

# “Aspectos Generales Sobre la Microactividad de Coques de Petróleo”

Juan C. De Jesus  
Departamento de Investigación  
Estratégica en Refinación  
PDVSA Intevep  
[dejesusjc@pdvsa.com](mailto:dejesusjc@pdvsa.com)  
0212-3307808



## Resumen

Se presentará una breve descripción de las propiedades más resaltantes en la caracterización fisicoquímica de los coques de petróleo. Se revisarán evaluaciones de la actividad termo-catalítica de estos materiales sólidos, llevadas a cabo a escala de pocos miligramos empleando un montaje de laboratorio consistente en una termobalanza acoplada a un analizador de gases. Los resultados de microactividad encontrados permitirán facilitar la comprensión de los usos industriales de este sólido carbonoso y analizar alternativas para dar un mayor valor agregado a este producto resultante de las operaciones de conversión profunda de corrientes de hidrocarburos pesados.

# Agenda



**¿Que es el coque de petróleo? Detalles moleculares y usos**

**Comparación Analítica entre materiales carbonosos**

**Química fundamental de procesos de aprovechamiento de CP**

**Introducción a la termogravimetría acoplada con análisis de gases**

**Actividad del CP en argón, aire y vapor de agua**

**Agradecimientos**

**Conclusiones**

## ¿Que es el Coque de Petróleo?

El CP es una material sólido amorfo de color oscuro y de muy alto contenido de carbón que se genera como sub-producto durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte de fracciones pesadas de hidrocarburos para extraer destilados.

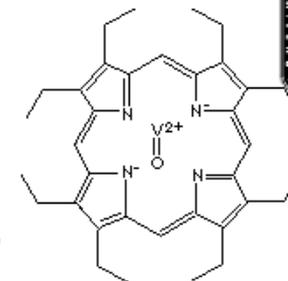
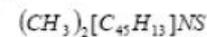
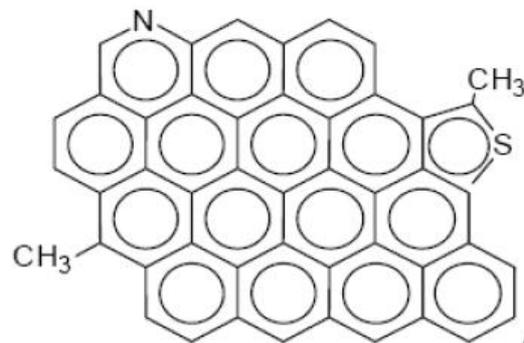


**T cnicamente es insoluble (>97%)  
en solventes org nicos polares o  
no-polares.**

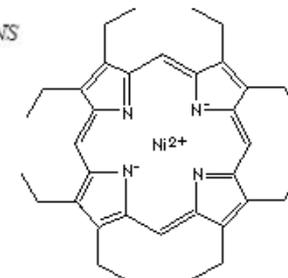
# Reactividad del coque de petróleo: detalles moleculares



**Coque verde “perdigón”  
típico de los procesos de  
coquificación retardada en  
Venezuela**



**Porfirinas metálicas**



**\*Representación de una molécula  
promedio de un coque de petróleo  
venezolano**

**\* Iván Machín, PDVSA Intevep**

# CRUDOS VENEZOLANOS: La huella dactilar del Vanadio



## VANADIUM: KEY TO VENEZUELAN FOSSIL HYDROCARBONS GEORGE KAPO

[Developments in Petroleum Science](#)

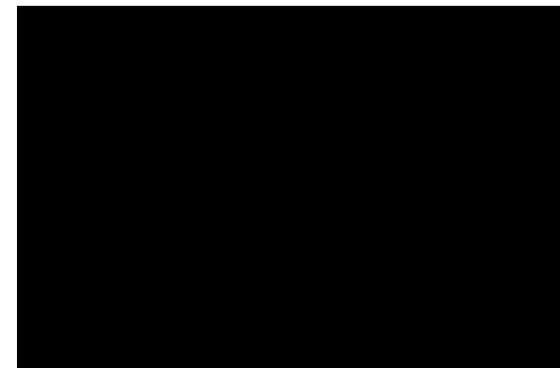
[Volume 7](#), 1978, Pages 213-241

Bitumens, Asphalts and Tar Sands

Una característica usual del petróleo y carbon venezolano es la extraordinaria cantidad de vanadio que poseen, dónde varios cientos de partes por millón son normales y, en casos aislados, mas de 1000 ppm han sido detectados.

Mientras en sitios aislados uno puede encontrar un depósito de hidrocarburos fósiles fuera de venezuela que posee una cantidad de vanadio comparable, **actualmente en el mundo no existen acumulación alguna con un contenido de vanadio y extensión que se aproximen al caso Venezolano.**

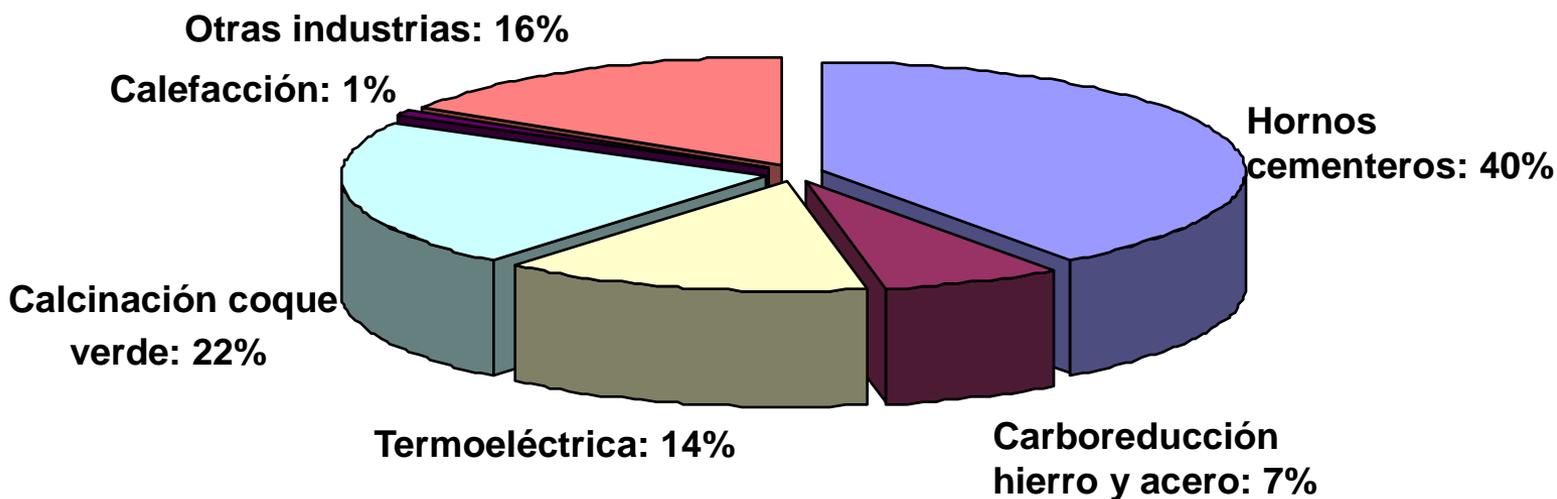
Este autor estima que la cantidad de vanadio acumulado en el petróleo Venezolano es equivalente al **total de reservas mundiales de este metal que se encuentra depositado en minas.**



