

Rev. Téc.Ing., Univ. Zulia  
Vol.2, N° 1 y 2, 1979

ESTRATEGIA PARA LA COMBUSTION EFICIENTE DE RESIDUOS DE  
PETROLEO (FUEL-OIL) CON ALTO CONTENIDO DE IMPUREZAS

D. Rodríguez P.  
Postgrado Ingeniería  
Universidad del Zulia  
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

En el campo de los hidrocarburos la participación de los residuos de petróleo (fuel-oil) como fuente de energía térmica resulta ser excepcional. En el contexto mundial es el combustible de mayor uso comercial. En el contexto venezolano, las inmensas reservas de crudo pesado en la faja petrolífera del Orinoco, aseguran para un futuro cercano grandes suministros de residuos con alto contenido de impurezas. Esta situación obliga a que desde ahora se conciben estrategias y se diseñen equipos para su combustión limpia y eficiente.

Los problemas más comunes que se presentan en plantas que usen residuos de petróleo con alto contenido de impurezas, son reconocidos como: corrosión (de alta y baja temperatura) y deposición de sólidos sobre las superficies transmisoras de calor, y la emisión de contaminantes gaseosos ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) y particulados. Las impurezas más indeseables debido a su participación en los problemas anteriores son generalmente reconocidos como: Vanadio, Níquel, Sodio y Azufre.

La combustión fluidizada en lecho de  $CaO$  resulta ser una técnica que presenta grandes ventajas para la combustión de residuos pesados en comparación con métodos convencionales pues combina relati-

vas bajas temperaturas de operación ( $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) con altas retenciones de azufre.

La captación del azufre en el cuerpo de gases in combusti para formar  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{CaS}$  conlleva a una operación no-corrosiva y de bajo impacto ecológico. La otra posibilidad explorada resulta ser la gasificación del residuo en cámaras comercialmente disponibles para luego quemar posteriormente el gas combustible así formado en cámaras convencionales de gas.

#### ABSTRACT

The most common problems associated to the burning of high ash content residual fuel-oil are widely recognized as: Corrosion (Low and high temperature) and deposition of solids on the heat transfer surfaces and the emission of contaminants (gaseous and particulates). Nevertheless, high ash content residual fuel-oil accounts for a major fraction of the commercial thermal energy available.

According to the last statistics in Venezuela, and due to its vast reserves of heavy crudes, residual fuel-oil offer will exceed in the near future that of any other hidrocarbon. This makes in Venezuela a great need in defining a suitable strategy for the efficient use of this remarkable hidrocarbon.

This paper indicates the most common problems encountered when burning high ash content residual fuel-oil and review the existing alternatives. It has been concluded that fluidized combustion in a non-regenerative  $\text{CaO}$  bed (operating either as a combustor or a gasifier) can provide a short term attainable technique for the efficient use of this fuel.

## 1. INTRODUCCION

El producto residual de fondo comunmente llamado Fuel-Oil el cual se obtiene durante la refinación de petróleo crudo , a pesar de que contiene cantidades apreciables de sustancias no-combustibles continúa siendo hoy por hoy la mayor fuente comercial de energía térmica . Las impurezas o partes no-combustibles del Fuel-Oil son cantidades notables de Vanadio, Hierro, Sodio, Níquel, Azufre, Calcio, Cloro y Sílice, los cuales aparecen asociados a complejos orgánicos e inorgánicos.

En el contexto venezolano , el petróleo residual y particularmente aquellos de alto contenido de metales y azufre, continuarán acrecentando su participación en la generación de energía térmica. Las inmensas reservas de crudo con notables cantidades de impurezas en la faja petrolífera del Orinoco en conjunción con el rápido descenso de las reservas de petróleo liviano y gas natural, hacen necesario que desde ya se conozcan y desarrollen técnicas para la combustión eficiente de residuos de alto nivel de impurezas.

Es generalmente reconocido que el Vanadio, Níquel, Sodio y Azufre son las impurezas más indeseables , debido a su responsabilidad en muchos problemas en centrales de potencia.

En este trabajo se presentan los problemas más comunes que surgen durante la combustión de hidrocarburos líquidos con alto contenido de impurezas , proporcionándose algunas soluciones cuyo origen proviene de la combustión controlada . Continuando en esta línea de trabajo, se diseña la estrategia general a seguir para la combustión eficiente de estos hidrocarburos.

## 2. EL PROBLEMA

Todos los combustibles provenientes de la fosilización de restos de seres vivos contienen cantidades apreciables de sustancias

no-combustibles . En el caso de residuos de petróleo o Fuel-Oil, las mayores impurezas están asociadas a compuestos orgánicos complejos provenientes de las formas de vida que dieron origen al petróleo. Otras impurezas son adicionadas inevitablemente durante transporte y refinación.

Los residuos de petróleo , contienen trazas de un considerable número de elementos ; cantidades significativas de Vanadio , Níquel, Hierro, Sodio, Azufre, Calcio, Cloro y Sílice se encuentran generalmente en el producto residual de fondo de refinación del petróleo crudo.

