

FORMULACIÓN DE DISPERSIONES DE COQUE DE PETRÓLEO EN AGUA COMO ALTERNATIVA PARA COMBUSTIBLE EN PLANTAS TERMOELÉCTRICAS

MARQUEZ Ronald, RENNOLA Leonardo

Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP)

Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (LMSSI)

Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes, 5101. Mérida –Venezuela. Teléfono: (58)274-2402954.

Correo Electrónico: marquezronald@ula.ve

RESUMEN

Las suspensiones de coque en agua se han proyectado como un combustible alternativo en sustitución de productos petroleros. La principal razón para investigar la sustentabilidad de las suspensiones de carbón, coque y otros combustibles sólidos en agua es que estas dispersiones pueden ser almacenadas sin el peligro de que ocurran explosiones por partículas de carbón, además puede ser bombeado por tuberías y quemado como fuelóleo residual. Las suspensiones de coque en agua se obtienen a través de la disminución de tamaño de partícula del combustible sólido y dispersión en la fase acuosa por agitación. En el presente trabajo se muestran los métodos utilizados para la obtención de suspensiones de coque en agua. Se utilizan generalmente una mezcla de dispersantes y un estabilizante. Los dispersantes más utilizados son surfactantes de tipo copolímero con grupos hidrófilicos como sulfonato, carboxilato y polióxido de etileno o polióxido de propileno en una concentración cercana a 1%. El contenido de sólidos puede ser de hasta 65% - 70%, valores mayores pueden generar la sedimentación de la suspensión. El estabilizante más utilizado es la sal de sodio de carboximetilcelulosa. Se ha determinado que las suspensiones de coque en agua pueden ser utilizadas como combustible en plantas eléctricas, plantas de calefacción en hogares y motores diesel. Se muestra que es una alternativa para la utilización del coque producido como subproducto en refinerías venezolanas y su uso para la generación de energía termoeléctrica.

Palabras claves: Suspensiones, coque, surfactantes, energía

INTRODUCCIÓN

El coque de petróleo es un subproducto de la industria de refinación, es un combustible que contiene pocas cenizas y humedad, y es de alto poder calorífico. A temperatura ambiente es sólido y puede disminuirse su tamaño de partícula mediante molinos tradicionales para obtener un combustible en polvo capaz de sustituir al carbón. La producción mundial de coque de petróleo está en constante crecimiento debido al aumento progresivo de la refinación de crudo pesado. Las grandes cantidades de coque que se producen en refinerías, especialmente aquellos con

un alto contenido de azufre se ha convertido en un tema de investigación en la actualidad, particularmente en Venezuela, debido a que las refinerías se encuentran en un proceso de adaptación para el tratamiento de crudo pesado y extrapesado [1,2].

En los años 1960 y años 1970, se comenzaron a estudiar las propiedades del coque, entre ellas, su capacidad de combustión, emisión de agentes contaminantes y aglomeración. Desde mediados de los años 1980, se han diseñado calderas de lecho fluidizado para trabajar con coque de petróleo como

combustible, pero existen problemas que todavía aún no han sido resueltos, como el alto contenido de carbón en las cenizas producidas, la abrasión producida en la caldera y las aglomeraciones de sólidos [3,4].

Considerando su alto poder calorífico, existe la posibilidad de dispersar coque de petróleo en agua o aceites de refinación, para obtener una suspensión que puede ser utilizada como combustible líquido, la cual puede ser bombeada mediante tuberías, y de esta manera resolver el problema del manejo del coque de petróleo [5]. Las suspensiones de coque en agua son una opción para la utilización limpia y eficiente del coque de petróleo, además, éstas son un tipo de combustible líquido cuyas características de flujo son similares a las del fuel oleo, por ello, estas están siendo consideradas como un sustituto del fuel oleo y a su vez para la obtención de combustibles gaseosos por gasificación [1]. Las principales razones para investigar la viabilidad de las suspensiones de partículas de coque en agua (SPCA) como combustible son, que este tipo de suspensiones pueden ser almacenadas fácilmente, sin riesgos de posibles explosiones causadas por la suspensión de partículas de carbón, así mismo, pueden ser bombeadas, transportadas mediante tuberías y distribuidas de una manera ambientalmente segura [6,7].