Vanadinite:  $Pb_5(VO_4)_3Cl$

11% de V

# Usos del Coque de Petróleo



IEA-COAL 2004, IEA Clean Coal Center, United Kingdom, <http://www.ieacoal.org.uk/content/coal.org.uk/content/default.asp?Pageld=604&Languageld=0> (2004).



# Comparación analítica carbón vs CP



Distribución de productos cuando la muestra carbonosa es sometida a un calentamiento en condiciones específicas

Análisis elemental de la muestra carbonosa sin incluir metales, el O se estima por diferencia

	Análisis Próximo (%p/p)			Análisis Ultimo (%p/p)				
	Cenizas	Volátiles	Carbón Fijo	C	H	N	S	O*
<b>Lignita</b>	16,59	33,68	49,73	75,69	5,69	0,91	0,77	16,94
<b>Bituminoso</b>	6,57	31,79	61,64	85,11	6,13	1,32	1,35	6,09
<b>Anthracita</b>	27,24	7,15	65,61	92,16	2,06	1,42	1,70	2,66
<b>Coque de petróleo</b>	0,25	10,08	89,67	91,52	2,58	1,63	3,47	0,80

Yuan et al, Applied Energy, Volume 92, April 2012, Pages 854–859

El coque de petróleo es un material con un alto poder calorífico y bajo contenido de cenizas, en principio ideal para ser usado como combustible. Su bajo contenido de volátiles, en cambio, dificulta la propagación del frente de llama. Posee alto S lo cual es una desventaja ambiental que limita el precio de comercialización.



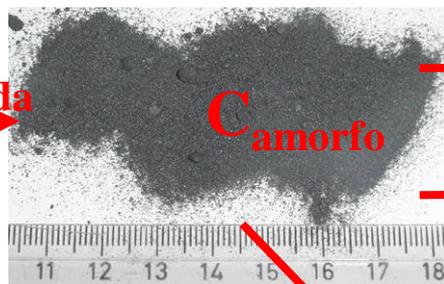
# Análisis último de coques de petróleo generados en la FPO

	No. Identificación	C (%)	H (%)	S (%)	V (ppm)	Ni (ppm)	Na (ppm)
<b>Mejorador I</b>	1	81,85	3,59	4,62	2465	480	304
	2	84,91	5,03	4,87	2073	406	691
	3	84,99	5,05	4,87	2070	444	486
	4	82,92	4,18	4,34	2095	408	465
	5	83,18	3,10	4,06	2264	439	321
<b>Mejorador II</b>	6	84,81	4,90	4,47	2160	460	469
	9	85,19	4,93	4,52	2388	482	679
	10	85,19	4,93	4,52	2388	482	679
<b>Mejorador III</b>	11	84,87	4,79	4,56	3200	619	485
	12	84,91	4,85	4,70	1925	400	300
	14	84,96	4,89	4,41	2035	466	589
<b>Mejorador IV</b>	16	84,77	5,07	4,50	2101	419	443
	19	84,88	5,06	4,50	2239	452	54
	20	82,62	4,05	4,73	2067	435	130
	<b>Promedio</b>	<b>84,29</b>	<b>4,60</b>	<b>4,55</b>	<b>2248</b>	<b>457</b>	<b>435</b>
	<b>Desviación (%)</b>	<b>1,1</b>	<b>10,8</b>	<b>3,3</b>	<b>9,3</b>	<b>7,9</b>	<b>35</b>

