



Desafío No. 3: ¿Cómo obtener derivados de coque de petróleo y usarlos en aplicaciones industriales?

ANTECEDENTES:

En el proceso de producción de combustibles a partir de petróleo se obtienen una serie de subproductos pesados de bajo costo comercial. Uno de estos residuos, el coque de petróleo (petcoke, en inglés), se produce en volúmenes importantes tanto en Colombia (cerca de 900 Kton/año) como en el resto del mundo (alrededor de 170 millones de ton/año) y a menos que se descubran nuevas aplicaciones para este producto cerca del 20% de su producción global no será usada (1). En la actualidad este material principalmente se usa como combustible, particularmente en la industria de cementos (2), en generadoras de energía y en plantas de gasificación para la producción de syngas. El uso del coque del petróleo como combustible ha sido cuestionado por la necesidad de descabornización de los procesos industriales (reducción de emisiones de CO₂). Por lo tanto, se requieren desarrollar alternativas de valorización de este material que se alinien con las estrategias diseñadas para enfrentar la crisis de cambio climático actual.



El coque del petróleo puede ser producido mediante tres procesos: coquización retardada, coquización en lecho fluido, coquización en lecho fluido con gasificación. Sin embargo, el proceso más utilizado es el de coquización retardada. Se denomina coquización retardada porque el craqueo tiene lugar en un tambor o cámara de coque en lugar de en un horno o reactor, retardándose la coquización. Mediante este proceso los hidrocarburos pesados se calientan en un horno a temperaturas de craqueo térmico, para luego ser enviados a la zona de reacción constituida por



Convenio Marco de Colaboración 5220334
Acuerdo de Cooperación N°09 – AC09
UNIRED – Ecopetrol S.A.
“InnovaTe Generando Valor 2022”
Caracterización Desafío No. 3



dos tambores de coque, en donde bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, se dan las reacciones de craqueo, generándose una corriente de productos gasificados y coque de petróleo concentrado. Los hidrocarburos volátiles son enviados a una torre de fraccionamiento para ser separados en gasolina, nafta, gasóleo y productos más ligeros. La composición química del coque de petróleo dependerá directamente de la composición del crudo alimentado al proceso de refinación.

El proceso de coquización se ubica en el grupo de las tecnologías de alta conversión, y se basa en lograr la ruptura térmica empleando largos tiempos de reacción de fracciones pesadas que son introducidas en un recipiente adiabático, asegurando que las reacciones de craqueo se desarrollen en su totalidad. Dependiendo de la temperatura de operación del proceso de coquización, su duración y la calidad de la materia prima, es posible obtener coque del petróleo de diferentes grados. El coque esponja, es el tipo más común y de grado regular, es usado como combustible sólido. El coque tipo aguja es de calidad superior, obtenido de materias primas especiales del petróleo, y se usa en la fabricación de electrodos de grafito de alta calidad para la industria del acero. El coque tipo perdigón se obtiene de corrientes de procesamiento de crudos pesados, siendo de menor calidad y menos deseable que el tipo esponja.

El coque de petróleo es un material sólido, de color negro, rico en carbono (> 80%p), que tiene una estructura con alto contenido de anillos aromáticos condensados y un bajo contenido de compuestos volátiles. Para ilustrar la composición del coque de petróleo, en la tabla 1 se presentan los resultados de caracterización elemental de un lote particular de coque.

Elemento	Valor
C (%p)	90,6
H (%p)	3,8
N (%p)	1,9
S (%p)	3,1
O (%p)	0,4
V (ppm)	1583
Ni (ppm)	668

Contenido de cenizas (%)	0,2
--------------------------	-----



Convenio Marco de Colaboración 5220334
Acuerdo de Cooperación N°09 – AC09
UNIRED – Ecopetrol S.A.
“InnovaTe Generando Valor 2022”
Caracterización Desafío No. 3