Figura 1. Suspensión de 65% de coque en agua estabilizada con lignosulfonatos de sodio.

Las SPCA son suspensiones concentradas de partículas de carbón o coque en un medio acuoso, una SPCA para que sea efectiva debe ser similar a otros combustibles líquido en sus propiedades, como lo son: un alto rendimiento en el mantenimiento de la estabilidad durante el almacenamiento, una baja viscosidad aparente que permita el uso de SPCA bajo la forma de sprays para la combustión y una la capacidad de poseer un alto contenido de sólidos suspendidos, esto último con fines económicos. Es necesario que las suspensiones de coque en agua presenten una excelente fluidez y una estabilidad adecuada para su manejo durante la preparación, almacenamiento, transporte y procesos de combustión [8,9].

La formulación de suspensiones de coque en agua es influenciada por el comportamiento fisicoquímico de la superficie del carbón, el cual depende de la naturaleza del mismo, entre las propiedades básicas se encuentran el carbón fijo, contenido de humedad, contenido de cenizas, mojabilidad de la superficie, relación oxígeno/carbono y porosidad. Además de tomar en cuenta el comportamiento de dichas propiedades, suelen realizarse formulaciones utilizando carbones de distintos grados para evaluar el comportamiento del dispersante [5]. Además, la dispersabilidad de los CWS se encuentra afectada por las propiedades físicas y químicas de carbones, como son la distribución de tamaño de partícula, la composición química (viscosidad, humedad, cantidad de ceniza, volatilidad, oxígeno, carbón, grupos funcionales presentes, etc.), características superficiales (viscosidad, mojabilidad, adsorción, potencial zeta, etc.) y la estructura de poro [10]. De todos estos factores, la cantidad de sólidos suspendidos y el tamaño de las partículas de coque, son probablemente los parámetros más sencillos de controlar ya que el mezclado de suspensiones y la reducción del tamaño de partícula son operaciones comunes. Una dispersión de coque con un comportamiento adecuado para el almacenamiento y el transporte, se desea que posea un máximo contenido de sólidos, una alta estabilidad y un comportamiento reológico adecuado. En la tecnología SPCA, uno de los mayores retos es como alcanzar,

dado un valor de viscosidad óptimo, el valor máximo posible en la concentración de coque de petróleo y estabilidad. Por esta razón, se utilizan dispersantes y estabilizantes para producirlas [11]. En la figura 1 se muestra una suspensión de coque en agua, con un 65% de partículas de coque, la cual posee una fluidez adecuada, con una viscosidad de aproximadamente 1000 mPa/s.

OBJETIVOS

En el presente trabajo se presentan los métodos de obtención de dispersiones de coque en agua para su utilización como alternativa para combustible en plantas termoeléctricas. Se describen los métodos a través de los cuales se obtienen suspensiones de coque en agua., el tipo de agente emulsionante y estabilizante, y se relacionan los principios de formulación fisicoquímica de dispersiones de partículas sólidas en agua con los métodos de obtención de suspensiones de coque en agua.

PROCEDIMIENTOS

Las suspensiones de coque en agua se obtienen a través de la disminución de tamaño de partícula del combustible sólido y dispersión en la fase acuosa por agitación. Se utilizan generalmente uno o una mezcla de dispersantes y un estabilizante. Los dispersantes más utilizados son surfactantes de tipo copolímero con grupos hidrófilicos como sulfonato, carboxilato y polióxido de etileno o polióxido de propileno en una concentración cercana a 1%. El contenido de sólidos puede ser de hasta 65% - 70%, valores mayores pueden generar la sedimentación de la suspensión. El estabilizante más utilizado es la sal de sodio de carboximetilcelulosa. Los dispersantes utilizados son:

- Hexametildiamina con 4 colas de 10 PO y 55 EO.
- Copolímeros de bloque (Synperonic PE) con 55 unidades PO y dos colas de 4 – 147 EO por cola.
- Bencenosulfonatos orgánicos.
- Triton X-405 (*p-tert-octylphenoxy-polyethoxyethanol*).

- Polyisoprene sulphonic acid soda (Dynaflow-K).
- Derivados del ácido carboxílico (AC 1320).
- Condensados naftaleno formaldehido sulfonato de sodio.
- Poliestiren sulfonato.
- Ácidos húmicos.
- Dextrina.
- Hidroxietil celulosa.
- Hidroxipropilcelulosa.
- Copolímeros de tipo carboxilato.
- Sodium polyoxyethylene nonylphenyl ether sulfate.
- Lignosulfonato de sodio.