# Química fundamental de procesos de aprovechamiento



molienda



**C<sub>amorfo</sub>**



Pureza  
coque

Temperatura  
proceso



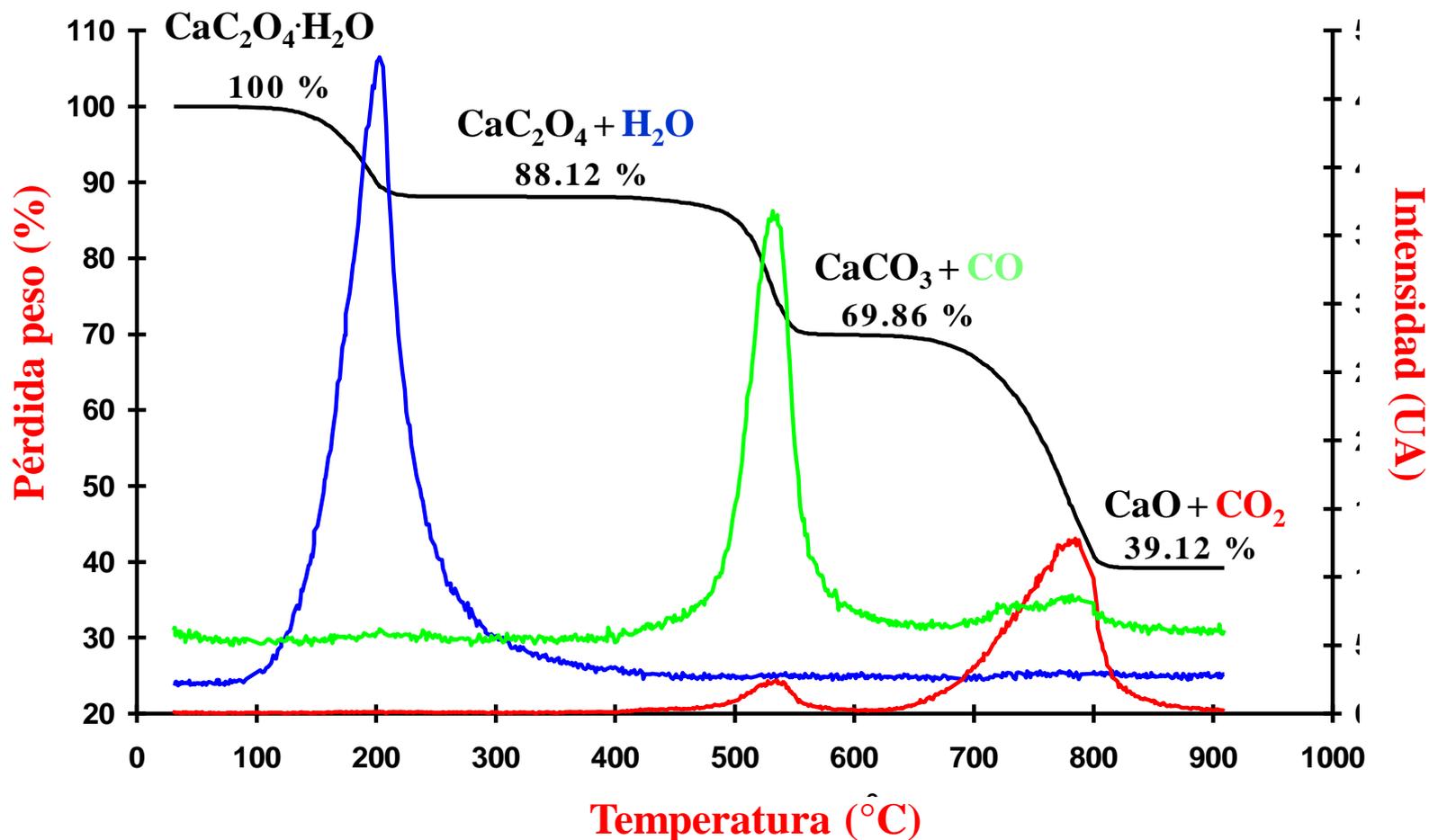


**Termogravimetría:** estudio de la variación de masa de un material cuando se expone a un programa de calentamiento, usualmente una rampa lineal.



**Análisis simultáneo de gases:** Durante el programa de calentamiento, el material estudiado puede desprender gases que son analizados simultáneamente mediante un equipo apropiado.

# Introducción a la termogravimetría acoplada: descomposición de oxalato de calcio

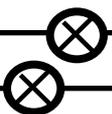




Ar (calcinación-grafitización)

O<sub>2</sub> (combustión)

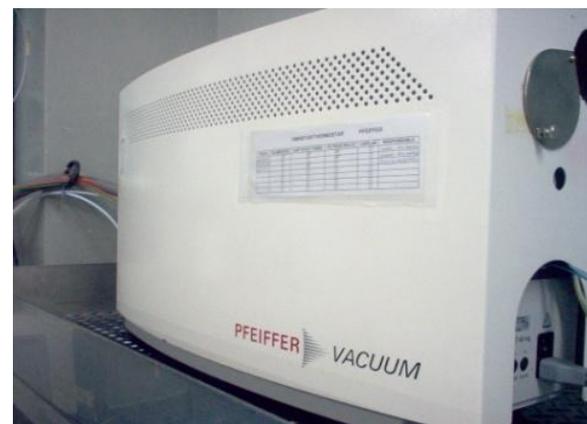
H<sub>2</sub>O (gasificación)



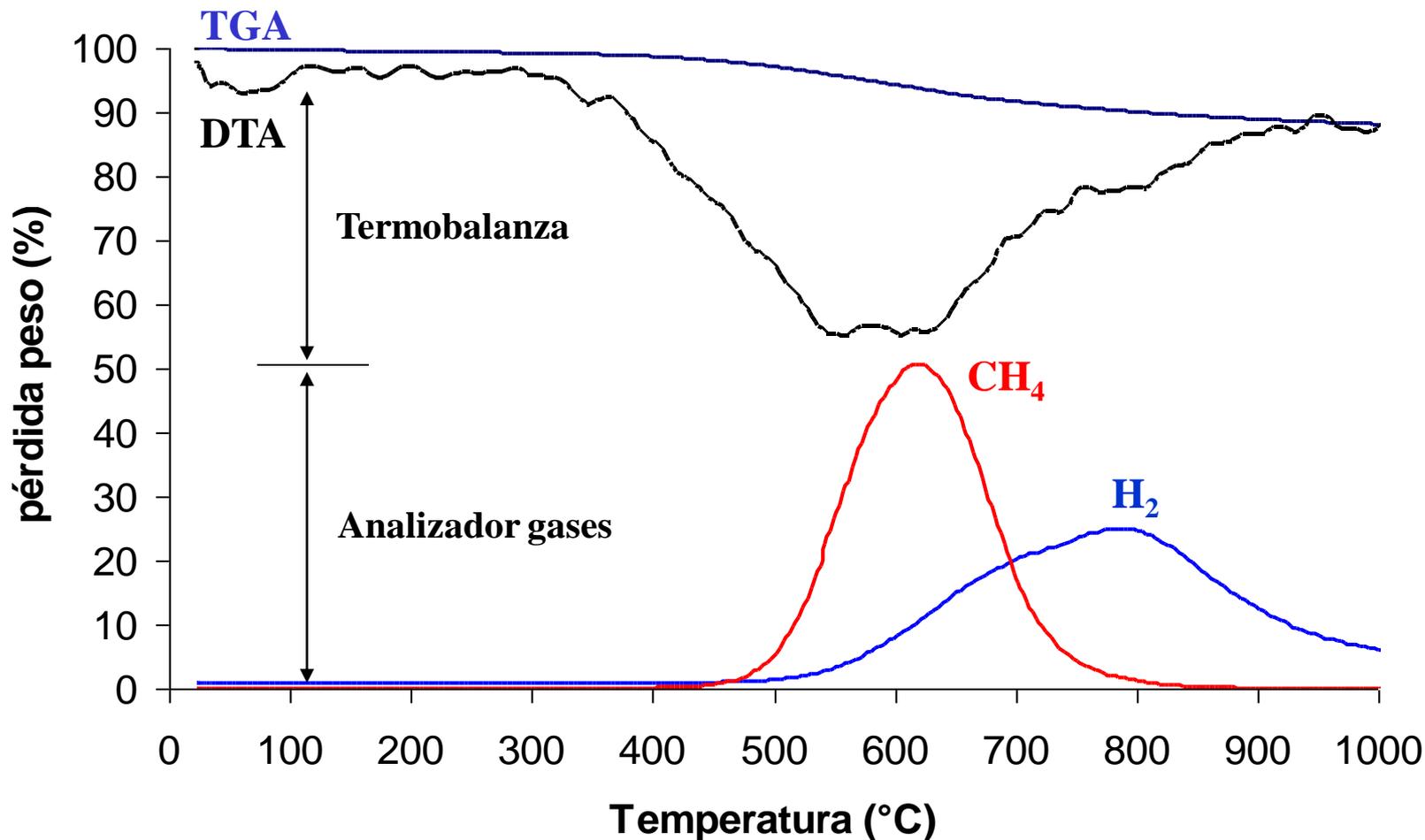
- 10 mg de muestra
- 100 ml/min flujo total
- Rampa de 20 °C/min
- T ambiente hasta 1000-1100° C