Los problemas asociados más ampliamente conocidos en procesos de combustión que usan residuos de petróleo son: la formación de depósitos y la corrosión (de alta y baja temperatura) de superficies transmisoras de calor y la emisión de contaminantes atmosféricos (gaseosos y particulados). El origen de estos problemas radica tanto en la presencia de impurezas en el residuo como en las características de combustión de la cámara.

### 3. SOLUCION MEDIANTE COMBUSTION CONTROLADA

Las soluciones al problema de corrosión , deposición de sólidos y emisión de contaminantes (particulados ,  $SO_x$  y  $NO_x$ ) se han buscado siguiendo la estrategia:

- a. Mediante el uso de aditivos.
- b. Mediante el control de los parámetros de combustión.

Los aditivos han sido usados desde que se detectaron los problemas de corrosión , y su principal función es la de modificar las propiedades físicas y químicas de los depósitos en formación . Existen cuatro razones poderosas para usar aditivos:

- i. Minimizar la formación catalítica de  $SO_3$  en superficies calientes.
- ii. Evitar la formación de sustancias corrosivas en los depó-

sitos.

- iii. Prevenir la sinterización de los depósitos de alta temperatura.
- iv. Neutralizar los ácidos que normalmente condensan en las superficies relativamente frías.

Controlando la combustión y haciendo uso del modelado físico-matemático se puede reducir notablemente los efectos de emisión de contaminantes y la producción de agentes corrosivos. El control sobre las características de la combustión deben hacerse mediante estricto dominio de:

- a. Calidad de atomización.
- b. Relación Aire/Fuel-Oil y Vapor/Fuel-Oil.
- c. Aerodinámica de la cámara.

### 3.1 COMBUSTION CONTROLADA: COMBUSTION EN DOS ETAPAS

Una solución investigada al problema de corrosión de alta temperatura, es el uso de combustión controlada, la cual involucra un diseño aerodinámico de la cámara de combustión así como un control cuidadoso de las cantidades de aire y de combustible inyectados. La combustión estequiométrica en dos etapas es uno de estos sistemas de combustión controlada y constituye una solución eficaz para el aplanamiento de los perfiles de temperatura y de oxidante en el sistema. Esta técnica se basa en la inyección de todo el combustible en la primera etapa con cantidades subestequiométricas de aire, para luego inyectar el resto del aire en una segunda etapa después de haberse efectuado un enfriamiento intra-etapas. Una reducción de temperaturas pico con una deficiencia de oxígeno en el sistema conduce a evitar la formación de los compuestos fuertemente reactivos  $SO_3$  y  $V_2O_5$ .

#### 3.1.1 EMISION DE PARTICULADOS

Usando fotomicroscopía electrónica de los sólidos recolectados

en la descarga de un sistema de dos etapas para la eficiente combustión de Fuel-Oil, se encontraron tres tipos de partículas [1]:

Grupo A. Cenoesferas - Diámetro en el rango de 5 - 10  $\mu\text{m}$ . Partículas huecas producidas por hinchamiento durante el proceso de devolatilización.

Grupo B. Char. Gotas de combustible carbonizadas. Diámetro en el rango 0.25 - 1.5  $\mu\text{m}$ .

Grupo C. Hollín. Partículas carbonáceas productos de combustión de compuestos originalmente formados por reacciones de Cracking del combustible. Diámetros menores que 0.1  $\mu\text{m}$ .

Los resultados obtenidos en estos sistemas, concernientes a la cantidad de sólidos emitidos, demuestra que hay un descenso en la descarga de sólidos del sistema con un incremento de la razón de equivalencia de la primera etapa. Rodríguez Polanco [2] ha determinado experimentalmente la descarga de sólidos en un sistema de dos etapas y sus resultados en una operación globalmente estequiométrica se presentan gráficamente en la Fig. 1. Se puede observar que un aumento en la razón de vapor atomizante a Fuel-Oil reduce los niveles de emisión de sólidos, y esto es probablemente debido a una reducción en el diámetro inicial de las gotas, es decir, en un aumento en la calidad de atomización.

### 3.1.2 DEPOSICION Y CORROSION DE ALTA TEMPERATURA [2]

La combustión de un spray de Fuel-Oil o petróleo residual se estudió en un sistema que consiste en dos etapas haciendo énfasis especial en la naturaleza de las partículas emitidas. Para un rango amplio de condiciones se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. El uso de vapor como fluido atomizante en la combustión en dos etapas de Fuel-Oil produce una reducción significativa en la emisión de partículas comparado con una operación de etapa sencilla. Esto indica una mejora en las propiedades vaporizantes del spray de