El coque de petróleo es triturado para obtener partículas con un tamaño menor a 3 mm. Luego, el tamaño de partícula es disminuido en un molino de bolas hasta un tamaño promedio de aproximadamente 10 μm . La suspensión de coque en agua es preparada con un 60 a 70% en peso de coque pulverizado. Se agrega el dispersante en la fase acuosa. Luego el coque pulverizado es agregado bajo agitación con un mezclador a 1000 rpm durante 10 minutos, formando la suspensión de partículas de coque en agua.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tipo de surfactante y estabilizante

La viscosidad de las suspensiones de partículas de coque en agua (SPCA) con una alta concentración de coque depende de la naturaleza del dispersante. El dispersante es adsorbido en la superficie de la partícula de carbón o coque, modificando las propiedades de la misma. Varios tipos de dispersantes, tales como condensados naftaleno formaldehido sulfonato de sodio, poliestiren sulfonato de sodio y surfactantes no iónicos, así como lignosulfonatos han sido utilizados como dispersantes de suspensiones de carbón y coque en agua [11].

El licor negro es ampliamente utilizado en la formulación de SPCA, este posee un alto contenido de lignosulfonato de sodio el cual actúa como un dispersante, mientras que la celulosa y las fibras de

hemicelulosas actúan como estabilizantes [12]. Los lignosulfonatos de sodio modificados se han utilizado para producir suspensiones de coque en agua [13].

Contenido de fase interna

Una suspensión de coque en agua con un comportamiento reológico adecuado debe poseer una viscosidad aparente en el orden de los 1000 mPa. Se ha observado que en una suspensión de coque en agua el contenido de sólidos óptimo se encuentra entre 65 y 70%, además, que la viscosidad aparente alcanza su valor mínimo cuando la cadena de polióxido de etileno en surfactantes no iónicos es de 23 [9].

Los efectos de distribución de tamaño de partícula, la composición química y la estructura de poro de coque de petróleo sobre la dispersibilidad de suspensiones de partícula de coque en agua fueron investigados por [2]. Cuatro coques de petróleo fueron estudiados, y ellos mostraron que la capacidad de dispersión es completamente distintas entre sí. La concentración sólida a una viscosidad fija (p. ej. Viscosidad aparente de 1000 mPa) de cuatro SPCA es diferente la una de la otra, siendo el valor más elevado de 70.9 %, y el más bajo del 62.1 %. La viscosidad aparente de las cuatro SPCA aumentó en una relación directamente proporcional con la concentración sólida. Los resultados muestran que el contenido de humedad inherente, área específica superficial, y volumen de poro del coque son factores claves que afectan el tamaño de partícula de las SPCA. La dispersibilidad fue mejorada con un aumento de la distribución de tamaño de partícula y el factor de empaquetamiento de las partículas y con la disminución del contenido de humedad inherente, el área específica y el volumen de poro.

En la Figura 2 se observa que la viscosidad aparente aumenta con el incremento de la concentración de sólidos en la mezcla para los cuatro SPCA. Esto se debe a que con el aumento de la concentración sólida, el contenido de partículas sólido en el sistema de mezcla aumentó y el contenido de agua libre o no ligada que actúa como lubricante disminuyó, causando así una fricción interpartícula cada vez

mayor. Se muestra además la concentración de sólidos a la viscosidad fija de 1000 mN/m.

