

## Estimación mediante análisis termogravimétrico de parámetros cinéticos de la gasificación con vapor de agua de coques de petróleo venezolanos aditivados con potasio

Estimation employing thermogravimetric analysis of kinetic parameters for the steam gasification of Venezuelan petroleum cokes additivated with potassium

ALBANY MENESES, OMAR OCANTO \*, MARÍA VALERA, LUIS D'ELIA, JUAN DE JESÚS

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.

[\\*ocantoor@pdvsa.com](mailto:*ocantoor@pdvsa.com)

### RESUMEN

La producción de gas de síntesis a partir de la gasificación, con vapor de agua, de coque de petróleo ha sido estudiada en los últimos años, reportándose que la reacción es catalizada por la presencia de metales como potasio y níquel, entre otros. La determinación de parámetros cinéticos de la gasificación de coque de petróleo venezolano es altamente relevante para la caracterización y el futuro escalamiento de potenciales procesos para la producción de gas de síntesis. La presente contribución muestra aspectos relacionados con la gasificación de coque de petróleo venezolano aditivado con potasio, empleando una termobalanza acoplada a un generador de vapor, y un espectrómetro de masas cuadrupolar como detector de los gases de reacción. Comparado con el coque de petróleo original, los resultados muestran que las especies de potasio disminuyen las temperaturas de reacción en 150 °C, aumentando la velocidad de la reacción y disminuyendo la energía de activación.

**Palabras Claves:** Coque retardado, gas de síntesis, gasificación.

### ABSTRACT

Syngas production, by petroleum coke (petcoke) steam gasification, has been studied in recent years. It is well known that gasification reaction is catalysed by metals like potassium, nickel, and others. Determination of kinetic parameters for venezuelan petroleum coke gasification is interesting to the characterisation and scale-up of potential syngas production processes. This contribution shows some aspects related to the gasification of potassium added venezuelan petcoke, employing a thermobalance coupled with a steam generator, and a quadrupole mass spectrometer for reaction gases detection. Compared with original petcoke, results show that potassium reduces the gasification reaction temperature about 150 °C, increasing the reaction rate and decreasing the activation energy.

**Keywords:** Delayed petroleum coke, gasification, syngas.

### INTRODUCCIÓN

Actualmente, la producción de coque de petróleo retardado en Venezuela se ubica alrededor de 20.000 toneladas por día, y se estima que dicha cantidad se incremente en los próximos años debido al procesamiento de los crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez". El coque de petróleo puede ser utilizado industrialmente como materia prima en la producción de energía y materiales derivados (empleando procesos de gasificación, combustión o calcinación) [1], en consecuencia el desarrollo de procesos eficientes que gasifiquen el coque de petróleo resulta un área relevante.

La reacción de gasificación con vapor de agua de un material carbonoso como coque de petróleo, para la generación de gas de síntesis (mezcla predominantemente de  $H_2$  y  $CO$ ), ocurre aproximadamente a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; lo que implica un alto consumo de energía en forma de calor [2]. Con el objetivo de disminuir los requerimientos energéticos, en la literatura se ha reportado que sales de potasio (K) agregadas a la matriz carbonosa actúan como catalizadores disminuyendo la temperatura a la cual ocurre la reacción de gasificación [2].

La determinación de parámetros cinéticos de la reacción de gasificación de coque de petróleo venezolano en presencia de especies con actividad catalítica es de gran interés, si se visualiza un posible escenario de escalamiento de un proceso de producción de gas de síntesis. Entre muchas de las metodologías empleadas, los análisis termogravimétricos han sido utilizados exitosamente en la estimación de parámetros cinéticos asociados a la gasificación de materiales carbonosos [3]. Se ha reportado que la gasificación de materiales carbonosos se ajusta de manera aceptable a modelos cinéticos como el de núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente (NSRD de sus siglas en inglés) [3].

