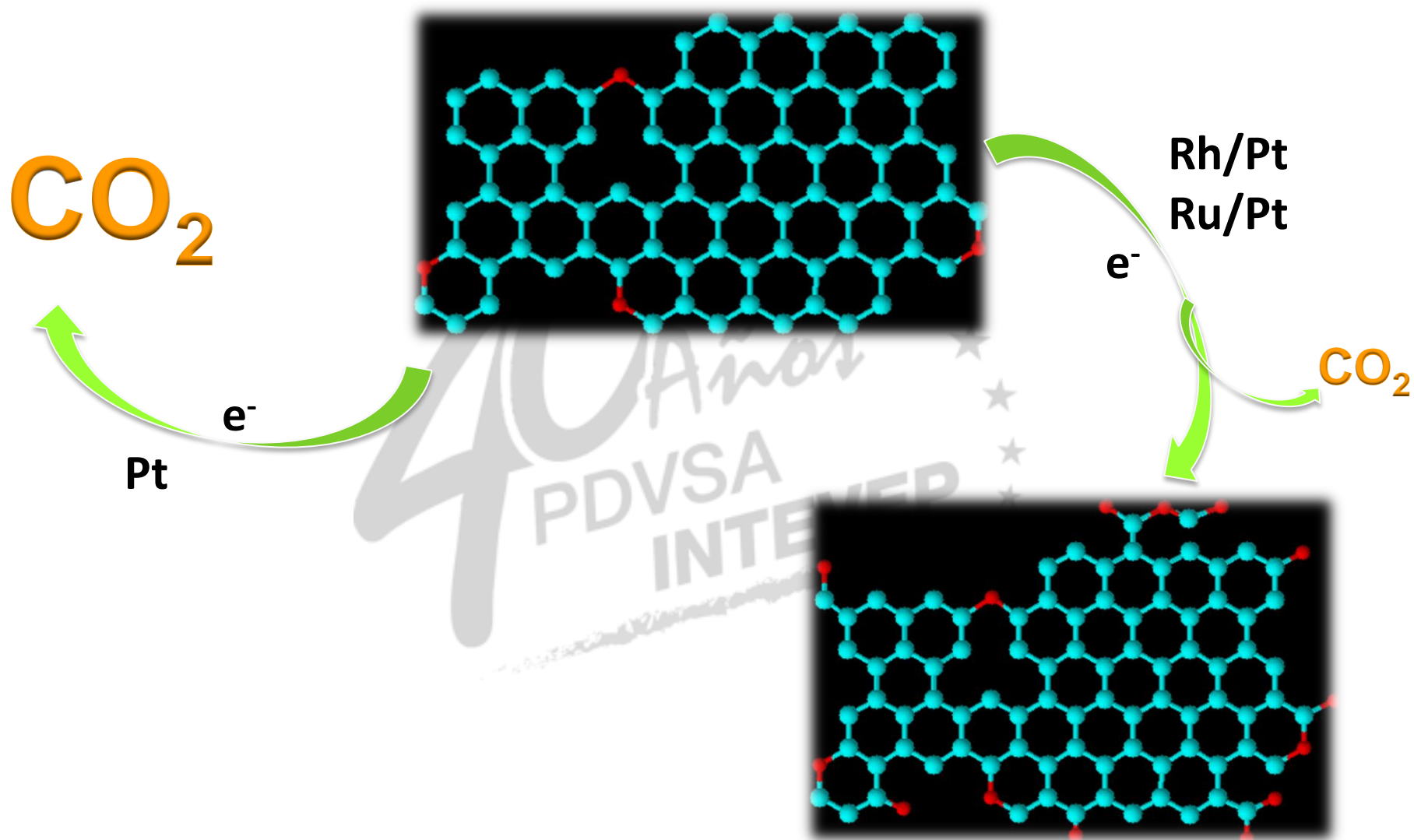
Modificación electroquímica superficial





Parámetros experimentales que expresan el rendimiento a sólidos modificados y gases, producto del tratamiento electroquímico de suspensiones de coque de petróleo (0,085 g de coque de petróleo / ml de H₂SO₄ 1 M, T= 40 °C y diferentes ánodos. a) Producto sólido modificado como moles de grupos funcionales ácidos (nGFA) insertados superficialmente y b) Producto gaseoso como dióxido de carbono (CO₂)

- ☞ Para cada electrodo (Pt, Pt/Pt, etc) se evidencia tendencia de aumento de los nGFA (determinados por titulaciones Boehm) con el incremento de la corriente aplicada
- ☞ Algunos electrodos favorecen la oxidación parcial de la superficie frente a la tendencia hacia la oxidación completa (CO₂) mostrada por el Pt. Los óxidos superficiales de Ru y Rh tienden a estabilizar los productos de oxidación formados, llevándolos hacia una oxidación parcial.
- ☞ Parece existir una correlación entre la evolución de CO₂ y la generación de grupos funcionales