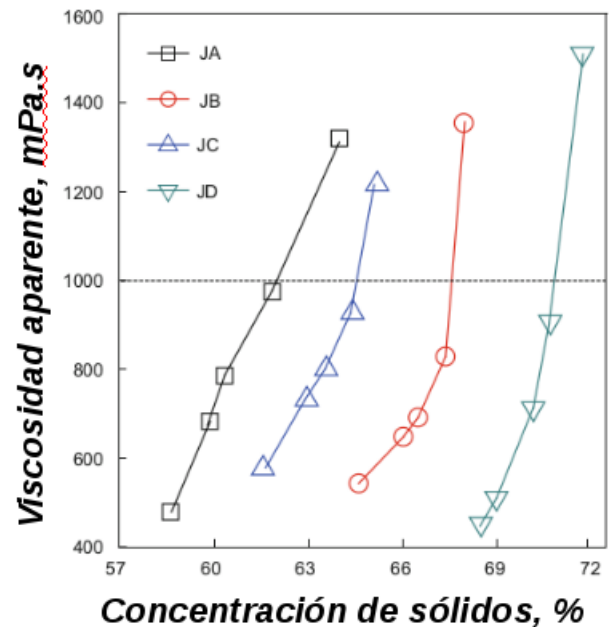


Figura 2. Viscosidad aparente en función de la concentración de sólidos para cuatro tipos de coque en suspensiones de partículas de coque en agua [2].

Tamaño de partículas

La distribución del tamaño de partícula es la característica física más importante de los sólidos, siendo así, uno de los factores claves para preparar una suspensión con una alta concentración de sólidos. El factor de empaquetamiento de las partículas está directamente relacionado con la distribución del tamaño de partícula, mientras más alto sea el factor de empaquetamiento, más alta será la concentración sólida [10]. Por lo tanto, un tamaño de partícula conveniente, que permita al sistema alcanzar el máximo del factor de empaquetamiento es deseado para preparar suspensiones con alto contenido de sólidos [2]. En la figura 3 se muestra la distribución de tamaño de partícula para cuatro dispersiones con diferentes tipos de coque. El coque que presenta un mayor contenido de fase interna para una viscosidad de 1000 mPa/s es el JD, se observa que este es el que

posee una distribución de tamaño de gota más amplia, lo que permite, que las partículas más pequeñas se dispongan en los espacios entre las partículas de mayor tamaño, permitiendo que el contenido de fase interna sea mayor y que pueda existir mayor fluidez en el sistema.

En la figura 4 se observa la relación entre el área superficial específica y el contenido de partículas para suspensiones de coque en agua con una viscosidad de 1000 mPa/s. Existen dos motivos de por qué la dispersabilidad puede ser mejorada con una disminución en el área superficial específica. Uno de ellos es que, la probabilidad de que las moléculas de agua actúen sobre la superficie del coque de petróleo disminuye con la disminución en el área superficial específica, causando una reducción en la capacidad de adsorción de partículas de agua por la partículas de coque de petróleo y un aumento en la cantidad de agua libre o no ligada entre partículas de coque de petróleo. El otro es, que la probabilidad de que aparezcan grupos hidrófilos sobre la superficie del coque de petróleo disminuye con una disminución en el área superficial específica, causando un mejoramiento en las características hidrófobas sobre la superficie del coque de petróleo y una reducción en el contenido de agua ligada en SPCA [2].

Figura 3. Distribución de tamaño de partícula para los cuatro coques de petróleo. Los contenidos de fase interna para una viscosidad de 1000 mPa/s son 62, 64, 67 y 71% para los coques JA, JC, JB y JD respectivamente [2].

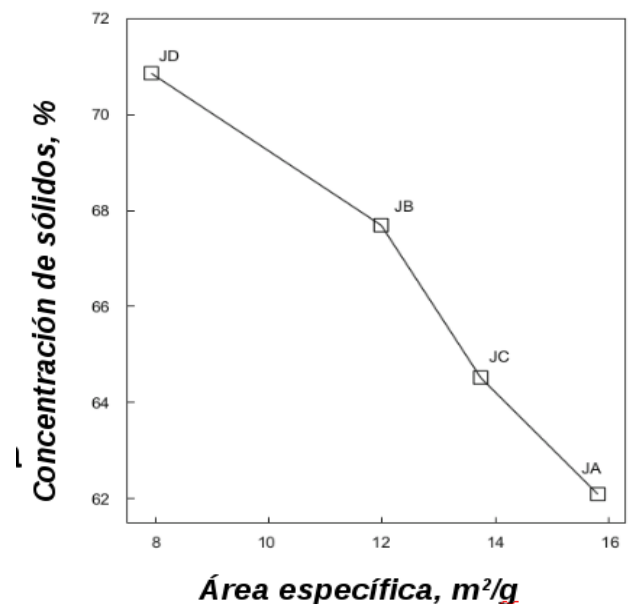
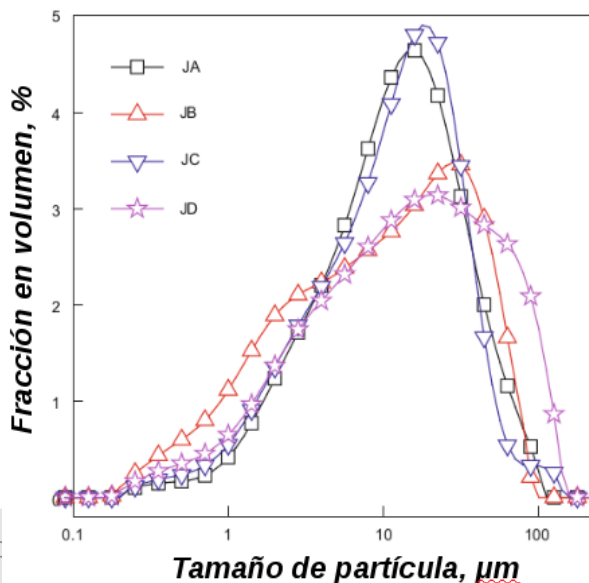