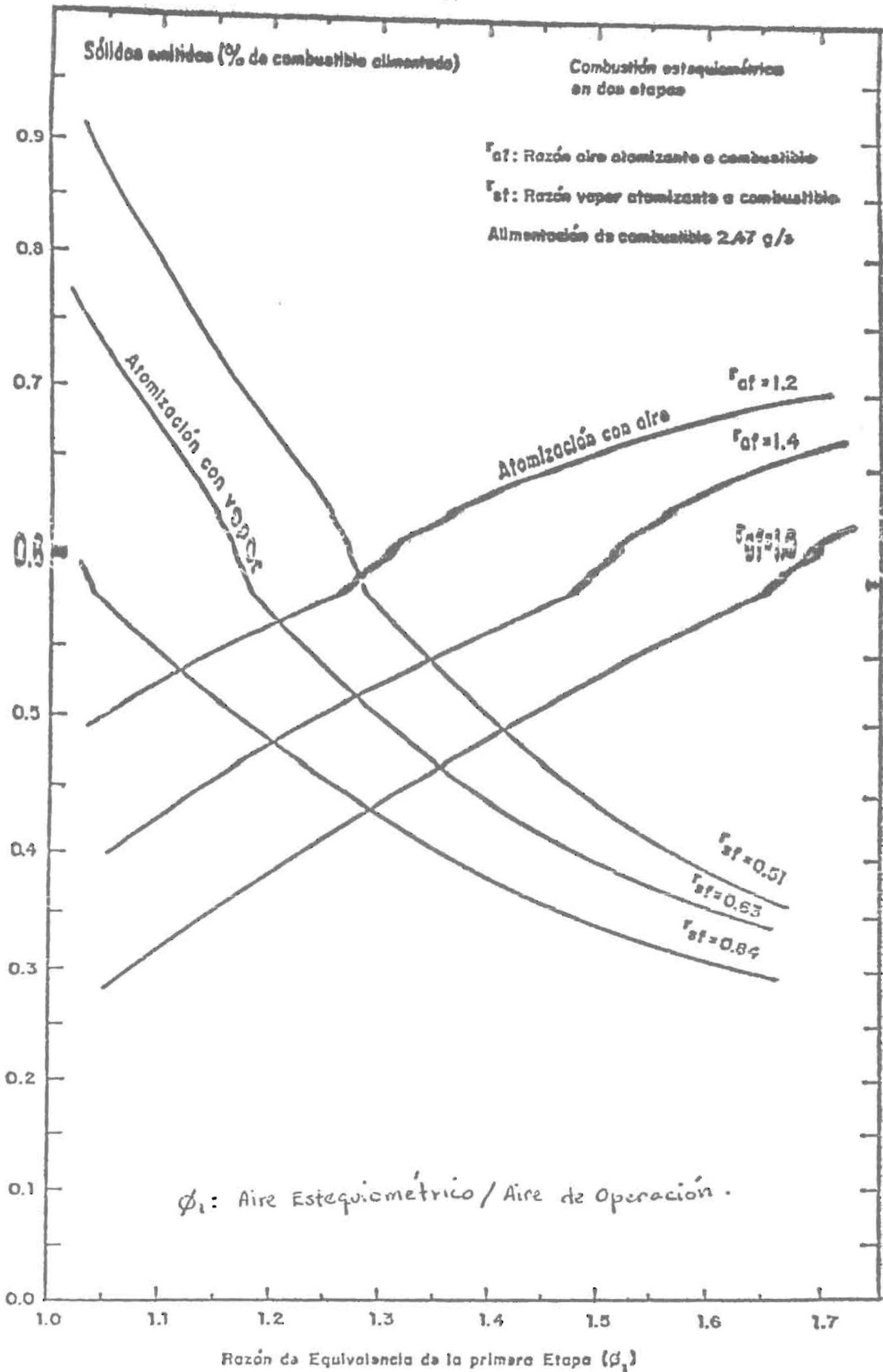


Fig. 1 - Emisión de sólidos por combustión en dos etapas  
Ref. (2)

combustible.

2. La combustión estequiométrica de Fuel-Oil en dos etapas usando aire o vapor como agentes atomizantes no conlleva a la formación de pentóxido de Vanadio ( $V_2O_5$ ). Debido a que no existen en el sistema zonas ricas en oxígeno, el Vanadio proveniente del combustible, primero oxidará a  $V_2O_3$  o  $V_2O_4$ ; y mientras exista Carbono o Hidrógeno en el mismo, estos óxidos no sufrirán una oxidación posterior a  $V_2O_5$ . De esta manera no se forma el agente corrosivo 1:1:5 Vanadil-Vanadato de Sodio ( $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ ).

3. Los principales constituyentes no-carbonáceos de los productos sólidos de la combustión estequiométrica en dos etapas de Fuel-Oil son:

$VO_2$ ,  $V_2O_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NiSO_4$  y  $NiS$ .

4. Se ha demostrado que la combustión en dos etapas constituye una técnica mediante la cual se puede quemar estequiométricamente petróleo residual de alto contenido de metales sin producir agentes depositantes y corrosivos.