Termobalanza: modelo STA 409 PC,  
marca Netzsch

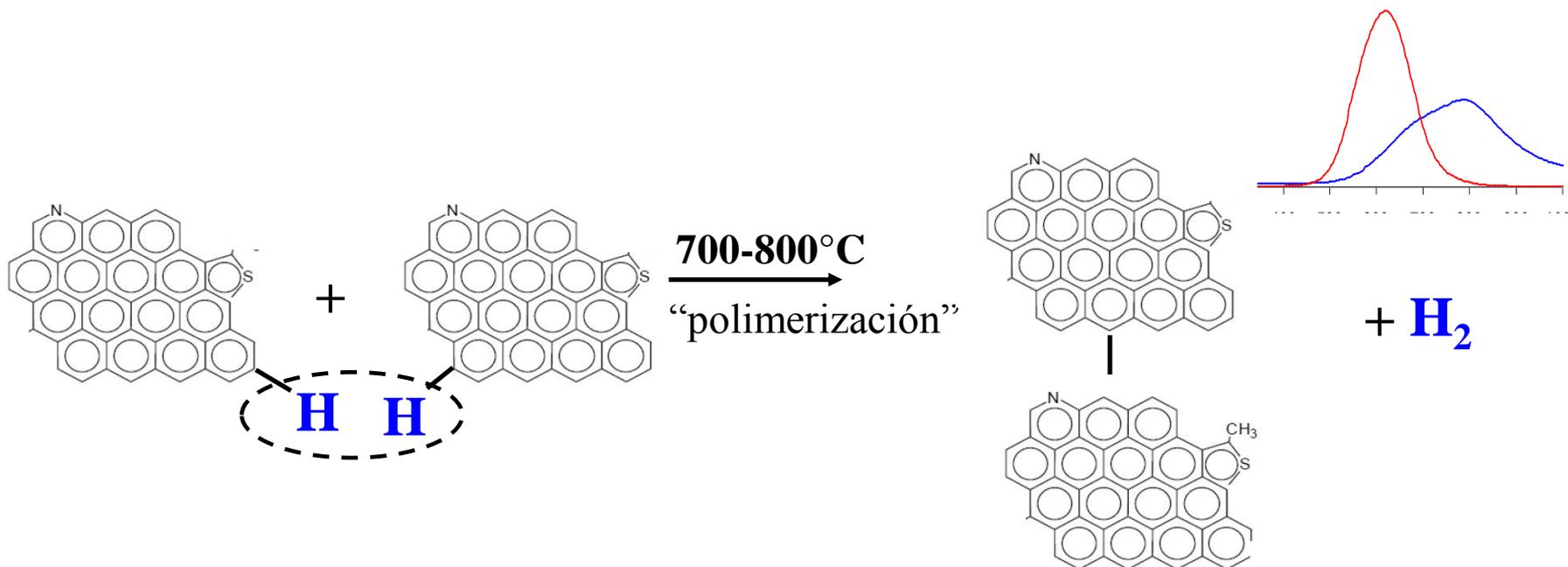
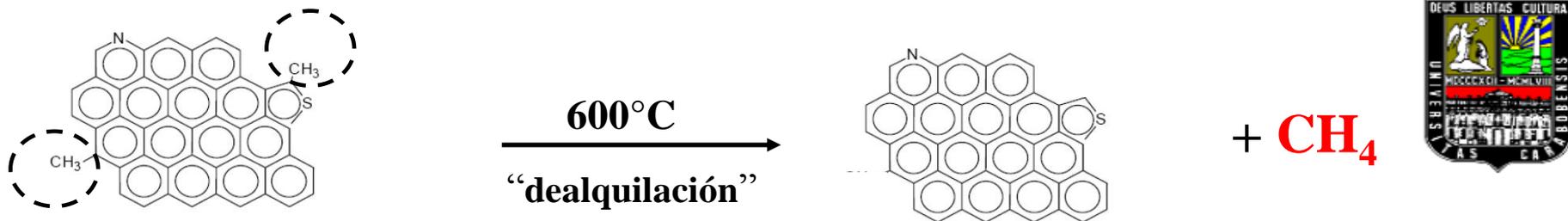