Figura 4. Relación entre el área superficial específica y la concentración de sólidos para suspensiones de coque en agua con una viscosidad de 1000 mPa/s
Tipo de coque



La relación oxígeno/carbono, el contenido de humedad aparente y el contenido de ceniza del coque de petróleo son factores importantes que influyen en la obtención de dispersiones de coque en agua. La concentración de sólidos es inversamente proporcional a la relación oxígeno/carbono, la humedad inherente y el contenido de ceniza del coque de petróleo, siendo el contenido de humedad el factor que tiene una mayor influencia adversa. En la

figura 5 se muestra que al aumentar el contenido de humedad disminuye la concentración de partículas de coque que se pueden dispersar a una viscosidad de 1000 mPa/s.

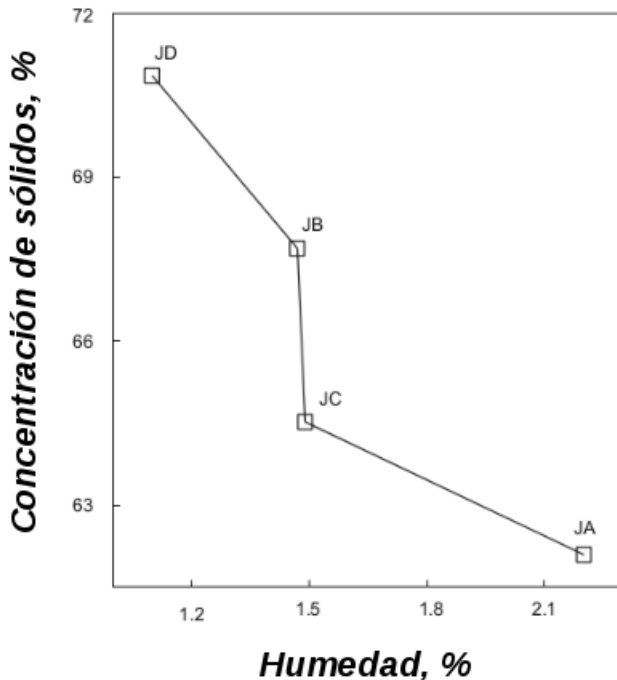


Figura 5. Relación entre el contenido de humedad y la concentración de sólidos para suspensiones de coque en agua con una viscosidad de 1000 mPa/s [2].

Comportamiento reológico de las suspensiones de coque en agua

La viscosidad es una de las propiedades reológicas más importantes del fuel oil. Usualmente los fuel oil altamente viscosos son precalentados para disminuir su viscosidad aparente, lo cual también resulta ser favorable para la atomización y combustión cuando el combustible entra en la cámara de combustión. La aplicación de las propiedades de las suspensiones de partículas de coque en agua esta influenciada

significativamente por su comportamiento reológico, el cual tiende generalmente a ser pseudo-plástico con una viscosidad a bajo cizallamiento lo suficientemente alta para evitar la sedimentación y una baja viscosidad a alto cizallamiento para su fácil aplicación [9].