### 3.2 COMBUSTION EN LECHO FLUIDIZADO

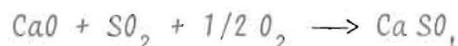
La combustión de carbón o de residuos en lecho fluidizado fue diseñada originalmente con la finalidad de desarrollar un equipo de combustión a presión atmosférica capaz de producir vapor a relativo bajo costo. La operación de las primeras unidades demostró que la combustión en lecho fluidizado procede a temperaturas inferiores que su correspondiente en cámaras convencionales. Es esta propiedad de operar a relativamente baja temperatura (alrededor de  $1000^\circ C$ ) lo que le proporciona ventajas con respecto a otros sistemas; y estas ventajas son:

- i. Reduce las emisiones de  $NO_x$
- ii. Las emisiones de  $SO_2$  pueden ser controladas por adición de piedra caliza o dolomita en el lecho de partículas.

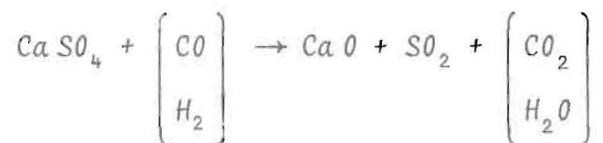
La otra ventaja de la combustión fluidizada, proviene de su arreglo estructural, por los particulados carbonáceos que por alguna razón han escapado a la combustión dentro de la cámara, son reciclados al lecho mediante los ciclones instalados inmediatamente después de la cámara. El reciclado de particulados al lecho aumentará inexorablemente la eficiencia térmica del sistema.

Retenciones de  $SO_2$  algo mayores que 90% se han reportado [3] usando caliza o dolomita como agente de retención. Para obtener tal porcentaje de eliminación de  $SO_2$ , se requerían relaciones de Ca/S en la alimentación del lecho de aproximadamente 2/1 para dolomita y 3/1 para caliza.

En presencia de oxígeno el  $SO_2$  reaccionará con cal para formar sulfato de calcio de acuerdo a la siguiente reacción:

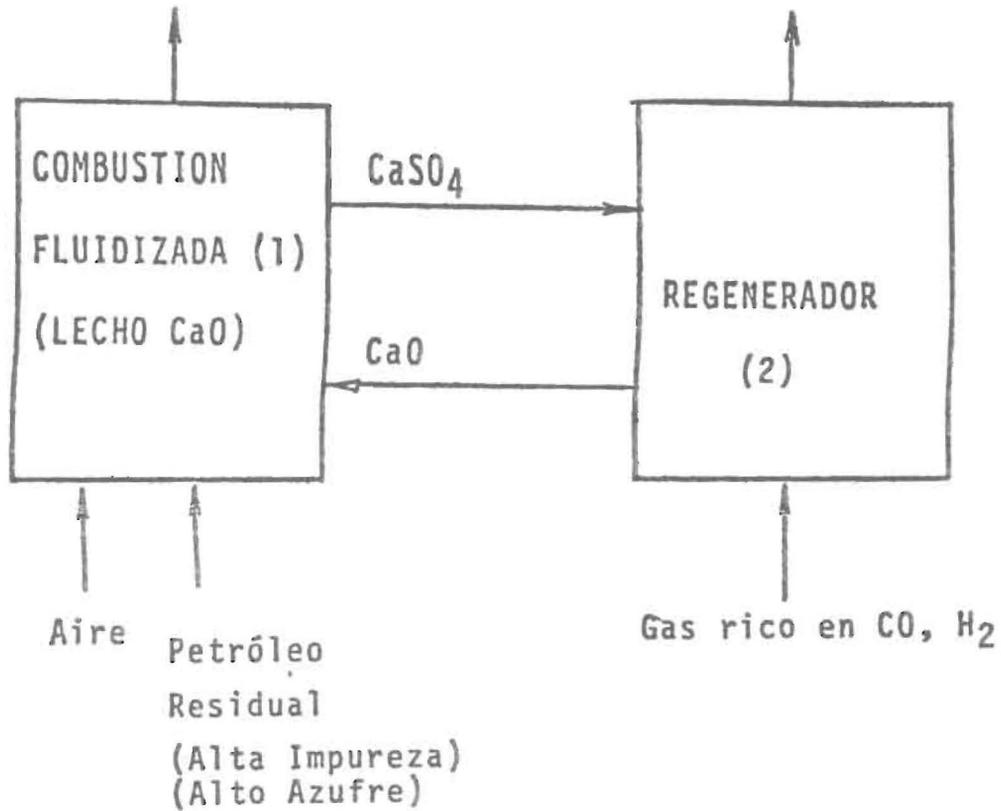


El  $CaSO_4$  así formado podrá ser transformado a  $CaO$ , simplemente haciendo pasar a altas temperaturas (aprox.  $1100^\circ C$ ) un gas reductor rico en  $CO$  e  $H_2$  a través del lecho sulfatado, de acuerdo a la reacción:

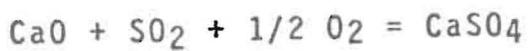


Esta regeneración de la cal se hace en un reactor separado, como se ilustra en la Fig. 2. Este proceso con regeneración de  $CaO$ , luce muy atractivo desde el punto de vista ambiental pues evita los desechos sulfatados ( $CaSO_4$ ) que significaría un proceso basado en el uso de  $CaO$  para retención de azufre. A pesar de esto, el proceso de combustión fluidizada con regeneración de cal no ha podido ser hasta hoy completamente dominado, a tal punto que no ha permitido su uso en escala comercial. Mientras que la combustión fluidizada no-regenerativa que involucra un mayor impacto ecológico está disponible comer-

Productos de Combustión (Bajo  $\text{SO}_2$ )                      Gas rico en  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



1. Reacción de Retención de Azufre en La Cámara de Combustión Fluidizada:



2. Reacciones del Regenerador

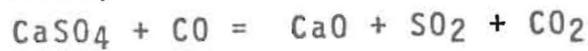
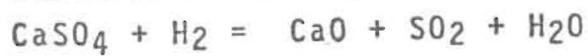
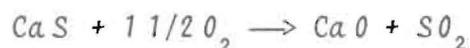


Fig. 2. Combustión en Lecho Fluidizado de  $\text{CaO}$  con Regeneración.

cialmente [4] para la producción de calor. El equipo comercialmente disponible de combustión en lecho fluidizado suministra aire caliente alrededor de  $1000^{\circ} F$ , obtenido de dos intercambiadores de calor, uno inmerso en el lecho fluidizado y otro en la corriente de salida de la cámara.

Una técnica que bien podrá tener uso extensivo en la combustión de residuos de petróleo pesado, resulta ser la técnica de combustión parcial con retención de azufre en lecho fluidizado de  $CaO$ . Algunos resultados [5] demuestran que cuando se quema Fuel-Oil en un lecho fluidizado de  $CaO$  en condiciones sub-estequiométricas a temperaturas alrededor de  $900^{\circ} C$ , una gran porción del azufre del combustible se retiene en el sólido bajo la forma de  $CaS$ . Esta técnica resulta ser muy atractiva pues transforma un combustible líquido con alto contenido de azufre (Fuel-Oil) en otro gaseoso de bajo contenido de azufre. Este proceso además de hacer uso del residuo sulfurado con bajos niveles de emisión de  $SO_2$  presenta la ventaja que el gas combustible producido puede ser quemado en calderas convencionales de gas. Eficiencias de desulfuración o de retención de azufre por encima de 90% se han reportado.

La regeneración del  $CaO$  usado también resulta ser técnicamente factible, simplemente mediante la fluidización con aire del lecho de  $CaS$  a temperaturas alrededor de  $1000^{\circ} C$ .



De tal manera que el gasificador operaría en forma cíclica, primero gasificando y desulfurando simultáneamente, y luego cuando la relación  $CaS/CaO$  alcance un nivel adecuado, simplemente se corta el suministro de combustible y se regenera el  $CaO$  mediante el paso de aire por un período razonable.

#### 4. DISCUSION

En el caso de la disponibilidad energética en Venezuela, la tendencia a mediano y largo plazo será la de hacer uso de los recursos de la faja petrolífera del Orinoco. Esta tendencia nos llevará a enfrentarnos con la situación del uso extensivo de estos recursos. Los residuos provenientes de crudos de la faja serán sin lugar a dudas residuos pesados de alto contenido de azufre y de metales. El estudio y diseño de sistemas capaces de quemar eficientemente este tipo de combustibles, se transforma en una necesidad nacional.

Como ya se ha discutido, una de las características de la combustión de Fuel-Oil con alto contenido de metales y azufre es la capacidad corrosiva y de formación de depósitos. El uso de residuos con un contenido de cenizas alto implica la propensión a la producción de particulados que se puede agravar con la presencia de asfaltenos hasta alcanzar valores de emisión intolerables\*. El contenido de asfaltenos en el Fuel-Oil aumenta marcadamente la emisión de particulados en sistemas convencionales (combustión de sprays). En la Fig. 3 se muestran los niveles de emisión de particulados a diferentes contenidos de asfaltenos en calderas convencionales. Se puede notar que para un contenido mayor de 4% de asfaltenos las emisiones están por encima de reglamentaciones en U.S.A. dadas por la E.P.A.

Para los equipos industriales ya instalados que usen Fuel-Oil como combustible, la situación no es muy halagadora, pues por un lado combaten la emisión de particulados operando con exceso de oxígeno para caer en la situación de promover la formación de depósitos corrosivos. Aparte de esto, operando en condiciones no-corrosivas significa un aumento en la producción de particulados de la planta. El resultado es el dilema de cómo mantener alta eficiencia, bajas emisiones de  $SO_x$  -  $NO_x$  y además mantener los niveles de emisión de particulados a niveles razonables sin incurrir en gastos de capital que no hagan la operación rentable. Otras vías en busca de paliati-

---

\* El nivel de emisión de particulados reglamentado de U.S.A. es de  $0.13 \text{ gr/m}^3$  de gas a STP.