El presente trabajo reporta por primera vez aspectos cinéticos, obtenidos mediante análisis termogravimétricos, en donde se demuestra que la incorporación de potasio al coque retardado venezolano, favorece considerablemente la reacción de gasificación con vapor de agua.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de coque de petróleo sintético (CS) a partir de residuo de vacío Carabobo (RVC) en un equipo comercial automatizado de determinación residuo de micro carbón (marca Tanaka modelo ACR-M3) bajo condiciones térmicas ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) similares a las utilizadas en la unidad de coquización retardada comercial. El coque sintético preparado de esta manera, se comporta en la reacción de gasificación con vapor de agua de forma idéntica a los coques obtenidos industrialmente en el complejo de mejoradores “José Antonio Anzoátegui” (resultados no mostrados). De la misma forma, otra muestra de coque de petróleo se preparó en el laboratorio mezclando RVC con solución de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), formando una emulsión agua/aceite. La emulsión preparada es introducida en el equipo de micro carbón a las condiciones previamente mencionadas para generar de manera reproducible, muestras de coque de petróleo sintético aditivadas con valores nominales de potasio 1,2 y 2,4 %p, denominadas en el presente trabajo como CS1,2K y CS2,4K respectivamente. El contenido de potasio aditivado fue corroborado por la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Los coques sintéticos obtenidos fueron pulverizados y tamizados, reservando para los estudios, el rango de tamaño de partículas entre  $125$  y  $250\mu\text{m}$ .

Para la evaluación de la gasificación con vapor de las muestras de coque de petróleo, se empleó un sistema de reacción marca Netzsch, constituido por un analizador termogravimétrico o termobalanza (TGA) modelo Júpiter conectado en serie a un analizador de gases tipo cuadrupolo de masas modelo 403 C Aëolos (QMS), conjuntamente con un generador de humedad RHG40000A01. Para todos los ensayos se utilizaron aproximadamente  $10\text{ mg}$  de muestra extendida en un portamuestra de alúmina tipo plato, para así minimizar las limitaciones por efectos difusionales. Cada experiencia en la termobalanza consistió en calentar las muestras de manera programada mientras se hace pasar un flujo de  $50\text{ mL/min}$  de argón con vapor de agua (donde las presiones parciales de argón y vapor de agua

fueron 0,948 atm y 0,079 atm respectivamente), manteniendo una concentración de oxígeno residual menor a 0,10 %, minimizando así la reacción colateral indeseable de combustión [4]. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura seleccionada y luego se mantiene en condiciones isotérmicas durante el ensayo. Los gases registrados con el QMS fueron hidrógeno (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), agua (H<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

La determinación de parámetros cinéticos se realizó evaluando la conversión en función del tiempo a cada temperatura seleccionada, utilizando el modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente (NSRD). La ecuación de conversión para dicho modelo se expresa según la siguiente ecuación:

$$1-(1-X)^{1/3} = kt \quad (1),$$

en donde X=conversión, k=constante de velocidad y t=tiempo.