El coque de petróleo tiene en principio un enorme potencial para preparar varios materiales basados en carbono, sin embargo al tratarse de un material no poroso y con un alto contenido de impurezas, como compuestos metálicos y azufre, no ha sido posible desarrollar su potencial hasta el momento (3). El azufre en particular es un contaminante problemático que puede estar presente hasta en un 7% en peso y existe tanto en formas orgánicas (tiofeno por ejemplo) como inorgánicas (sales de sulfuro por ejemplo). Algunos estudios han tratado de remover el azufre del coque de petróleo pero las especies de azufre orgánico están integradas a la estructura alifática y aromática del coque lo que las hace difícil de retirar (4). El contenido de azufre hace que en la combustión de coque se generen vapores azufrados que a su vez causan un impacto ambiental negativo, motivo por el cual el uso de coque como combustible (su uso mayoritario en la actualidad) está siendo cuestionado y se prevén regulaciones que restrinjan este uso en el corto plazo.

En la literatura se han propuesto usar el coque de petróleo como materia prima para fabricar productos con usos industriales tales como catalizadores (1; 3), carbón activado (5), puntos cuánticos de carbono (3; 6), capacitores (7), electrodos (8), entre otros.

En este reto de innovación se plantea entonces desarrollar usos masivos de derivados de coque del petróleo, en los que se aprovechen las propiedades estructurales de la materia prima y se prevea una entrada viable al mercado generando valor en las aplicaciones a trabajar y que sean diferentes a las propuestas que se puedan encontrar en la literatura científica sobre el uso de coque a nivel industrial. Dado que se trata de un material abundante, se busca que el volumen de uso propuesto para el material sea representativo al ser comparado con la producción nacional de este material.



Coque de petróleo



Industria química



Nuevos
productos
basados en
carbono



BIBLIOGRAFÍA RELACIONADA:

1. *Petcoke-derived functionalized activated carbon as support in a bifunctional catalyst for tire oil hydroprocessing.* **Hita, I., y otros.** 2016, Fuel Processing Technology, Vol. 144, págs. 239 - 247.
2. *Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties.* **Salvador, S., Commandre, J.M. y Stanmore, B.R.** s.l. : Elsevier, 2003, Fuel, Vol. 82, págs. 715 - 720.
3. **Qing, H.** *Chemical modification of pretroleum coke and applications of deerived materials.* Alberta : s.n., 2021.
4. *Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur pretroleum coke.* **Shan, J., y otros.** 2018, Fuel, Vol. 215, págs. 258 - 265.
5. *Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon.* **Jiang, B., y otros.** 2008, Fuel, Vol. 87, págs. 1844 - 1848.
6. *A simple and green synthesis of carbon quantum dots from coke for white light-emitting devices.* **Feng, X. y Zhang, Y.** 2019, RSC Advances, Vol. 9, págs. 33789 - 33793.
7. *Functionalization of Petroleum Coke Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance.* **Zhang, Y., y otros.** 163, 2016, Nanoscale Research Letters, Vol. 11.
8. *Heteroatom-doped highly porous carbon derived from petroleum coke as efficient cathode catalyst for microbial fuel cells.* **Zhang, P., y otros.** 39, 2015, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, págs. 13530 - 13537.



MOTIVACIÓN DEL DESAFÍO - PROBLEMÁTICA:

Como parte de la estrategia corporativa de Ecopetrol S.A. en los temas de transición energética y crisis climática, el Centro de Innovación y Tecnología ICP está realizando diferentes estudios con el fin de desarrollar tecnologías que faciliten el cumplimiento de los compromisos relacionados con la descarbonización de los procesos. Busca también promover el desarrollo de tecnologías que permitan procesar fracciones pesadas residuales del petróleo de bajo valor hacia una mayor variedad de productos no combustibles. Particularmente, es de gran interés el desarrollo de materiales de carbono con funcionalidades no convencionales y que tengan usos industriales de alto valor agregado y consumo masivo.

VALOR AGREGADO ESPERADO DE LAS PROPUESTAS:

Con el presente desafío de innovación se pretende realizar la maduración acelerada y conjunta de iniciativas hasta un nivel de madurez TRL 4 o superior, relacionadas con la obtención de derivados de coque del petróleo y su evaluación de desempeño en aplicaciones industriales.