Analizador de gases: cuadrupolo de masas,  
modelo Omnistar GS301, marca Pfeiffer

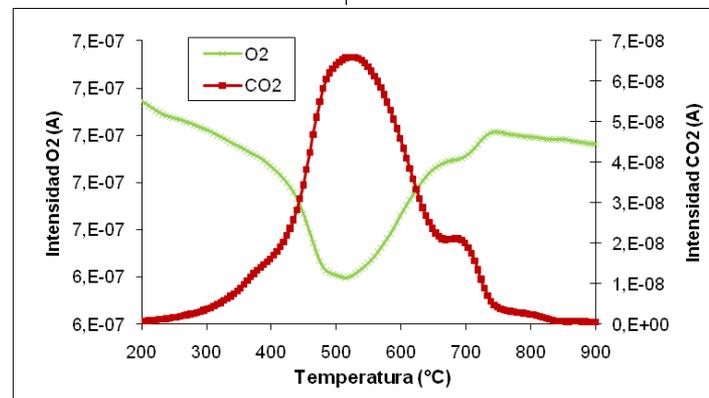
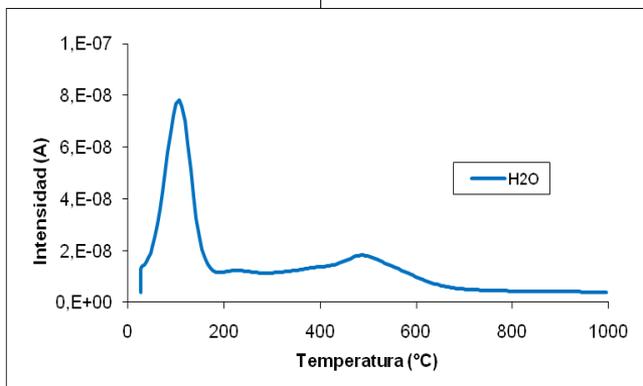
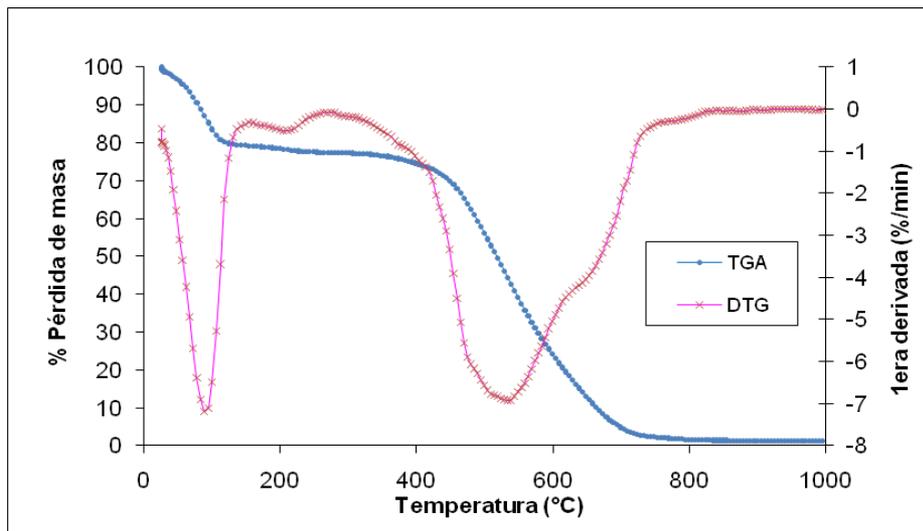
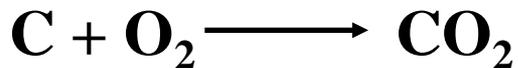


# ¿Qué ocurre en la pirólisis de CP en argón?

## Hipótesis de trabajo



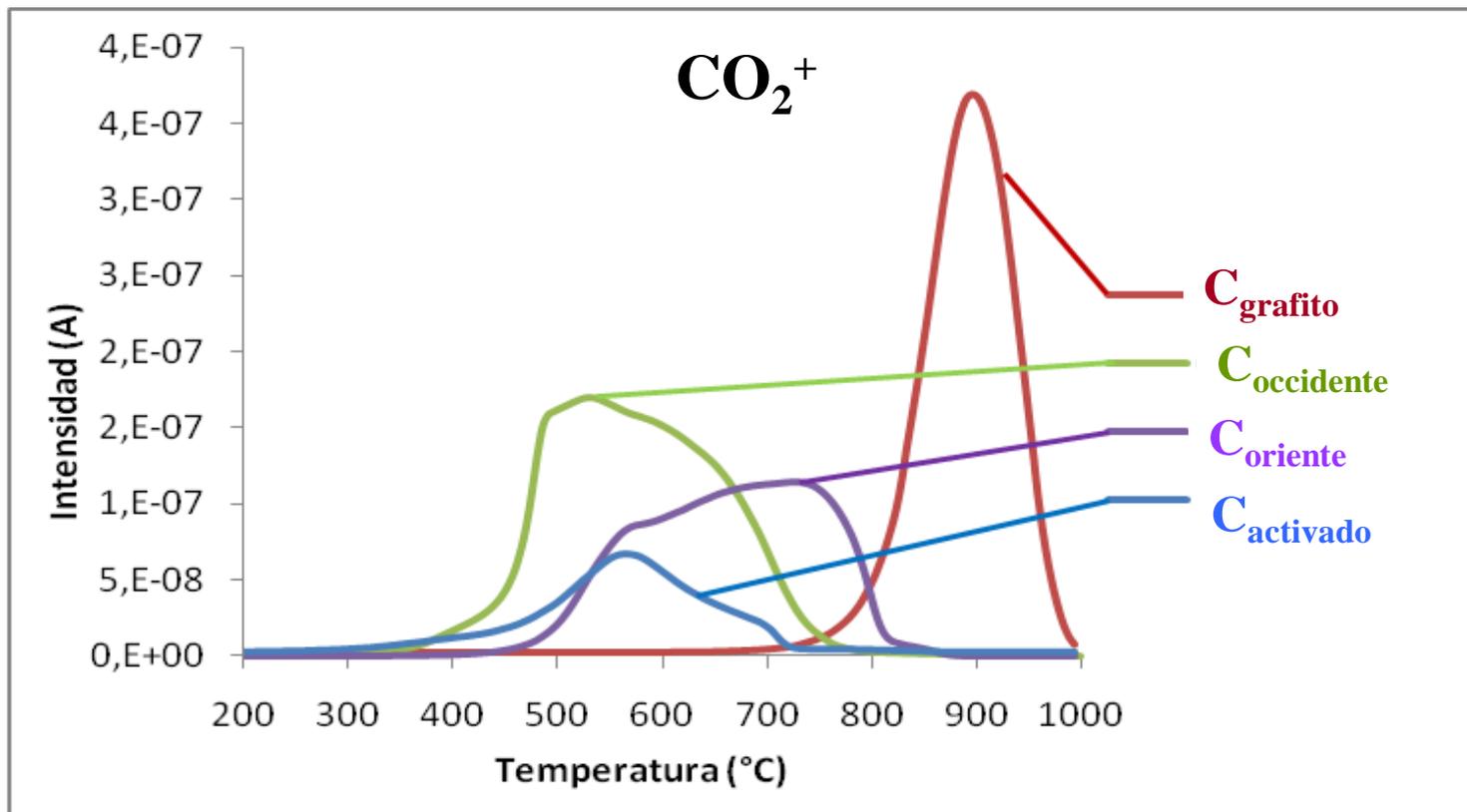
# Reactividad: Oxidación en aire de Carbón Activado