PARTICULADOS  
EMITIDOS  
(% de combustible)

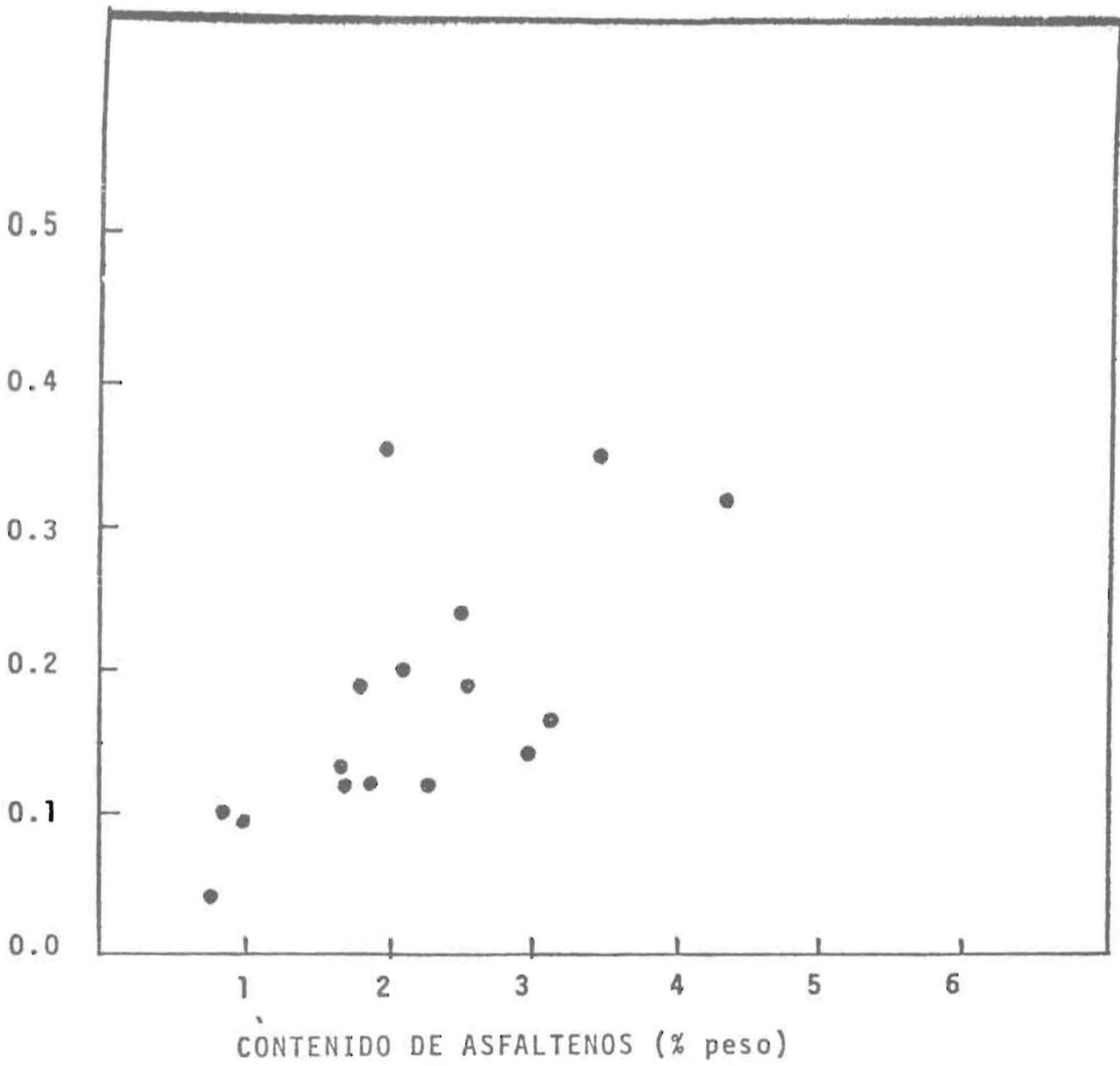


Fig. 3 Influencia del contenido de asfaltenos del combustible en la emisión de particulados en calderas convencionales. ref. (11)