En la figura 6 se muestra la relación entre la viscosidad aparente y la cantidad de licor negro utilizado en suspensiones de partículas de coque en agua [14]. El licor negro, rico en lignosulfonatos de sodio tiene la función de dispersante de las partículas de coque. Se observa que sin la adición o con la adición por debajo de un 0.6% en peso de licor negro, todas las suspensiones presentan una baja fluidez y sus viscosidades aparentes son elevadas. Suspensiones con un contenido entre 65 y 70% de fase interna y con una viscosidad de 1000 mPa/s pueden ser obtenidas con una dosificación de 5% de licor negro.

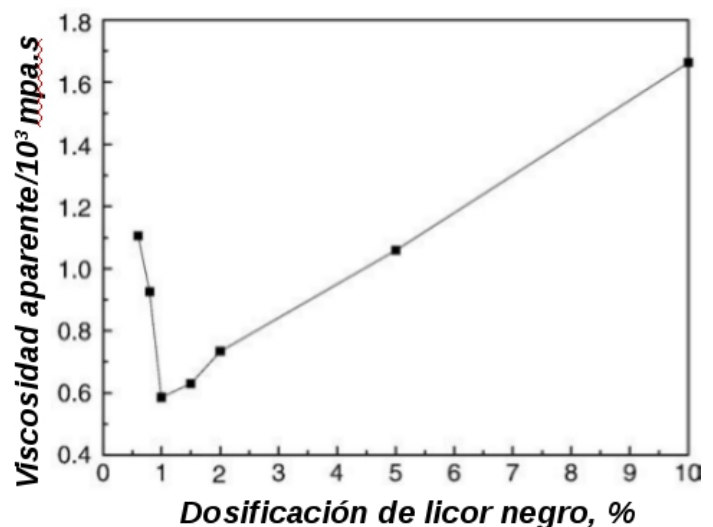


Figura 6. Relación entre la viscosidad aparente de suspensiones de coque en agua y la dosificación de licor negro para un contenido de coque de 65% y una tasa de cizallamiento de 100 s^{-1} [14].

Estudio de la mojabilidad de sistemas coque-agua

La figura 7 muestra los ángulos de contacto de sistemas con distintas dosificaciones de licor negro en una superficie de coque de petróleo. El coque de petróleo presenta un ángulo de contacto mayor a 90° (113.3°) con el agua pura, siendo evidente su carácter hidrófobo. Con el aumento en la dosificación de licor negro hasta de un 1% en peso, el ángulo de contacto disminuye, y permanece constante. A bajas dosificaciones de licor negro, el lignosulfonato de sodio presente en el licor negro como un componente dispersante, no afecta significativamente la naturaleza hidrófoba de la superficie del coque de petróleo, tanto el efecto de repulsión electrostático como el impedimento estérico producido por la adsorción del dispersante no fueron suficientes. Como resultado, las partículas de coque mostraron una tendencia de agregación por la fuerza gravitacional, la interacción hidrófoba y las fuerzas de atracción de Van Der Waals. El aumento de la probabilidad de contacto entre las partículas genera una alta resistencia al movimiento, altos esfuerzos de cedencia y valores elevados de viscosidad aparente.

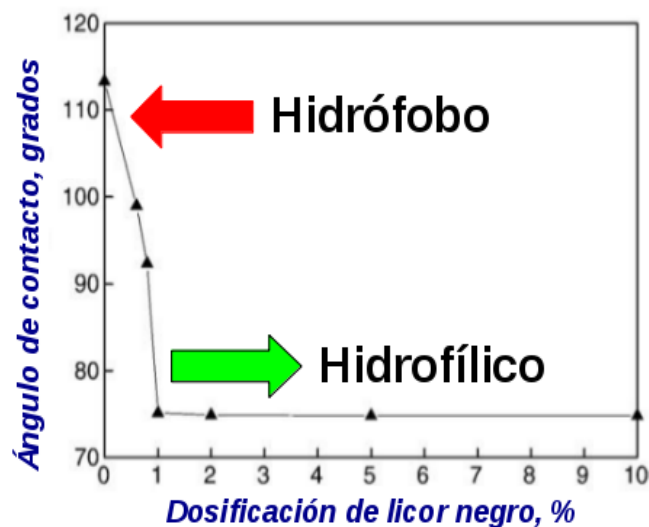


Figura 7. Relación entre la dosificación de licor negro y el ángulo de contacto entre el licor negro y la superficie de coque [14].