Se espera que las propuestas difieran de manera significativa de los planteamientos del estado del arte. Las iniciativas propuestas pueden enfocarse en torno al desarrollo rutas alternativas de transformación del coque del petróleo hacia nuevo productos con alto valor agregado y usos masivos.

Se consideran como deseables en las soluciones propuestas los siguientes aspectos:

- Alto nivel de novedad y diferenciación con respecto a soluciones disponibles en el mercado o en la literatura. Se esperan iniciativas con alto grado de libertad de operación en el campo de aplicación de la eventual tecnología a desarrollar.
- Alto nivel de potencialidad de implementación comercial, determinado por factores tales como:
 - Alto rendimiento en peso hacia los derivados, con respecto a la masa inicial de la coque del petróleo.
 - Bajos costos de producción, que permitan que el costo del producto sea inferior a los productos equivalentes existentes en el mercado (si es el caso).
 - Bajos requerimientos energéticos en el proceso de fabricación.
 - Bajo impacto ambiental negativo del proceso de producción.



Convenio Marco de Colaboración 5220334
Acuerdo de Cooperación N°09 – AC09
UNIRED – Ecopetrol S.A.
“InnovaTe Generando Valor 2022”
Caracterización Desafío No. 3



- Bajo nivel de uso de reactivos costosos, no disponibles nacionalmente o de manejo restringido o peligroso.
- Bajo nivel de producción de subproductos y/o efluentes a tratar o disponer.
- Bajo nivel de uso de equipos sofisticados o de operación compleja.
- Productos con alta estabilidad química y física, baja o ninguna toxicidad.
- Proceso de producción alineado con los principios de química verde.

Es deseable también que la solución propuesta se encuentre al menos en un nivel de madurez tecnológica de TRL3 (Technology Readiness Level); es decir, que se hayan surtido pruebas experimentales de concepto. Sin embargo, el nivel de madurez tecnológico expuesto como deseable, no descalifica propuestas que se encuentren en otros niveles de TRL.

Nota 1: Si así lo requiere, cada proponente inscrito podrá recibir una muestra de máximo 1 kg de coque de petróleo para que sea utilizada exclusivamente en el desarrollo de la idea o prueba de concepto de la solución propuesta. Dependiendo de la solución propuesta se podría suministrar una cantidad mayor de muestra. Se suministrará también información de caracterización fisicoquímica disponible para la materia prima.

OBJETIVOS Y META:

Apoyar la maduración acelerada y conjunta de soluciones relacionadas con la obtención de derivados de una muestra de coque del petróleo seleccionada y suministrada por ECOPETROL S.A., incluyendo su validación en una aplicación industrial en ambiente de laboratorio o relevante, en un plazo no superior a 6 meses haciendo uso de los recursos dados en el concurso.

Con las pruebas de desempeño se deberá obtener información cuantitativa que permita determinar la eficiencia en la aplicación objetivo. La propuesta podrá ser ejecutada con infraestructura del Centro de Innovación y Tecnología ICP.

La ejecución de la propuesta deberá permitir validar el nivel de ajuste de la solución con respecto a los aspectos técnicos deseables mencionados, así como también obtener información que permita estimar el grado de idoneidad en las características claves que deben poseer los derivados de coque para la aplicación seleccionada.



Convenio Marco de Colaboración 5220334
Acuerdo de Cooperación N°09 – AC09
UNIRED – Ecopetrol S.A.
“InnovaTe Generando Valor 2022”
Caracterización Desafío No. 3



ALCANCE Y COBERTURA:

Con el presente desafío de innovación se busca madurar conjuntamente una iniciativa para ser implementada en un ambiente de laboratorio (TRL4) o relevante (TRL5), preferiblemente. El desarrollo de la solución y su prueba o implementación, debe ser alcanzable según el plan de trabajo propuesto, considerando el tiempo y el monto máximo de recursos asignados para el mismo.

El presente desafío de innovación tiene cobertura nacional y se orienta a empresas, instituciones de educación superior con sus grupos y/o centros de investigación, centros de desarrollo tecnológico, centros de desarrollo productivo, y alianzas interinstitucionales.