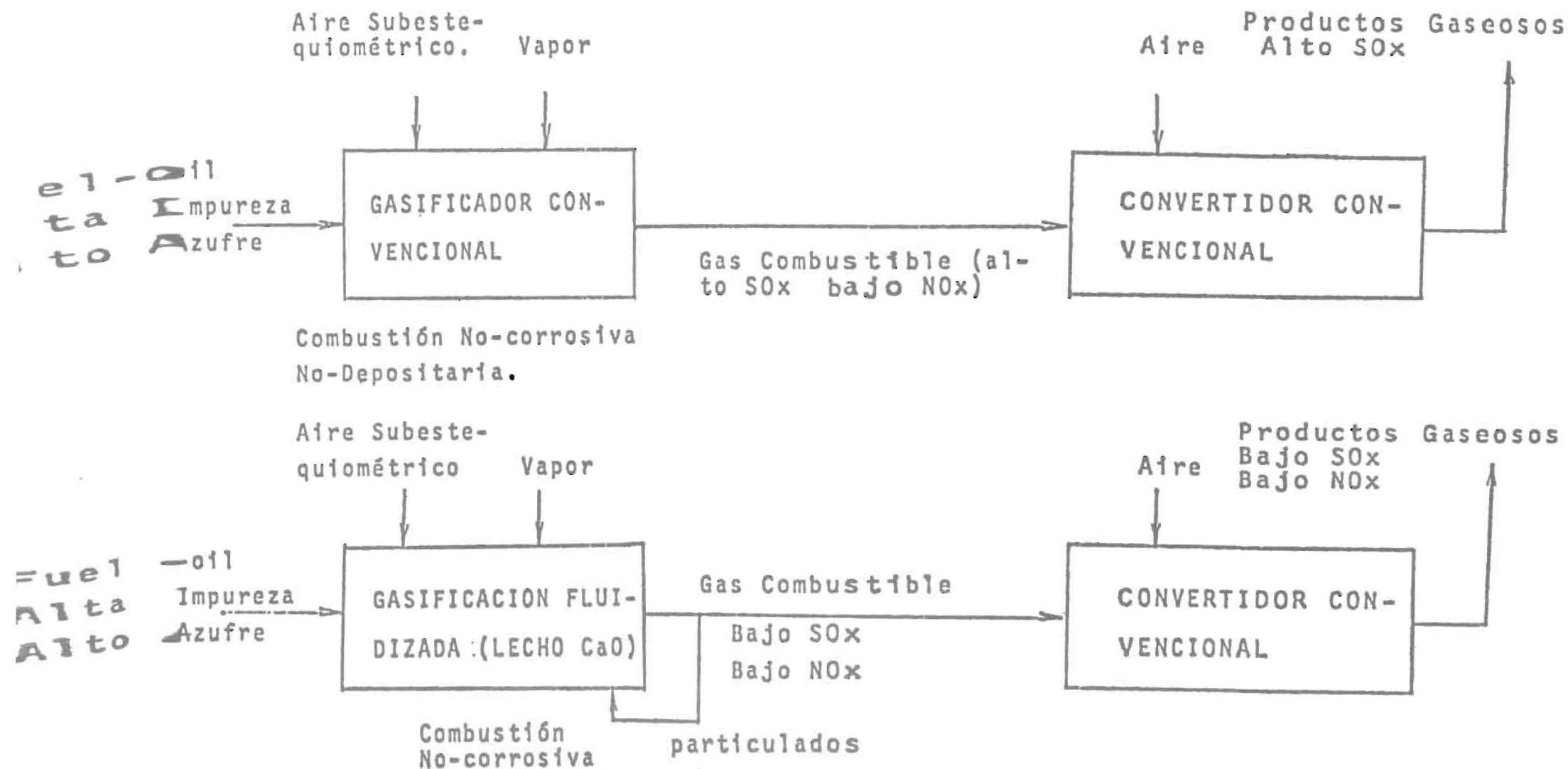


Fig. 4 Diagrama de alternativas para la combustión eficiente de petróleo residual.  
(Alternativa 1 : Solución Gasificador - Convertidor)

vos de esta situación, involucran cambios menores que aumenten la eficiencia de la combustión con una consecuente disminución en particulados. Tales medidas pueden encontrarse en la disminución de la viscosidad del Fuel-Oil, emulsificación con agua del Fuel-Oil, etc. Sin embargo éstas se traducen en mejoría de operación hasta ciertos límites.

De tal manera que si se desea quemar eficientemente petróleo residual pesado y a la vez cumplir con regulaciones ambientales, aparecen dos vías de solución:

1. La solución gasificador-convertidor.

2. La solución combustión fluidizada en lecho de  $CaO$ .

La solución gasificador-convertidor tiene dos variantes, dependiendo de si el gasificador es fluidizado de lecho de  $CaO$  y si es un gasificador convencional del tipo usado por Eisenklam [1,7].

De acuerdo al esquema, el arreglo o proceso a elegir si se desea combustión eficiente no-corrosiva y bajo impacto ecológico sería la combinación gasificador fluidizado-convertidor que daría directamente un producto gaseoso de bajo  $SO_x$ , particulados y  $NO_x$ , y al mismo tiempo alta eficiencia de combustión como consecuencia del reciclaje de particulados al lecho.

La otra proposición considerada sería la de combustión total fluidizada en lecho de  $CaO$ , que también presentaría dos variantes:

- 2a. Combustión Fluidizada en lecho de  $CaO$  sin regeneración.
- 2b. Combustión Fluidizada en lecho de  $CaO$  con regeneración.

La primera propuesta (2a) es ya comercialmente disponible y probada mientras que los investigadores se debaten tratando de llevar la segunda (2b) a un mayor nivel de confianza para su paso definitivo a la producción comercial.

por:

- a. Corrosión.
- b. Formación de Depósitos en las superficies transmisoras de calor.
- c. Emisión de Contaminantes (particulados,  $SO_x$  y  $NO_x$ ).