Modificación química y de área superficial



↪ 4 muestras de coques A-D. Coque D proveniente del Complejo Mejoradores José Antonio Anzoátegui de PDVSA
 ↪ Coques A-C. 1 h por 773 K; solución de KOH impregnada en coques
 ↪ Coque D. 15 min por 773 K; KOH mezclado físicamente con el coque

Muestra	H/C	S, %p/p	Materia volátil, % p/p	Área superficial N ₂ BET, m ² g ⁻¹	Características de difracción de rayos X
Coque D	0,71	5,25	5,7	894	<p>“Orden” de planos gráficos: Coque D < Coque A < Coque B < Coque C</p>
Coque A	0,41	0,14	1,4	756	
Coque B	0,32	0,10	0,0	362	
Coque C	0,26	0,19	0,0	221	

- ↪ A mayor relación atómica H/C, contenido de materia volátil, grado de desorden de planos gráficos y contenido de azufre se obtienen carbones activados con mayor área superficial (medida por adsorción de N₂ a 77 K))
- ↪ El coque D, coque proveniente del Complejo Mejoradores José Antonio Anzoátegui de PDVSA, fue la mejor materia prima. Esto a pesar de que el carbón activado fue preparado con menos tiempo de activación y por mezclado físico con KOH
- ↪ Los valores de área superficial pueden ser incrementados según requerimiento por tratamiento bajo condiciones más severas. De igual forma se pueden usar otros agentes activantes (físicos, no químicos) como el CO₂ y vapor de agua; no obstante su efectividad y condiciones varían considerablemente

Coque de petróleo (C)



Pre-carbonización
 Tratamiento térmico
 con o sin gases reactivos
 (500-1200 °C /H₂)



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

Activación química

- El tratamiento previo se cree que elimina sitios activos, mientras que la carbonización con gases reactivos fomenta la formación de los mismos.
- El KOH es el agente activante por excelencia. (Representa gran parte de los costos).
- La porosidad y área superficial aumentan con la relación másica KOH:C, el tiempo y la temperatura de activación.
- El tratamiento con ácidos eleva la afinidad con sustancias polares.



Son pocos los reportes sobre relaciones másicas
 KOH:Coque $\leq 1:1$



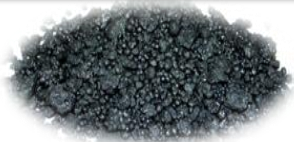
Carbón activado



Gases

CO, CO₂, H₂O, H₂, H₂S,
 Hidrocarburos, otros


Coque de petróleo (C)



- ❶ Fluido y retardado.
- ❷ Con alto contenido de azufre, metales y volátiles.
- ❸ Tamaño de partícula.

Activación física

- El vapor de agua genera mejor rendimiento a sólido que el CO_2 .
- A medida que aumenta el tiempo de activación, el flujo de vapor y la temperatura de activación; el rendimiento del producto disminuye pero el área superficial aumenta.
- Comúnmente el vapor de agua se combina con otros gases (CO_2 , N_2).
- La combinación de vapor de agua con KOH genera mayor área superficial pero menor rendimiento en producto.

 Vapor de agua



Activación

- ❶ 800-900 °C
- ❷ 60-540 min.
- ❸ Flujo de vapor: 0,3-0,5 mL min⁻¹
- ❹ Área superficial: 64-577 m² g⁻¹
- ❺ Combinación con KOH: 2.500-3.000 m² g⁻¹

No existe este tipo de activación con coque de petróleo venezolano. Ni reportes sobre relaciones másicas KOH:Coque $\leq 1:1$ para la misma.