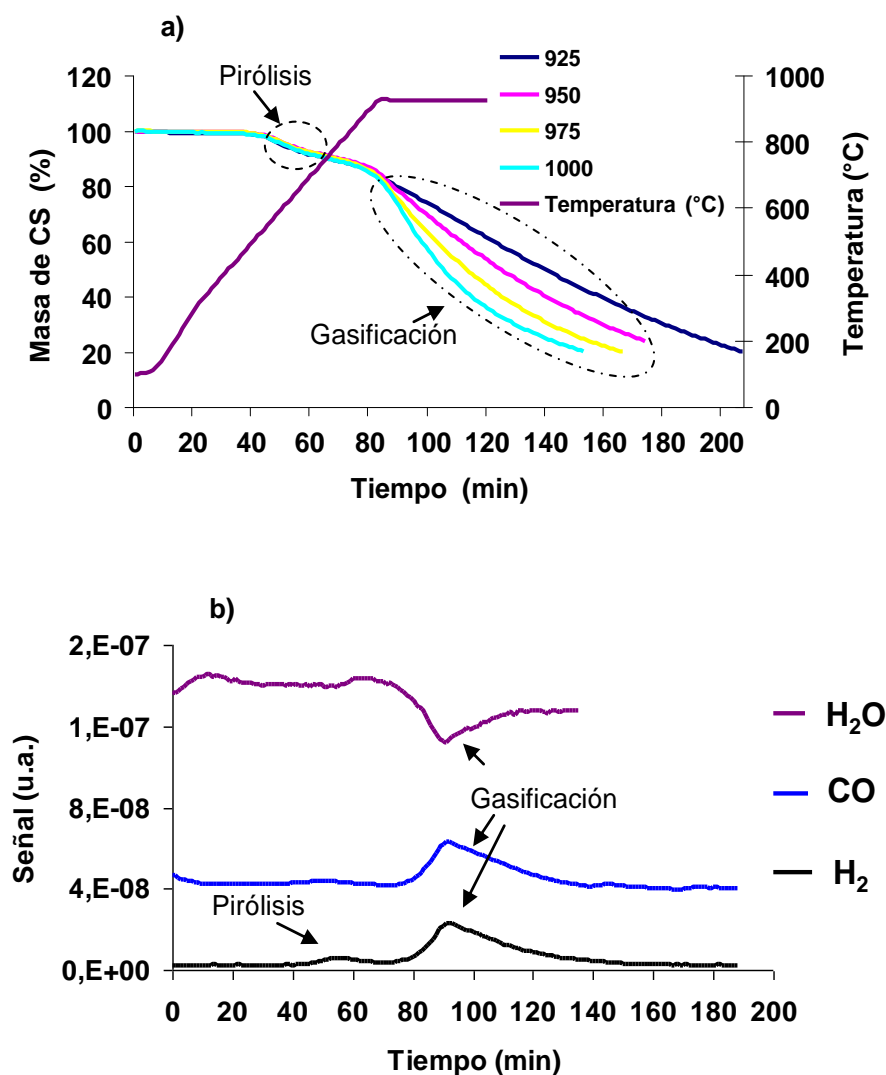
Las constantes de velocidad para cada una de las temperaturas evaluadas, fueron determinadas a partir de un gráfico de  $1-(1-X)^{1/3}$  en función del tiempo, donde el valor de la pendiente de la curva equivale a la constante de velocidad. Utilizando la ecuación de Arrhenius y mediante gráficos del logaritmo neperiano de  $k$  en función de  $1/T$  se determinó la energía de activación ( $E_a$ ), según:

$$\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a/RT \quad (2),$$

en donde  $k$ =constante de velocidad,  $A$ =constante pre-exponencial,  $T$ =temperatura en grados Kelvin y  $R$  la constante de gases ideales.