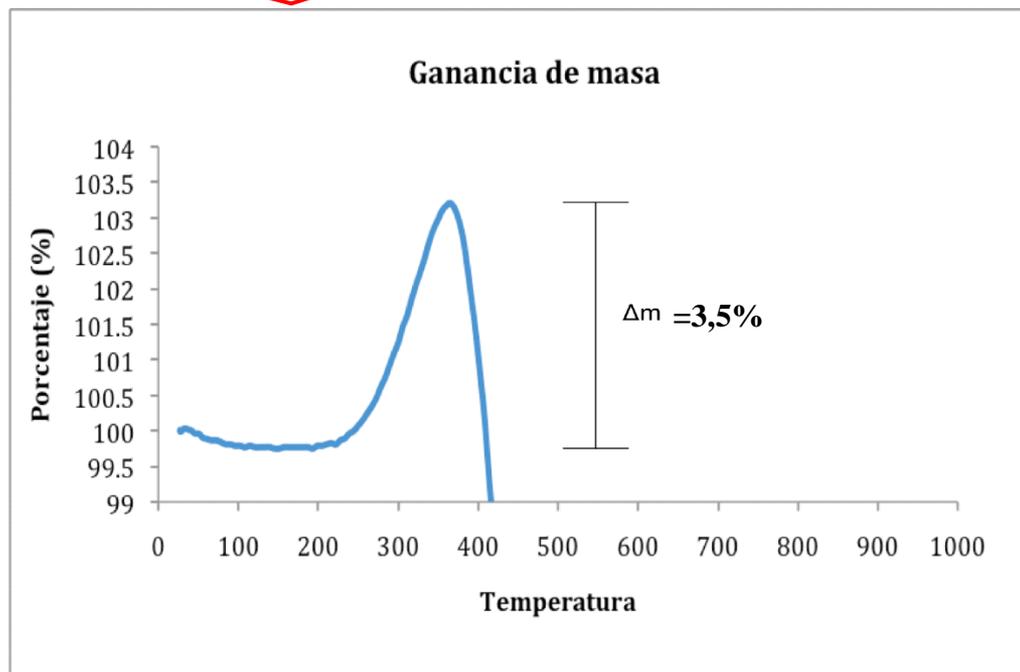
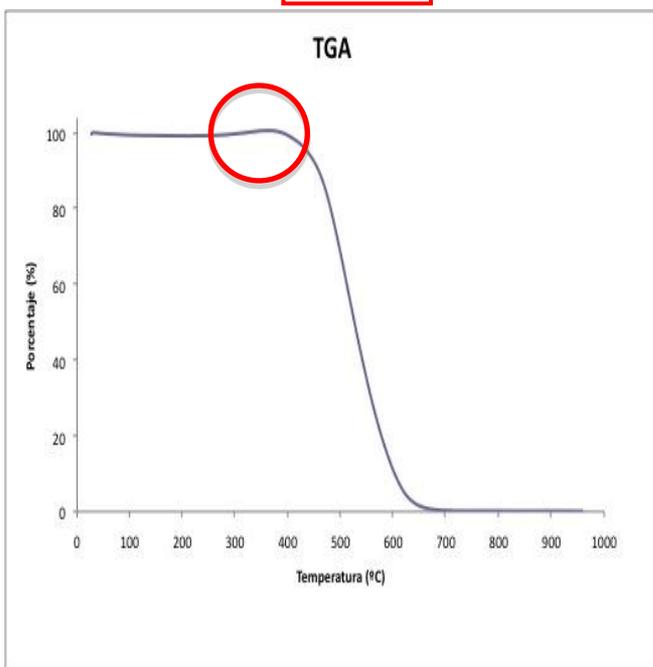
# Reactividad: Comparación de TPO de materiales carbonosos.