La adición excesiva de licor negro genera la formación de múltiples capas sobre la superficie del coque, causando un aumento en el impedimento estérico del mismo. Un gran impedimento estérico reduce el contenido de partículas de coque que se pueden dispersar, ya que el licor negro es soluble en el agua debido a la alta hidratación y tiene la capacidad de retener un número considerable de moléculas de agua sobre la capa del solvente, haciendo que la distancia entre las partículas de coque se hace más pequeña con el aumento en la dosificación de licor negro. De esta forma, las interacciones interpartícula incrementan generando la formación de flóculos y una mayor resistencia al movimiento [14].

CONCLUSIONES

Las suspensiones de partículas de coque en agua son dispersiones que pueden ser utilizadas como combustible en calderas de generación de vapor en plantas termoeléctricas y también en procesos de gasificación para transformar el coque de petróleo en combustibles gaseosos. En la actualidad la producción de coque en Venezuela se encuentra en aumento debido a que la cantidad de crudo pesado y extrapesado que procesan las refinерías es más alta, por lo que la formulación de este tipo de suspensiones es una alternativa para disminuir la gran cantidad de coque almacenado en refinерías y utilizarlo como combustible de alto poder calorífico. Las suspensiones de partículas de coque en agua pueden ser obtenidas utilizando surfactantes del tipo lignosulfonato de sodio o licor negro proveniente de la industria papelera, lo que además permite la utilización de otro subproducto sólido que representa una carga ambiental como lo es el licor negro.

REFERENCIAS

[1] Zhou M S, Yang D J and Qiu X Q. Influence of dispersant on bound water content in coal-water

slurry and its quantitative determination. *Energy Conversion and Management*. 2008. 49(11): 3063-3068.

[2] Fuyan G., Jianzhong L., Chuancheng W. y Kefa C. Effects of the physical and chemical properties of petroleum coke on its slurryability . *Pet.Sci.* 2012 9:251-256.

[3] Iribarne J V, Anthony E J e Iribarne A. A scanning electron microscope study on agglomeration in petroleum coke-fired FBC boilers. *Fuel Processing Technology*. 2003. 82(1): 27-50.

[4] Chen J H y Lu X F. Progress of petroleum coke combusting in circulating fluidized bed boilers *Resources. Conservation and Recycling*. 2007. 49(3): 203-216

[5] Wang Z, Wang H, Guo Q. Effect of ultrasonic treatment on the properties of petroleum coke oil slurry. *Energy Fuel* 2006;20:1959–64.

[6] Tiwari KK, Basu SK, Bit KC, Banerjee S, Mishra KK. High-concentration coal-water slurry from Indian coals using newly developed additives. *Fuel Process Technol.* 2003;85:31–42.

[7] Goudoulas TB, Kastrinakis EG, Nychas SG. Rheological aspects of dense lignite-water suspensions: time dependence, preshear and solids loading effects. *Rheol Acta*. 2003;42:73–85.

[8] Yavuz R, Kucukbayrak S, Williams A. Combustion characteristics of lignite-water slurries. *Fuel*. 1998;77:1229–1235.

[9] Xu, R., Zhuang, W., He, Q., Cai, J., Hu, B., & Shen, J. (2009). Effects of chemical structure on the properties of carboxylate-type copolymer dispersant for coal-water slurry. *AIChE journal*, 55(9), 2461-2467.

[10] Boylu, F., Ateşok, G., & Dincer, H. (2005). The effect of carboxymethyl cellulose (CMC) on the stability of coal-water slurries. *Fuel*, 84(2), 315-319.

[11] Pawlik M. Polymeric dispersants for coal-water slurries. *Colloids Surf A*. 2005;266:82–90.

[12] Yang, D., Qiu, X., Zhou, M., & Lou, H. (2007). Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry. *Energy Conversion and Management*, 48(9), 2433-2438.

[13] Li, H. X., Xu, J. H., Ji, M. J., Zhang, H. W., & Bai, Z. C. (2001). Study on the new process for preparing the additives with black liquor and the slurry ability for coal water slurry. *Coal Technology*, 20(2), 47-49.

[14] Zhan y col. Promoted slurryability of petroleum coke–water slurry by using black liquor as an additive. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1256–1260.