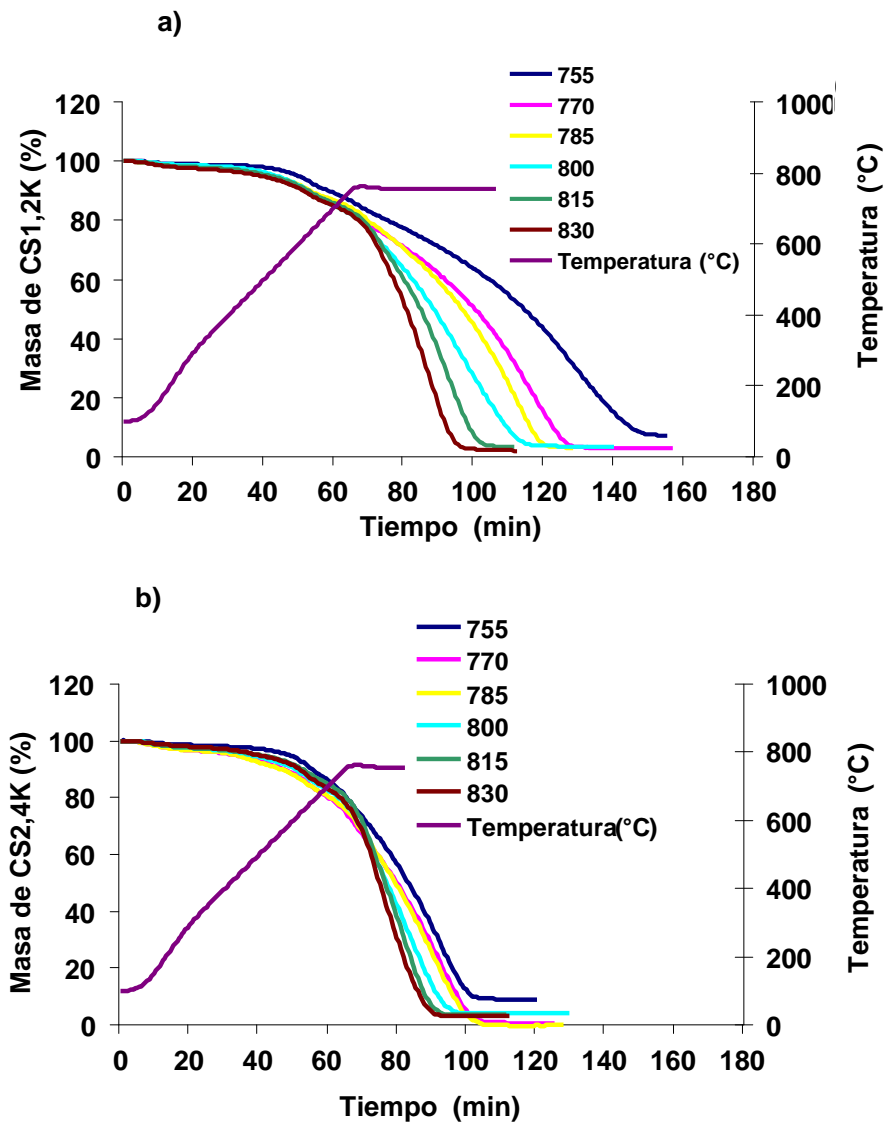
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestran los resultados de pérdida de masa, obtenidos por análisis termogravimétrico, durante la gasificación del coque sintético sin aditivar (CS) a diferentes temperaturas finales, según el programa descrito en la sección de materiales y métodos. En los termogramas se colocó como referencia una curva que muestra la rampa de calentamiento para uno de los ensayos realizados. Los termogramas muestran en general dos procesos reactivos, en primera instancia, alrededor de 50 min y 600 °C, se observa una pequeña pérdida de masa como consecuencia de la reacción de pirólisis del material carbonoso, lo cual es corroborado por la generación de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> registrada por el QMS. Adicionalmente, se observa que en la medida que aumenta la temperatura final de reacción (isotermas 925-1000 °C) aumenta la velocidad de la reacción, asociado a un aumento de la pendiente de la curva de pérdida de masa en función del tiempo (la curva para 1000 °C muestra una mayor inclinación). La segunda pérdida de masa, sobre 925 °C, es producto de la gasificación del material como lo indican los gases generados (H<sub>2</sub> y CO) y el consumo de H<sub>2</sub>O (Figura 1b). Es importante resaltar que el perfil de evolución de gases mostrado corresponde al caso de temperatura de reacción de 1000 °C, el cual representa muy bien el comportamiento observado en el resto de los casos evaluados en el presente estudio.



**Figura 1.** a) Termogramas de la reacción de gasificación de coque de petróleo sintético sin aditivar; y b) Perfil de gases mayoritarios consumido y producidos a 1000 °C.

Para coques de petróleo aditivados con potasio, los resultados de los termogramas de la reacción de gasificación se muestran en la Figura 2. En este caso, cuando el coque de petróleo fue aditivado con 1,2 % de K (Figura 2a) se observó una significativa disminución de la temperatura de reacción en la cual predomina la reacción de gasificación (entre 755 y 830 °C), con respecto al coque sintético sin aditivar (entre 925 y 1000 °C, Figura 1a). Adicionalmente, un incremento en la concentración de potasio aumenta la velocidad de reacción de gasificación (Figura 2b), asociado a un aumento de la pendiente de la curva de pérdida de masa en función del tiempo (comparado con el coque de petróleo original y el que fue aditivado con potasio en 1,2% p). Este comportamiento es inequívocamente debido al efecto catalítico de las especies de potasio presentes.