Orden estructural

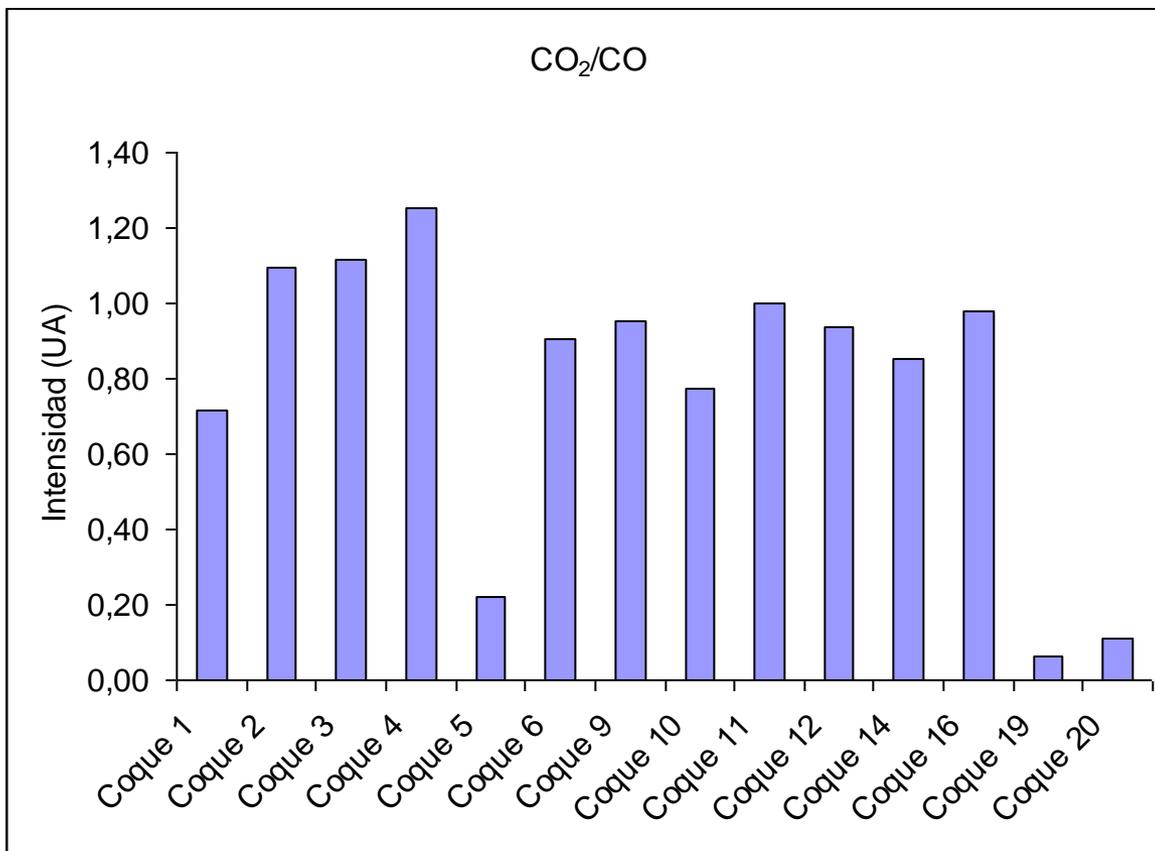


$$C_{\text{oriente}} = C_{\text{activado}} < C_{\text{occidente}} \ll C_{\text{grafito}}$$



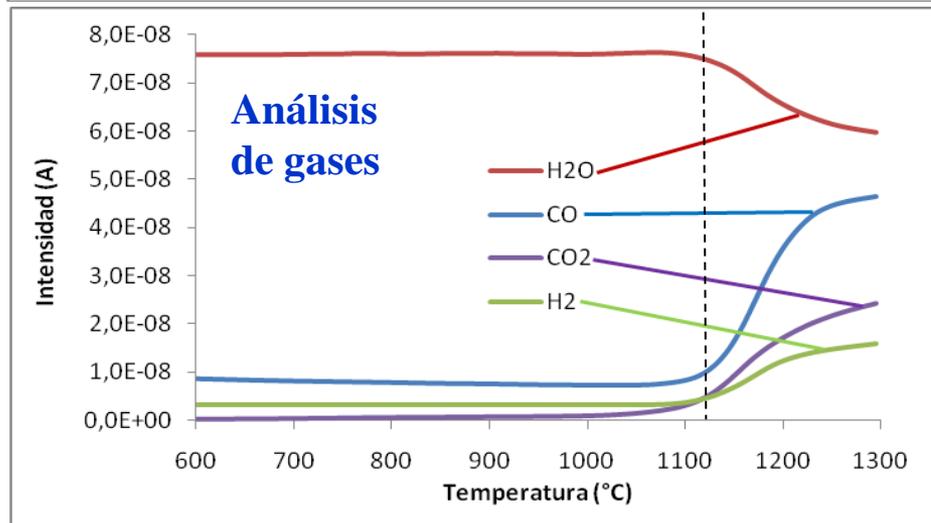
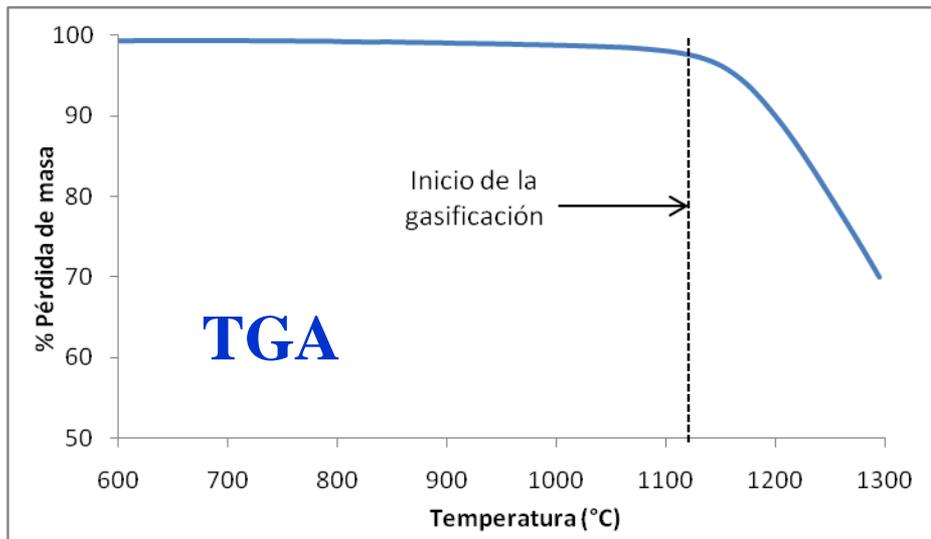
**Se presume la creación de grupos funcionales tipo  $-\text{COOH}$  en la superficie del coque de petróleo**