2. Aquellas industrias ya instaladas que deseen usar Fuel-Oil pesado de alto contenido de metales, azufre y asfaltenos deberán enfrentar el dilema de sacrificar eficiencia térmica, aumentar la propensión a la corrosión para disminuir los niveles de particulados o ganar eficiencia, disminuir corrosión y aumentar los niveles de particulados. También se vislumbran correcciones menores que sin tener efectos trascendentales podrían mejorar sensiblemente este dilema.

3. La situación venezolana de disponibilidades energéticas le augura un futuro cercano donde el Fuel-Oil pesado con alto contenido de metales y azufre deberá ser la principal fuente de energía térmica. Tal situación hace necesario estudiar y desarrollar técnicas para su combustión limpia y eficiente.

4. La combustión fluidizada en lecho de  $CaO$  sin regeneración de Fuel-Oil y la alternativa gasificación fluidizada en lecho de  $CaO$  sin regeneración-convertidor convencional, emergen como las técnicas más apropiadas para lograr el aprovechamiento térmico de petróleo residual con alto contenido de metales y azufre, pues combinan alta eficiencia térmica, operación no-corrosiva con bajo impacto ecológico.

TABLA 1.- CONTENIDO METALICO DE ALGUNOS CRUDOS VENEZOLANOS (8.9)

	MELONES I (LIVIANO)	MELONES II (PESADO)	MORICHAL I (LIVIANO)	MORICHAL II (PESADO)	BOSCAN
VANADIO, ppm	197	342	176	388	1200
NIQUEL, ppm	49	82	57	80	150
TITANIO, ppm	-	-	-	-	50
HIERRO, ppm	3	4	1	4	60
SILICE, ppm	-	-	-	-	70
MAGNESIO, ppm	-	-	-	-	4
ALUMINIO, ppm	-	-	-	-	150
COBRE, ppm	.05	.05	-	0.4	3
CALCIO, ppm	-	-	-	-	10
MOLIBDENO, ppm	-	-	-	-	50
SODIO, ppm	45	754	250	879	-
ZINC, ppm	1	1.3	3.4	42	-
GRAVEDAD °API	20.1	9.9	12.4	9.6	10.1
AZUFRE %Wt	2.10	3.32	2.12	4.13	5.5

TABLA 2  
Contenido de Asfaltenos de Algunos Crudos Venezolanos (10, 12)

Crudo	Gravedad Específica API (82 °F)	% Asfalteno (% Peso)
Lagunillas C.S.V.	10.2	0.12
Lagunillas C.S.V.	10.4	0.15
Lagunillas C.S.V.	11.6	0.30
Mata-Acema	20.4	6.2
Mata-Acema	23.1	9.0
Morichal I (Phillips)	9.7	9.8
Boscán - CVP	10.12	17.2

REFERENCIAS

- [1] ARCHER, J.S., GROUT, P.D. and EISENKLAM, P. : "Multistage Combustion of Residual Fuel Oil". Part II. J. Inst. of Fuel. 43, 451. 1970.
- [2] RODRIGUEZ POLANCO, D. : "Spray Combustion of Residual Fuel-Oil: Particulate and Gaseous Emission in a Two-Stage System". Ph.D. Thesis, University of London, 1975.
- [3] KEAIRNS, D.L. et al : "Sulfur and Particulate Emission Control from Pressurized Fluidised Bed Combustion Systems". Fluidised Combustion Conference. London, Sept. 1975.
- [4] "Coal-Fired System Supplies Clean Heat". Chemical Engineering, p.55. March, 1978.
- [5] MOSS, G. : "The Mechanisms of Sulphur Absorption in Fluidised Beds of Lime". Fluidised Combustion Conference. London, Sept. 1975.
- [6] CUNNINGHAM, A. and JACKSON, P. : "The Reduction of Atmospheric Pollutants during the Burning of Residual Fuel Oil in Large Boilers". J. Inst. of Fuel. 51, 20. 1978.
- [7] ARCHER, J.S. and EISENKLAM, P. : "Multistage Combustion of Residual Fuel Oil". Part I. J. Inst. of Fuel. 43, 397. 1970.
- [8] Philmac Oils Ltd., North Road, Wirral, Scheshire L 65 1AJ. Personal Communications.
- [9] REYES, A. et al. Paper presented at the International Symposium of Metals in Petroleum. Maracaibo, Venezuela. Agosto, 1973.
- [10] FLORES, C. y PRIETO, W. : "Estudios Eléctricos y de Solubilidad de Crudos Asfálticos Relacionados con su Deposición". Tesis para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad del Zulia. Septiembre, 1974.

- [11] MUNRO, A.J. et al : *"The Conservative Use of Liquid Fuel"* . J. Inst. of Fuel. 51, 10. 1978.
- [12] LICHAA, P. and HERRERA, L. : *"Electrical and Other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition Problem in Venezuela Crudes"* . International Symposium of Oil-field Chemistry. Dallas, Texas. Jan. 1975.