**Figura 2.** Termogramas de la reacción de gasificación: a) Coque de petróleo aditivado con 1,2 % de K; y b) Coque de petróleo aditivado con 2,4 % de K.

En la Tabla I se muestran los valores obtenidos de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, así como las energías de activación para la reacción de gasificación con vapor de agua para cada una de las muestras estudiadas. Al evaluar los datos de conversión y ajustados el modelo NSRD, se obtuvieron ajustes lineales con valores del factor de correlación de Pearson ( $R^2$ ) mayores que 0,97, lo cual indica una muy buena correlación o ajuste al modelo NSRD.

Los resultados en la Tabla I muestran que la presencia de especies de potasio aumentan la velocidad de reacción, además se observa que para alcanzar velocidades de reacción para la muestra CS, similares a la muestra CS2,4K, se requiere aumentar la temperatura alrededor de 150 °C (por ejemplo, un valor de  $k \approx 0,02$  1/min se alcanza para CS2,4K a 800 °C, mientras el mismo valor de  $k$  se alcanza para CS a 955 °C). Los valores de energía de activación para la reacción disminuyen significativamente en los coques de

petróleo aditivados con potasio, lo que evidencia la actividad catalítica de las especies de potasio.

**Tabla I.** Constantes de velocidad y energías de activación, obtenidas por ajuste al modelo NSRD, para la reacción de gasificación con vapor de agua de coques de petróleo

| Muestra | Temperatura (°C) | k (1/min) | Ea (kJ/mol) |
|---------|------------------|-----------|-------------|
| CS      | 925              | 0,0038    | 508         |
|         | 940              | 0,0077    |             |
|         | 955              | 0,0192    |             |
|         | 970              | 0,0217    |             |
| CS1,2K  | 755              | 0,0042    | 162         |
|         | 770              | 0,0063    |             |
|         | 785              | 0,0088    |             |
|         | 800              | 0,0090    |             |
|         | 815              | 0,0118    |             |
|         | 830              | 0,0174    |             |
| CS2,4K  | 755              | 0,0109    | 133         |
|         | 770              | 0,0140    |             |
|         | 785              | 0,0141    |             |
|         | 800              | 0,0203    |             |
|         | 815              | 0,0259    |             |
|         | 830              | 0,0312    |             |

## CONCLUSIONES

La reacción de gasificación con vapor de agua de coques de petróleos venezolanos fue estudiada en un sistema de microactividad que permitió seguir el proceso mediante las pérdidas de masa en función del tiempo a varias temperaturas, registrando en línea los gases característicos de la reacción. Los resultados mostraron que la presencia de especies de potasio cataliza efectivamente la reacción, logrando aumentar considerablemente la velocidad de gasificación y disminuyendo la temperatura de reacción, con respecto al coque no aditivado con potasio. Mediante el análisis termogravimétrico, la evaluación de la conversión y ajuste de datos al modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño decreciente, se logró determinar los parámetros cinéticos con ajustes lineales confiables. La presencia de potasio aumenta las velocidades de reacción y disminuye la energía de activación de la reacción de gasificación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA Intevep por el permiso concedido para la publicación de la presente contribución.

## REFERENCIAS

1. M.E. Valera, L.F. D'Elia, J.C. De Jesús. *Visión Tecnológica* (Aceptado para su publicación).
2. Y. Wu, J. Wang, S. Wu, S. Huang, J. Gao. *Fuel Proc. Technol.* 92 (2011) 523-530.
3. T. Takarada, Y. Tamai, A. Tomita. *Fuel* 65 (1986) 679-683.
4. J.C. De Jesús, A. Silva, C. Urdaneta, M.E. Valera, L. Aguilera, L.F. D'Elia. *Visión Tecnológica* (Aceptado para su publicación).