# Reactividad: Variación de la relación $\text{CO}_2/\text{CO}$ durante la Oxidación de CP de la FPO.

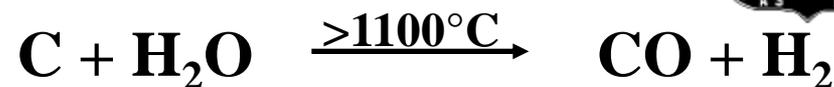


**Interesante variación en la relación de combustión completa/parcial para coques relativamente similares**

# Reactividad: Caso gasificación de grafito con vapor de agua.



**Gasificación**

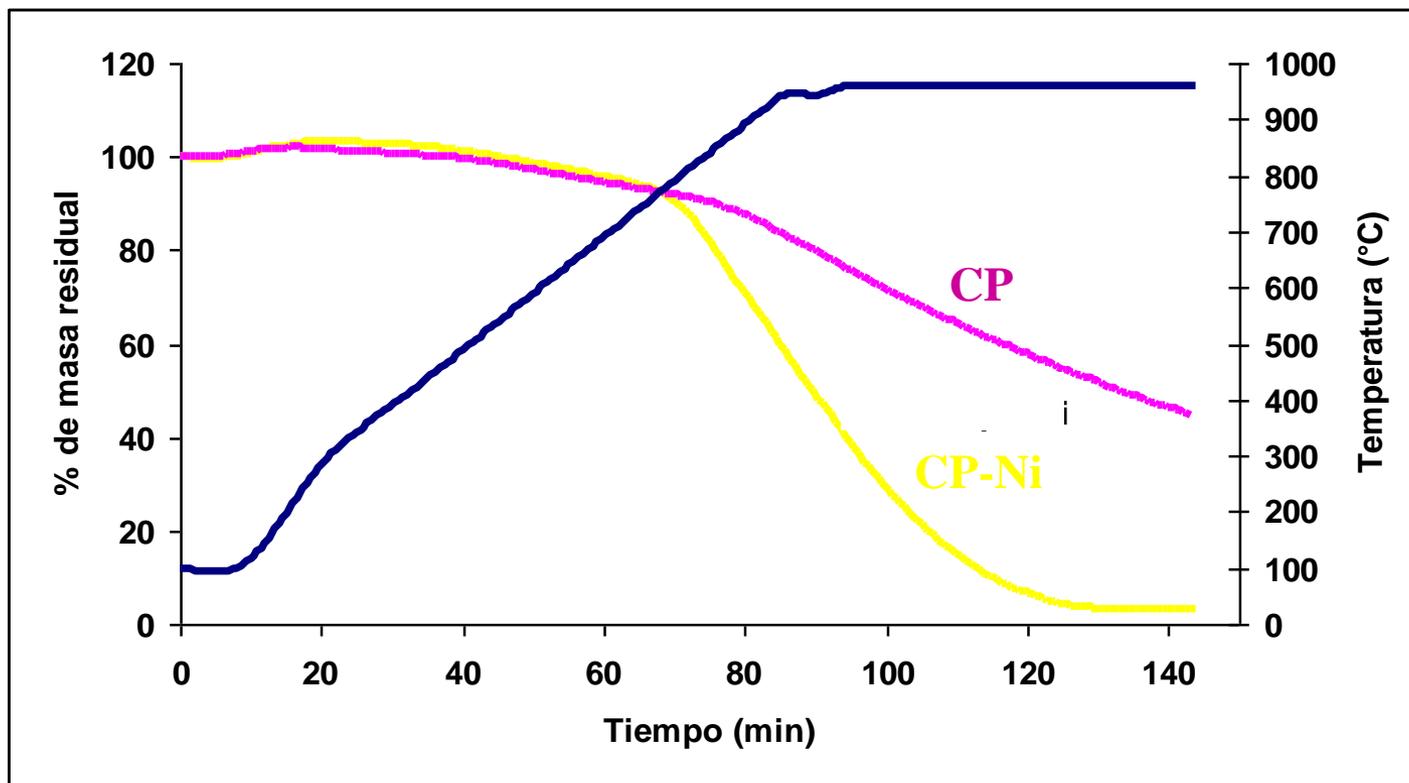


**Desplazamiento de agua**



El grafito es un material muy estable que requiere altas temperaturas para su gasificación.

# Reactividad del coque de petróleo: gasificación catalítica con vapor de agua.



¡La presencia de metales nativos o colocados deliberadamente en el coque de petróleo puede catalizar la reacción de gasificación!

- La mayoría de las descripciones aceptadas para el coque de petróleo ignoran aspectos estructurales complementarios que pueden resultar decisivos para comprender o predecir su actividad.
- La aceptación de la validez de una “molécula promedio” permitiría ajustar balances de masa y predecir actividades en procesos industriales que usen coque de petróleo.
- La “huella del vanadio” en los crudos venezolanos conduce a la producción de fondos de barril enriquecidos en este elemento, y debe aprovecharse con fines metalúrgicos en el perfeccionamiento o creación de tecnologías.
- La composición química de los coques de petróleo de la FPO es estadísticamente muy similar, a pesar de variaciones puntuales del tipo operacional o de alimentación propios de cada mejorador.
- Los estudios de actividad a escala micro permitieron descubrir aspectos interesantes que podrían tener reflejo en mejoras a las tecnologías conocidas y en el desarrollo de nuevos procesos termo-catalíticos de valoración del coque de petróleo.

## Agradecimientos

• A PDVSA Intevep por permitir la difusión de resultados obtenidos dentro del proyecto de Investigación Estratégica “Esquemas Alternativos de Refinamiento y Valorización del Coque de Petróleo”, a cargo de Luis F. D’Elia.

• A los estudiantes:

- Maryurys Navarro
- Edgar Rendón

• A los compañeros de PDVSA Intevep:

- Chynthia Urdaneta
- María Eugenia Valera
- Ismael González
- Omar Ocanto
- Luis Aguilera

• Al Comité Organizador de la “Escuela de Temática de Coque de Petróleo 2014”

Escuela de Temática sobre Coque de Petróleo, UC, Valencia,  
Venezuela, 13-14 Marzo de 2014



Gracias