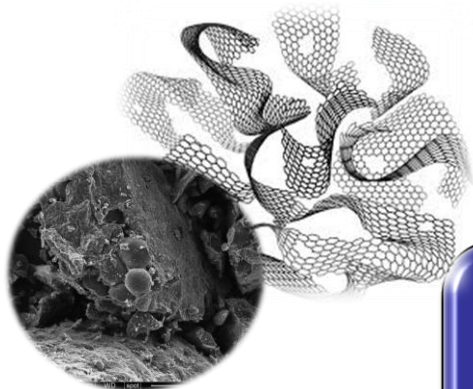


Carbón activado



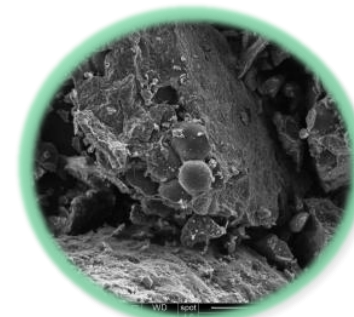
Gases

CO , CO_2 , H_2 , O_2 , H_2S ,
Hidrocarburos, otros



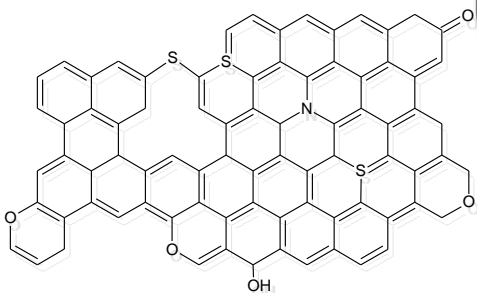
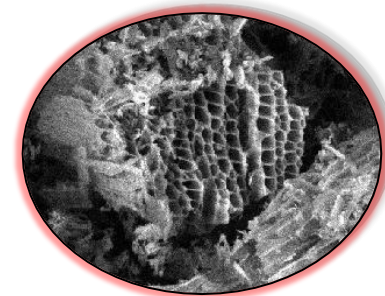
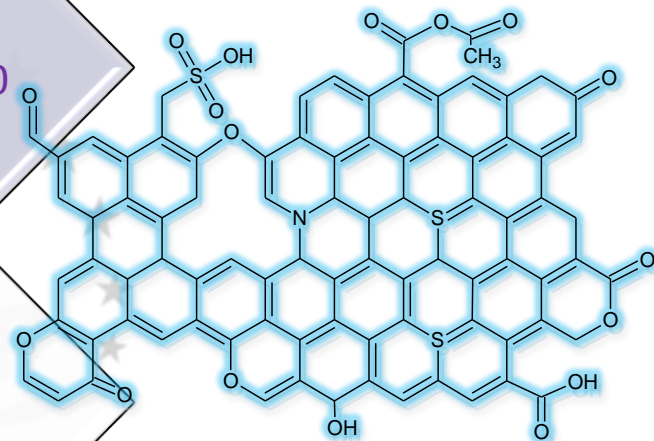
Modificación química superficial

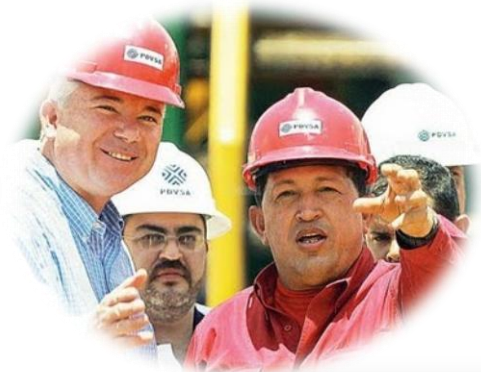
- Tratamiento químico y electroquímico de baja severidad (≤ 100 °C)



Modificación de porosidad, química y área superficial

- Tratamiento térmico y químico de mediana severidad (500-800 °C)





...“ aquí está el Mar Caribe, de aquí se llevaban el crudo directo a Norteamérica y también el coque, y el azufre, era de ellos, todo era de ellos. Y además miles de trabajadores tercerizados” Hugo Chávez Frías

“Se producen diariamente 12 mil toneladas de coque, acá, todos los días en esta producción de petróleo. Y en nuestras refinerías, que también manejan crudos extrapesados, en Amuay y en El Palito, se manejan también cerca de 20 mil toneladas. Nosotros estimamos que cuando esté la producción en la Faja vamos a tener 30 mil toneladas diarias. Por eso el tema del coque es un tema de estudio” Rafael Ramírez

Fuente: ALÓ PRESIDENTE, programa N° 361 Complejo de Mejoradores José Antonio Anzoátegui. Estado Anzoátegui Domingo, 13 de junio de 2010

Tema de estudio para impulsar el consumo a lo interno, promoviendo su uso en diversas aplicaciones que fomenten el desarrollo industrial del país y beneficio directo a la sociedad. Diversidad de opciones de utilización, fortaleza en la decisión. Una materia prima que no sólo tiene interés energético, sino también químico

Un producto, un cambio de visión, de lo sombrío a lo radiante....

Tesistas Endry Molina (UCV), Whitney Talavera (UCV), Zollner Castellano (UNEFA), José Cohen (UC), Hilmar Guzmán (UCV)

PDVSA Intevep José Velásquez, Omar Ocanto, Ismael González, Blas Delgado, Edgar Cañizales, Juan C. De Jesus, Maria E. Valera, Jorge Moncada

Universidad de Nagoya Mitsushiro Kubota, Hitoki Matsuda

PDVSA Intevep por permitir publicar la presente contribución

Universidad de Carabobo-FACYT por la invitación