

ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO DE LOS PRETRATAMIENTOS APLICADOS A LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA PRODUCCIÓN DE NEGRO DE CARBONO

(PRETREATMENT OF THE RAW MATERIALS EMPLOYED IN THE
PRODUCTION OF CARBON BLACK: LITERATURE SURVEY)

Autora: R. Agüero

Tutores: M^a F. San Román, J.L. Fernández

TRABAJO FIN DE MASTER

Índice

Resumen.....	1
1. Planteamiento.....	3
2. Desarrollo de actividad.....	4
3. Análisis de resultados de las actividades desarrolladas.....	5
4. Conclusiones.....	15
5. Fuentes de Información.....	17

Resumen ejecutivo

El negro de carbono es una sustancia granular producida por la combustión incompleta de hidrocarburos gaseosos o líquidos en condiciones controladas. Alrededor del 90% del negro de carbono producido en el mundo se utiliza en plásticos, neumáticos, cinturones o mangueras. El 10% restante se emplea como pigmento, estabilizador de UV y conductor o en tintas y pinturas. El principal proceso de producción es conocido como horno de aceite donde se atomiza la alimentación formada por mezclas de aceite de antraceno y aceites pesados del petróleo. Estas materias primas presentan diferentes impurezas como asfaltenos, compuestos de azufre o cenizas que pueden causar depósitos de coque, problemas medioambientales, un descenso del rendimiento del proceso o corrosión de los equipos. En este sentido, este Trabajo Fin de Máster (TFM) lleva a cabo una revisión bibliográfica de los principales tratamientos empleados para la eliminación de las impurezas de estos aceites y la mejora de la calidad de los mismos. Para llevar a cabo este estudio se han consultado las bases de datos proporcionadas por la biblioteca online de la Universidad de Cantabria Science, Scopus, Espacenet y Web of Science. Entre los resultados obtenidos destacan el empleo de hidrociclones o tanques de sedimentación para la eliminación de los sólidos y metales, la aplicación a nivel de laboratorio de nuevas tecnologías como la extracción con líquidos iónicos para eliminar los compuestos de azufre y el uso de solventes para mejorar la calidad de los aceites.

Palabras clave

Negro de carbono, aceite de antraceno, aceite pesado de FCC, pretratamiento.

Executive summary

Carbon black is a granular and powder substance which is produced by incomplete combustion of gaseous and liquid hydrocarbons under controlled conditions. About 90% of carbon black in the world is used in rubber applications as tires, belts, hoses and other rubber goods. The remaining 10% is used like pigment, UV stabilizer and conductive or agent in a variety of specialty plastic, inks and point applications. The main production process is the incomplete combustion of mixtures of anthracene oil and heavy petroleum oil. These raw materials have several impurities such as asphaltenes, sulfur compounds or ash that cause 'grit', coke deposits, environmental problems, device corrosion and decrease the process yield. For this reason, it has been realized a review of different treatments to remove these impurities and improve the oil quality, consulting some databases such as Science, Scopue, Espacente and Web Of Knowledge provided by University of Cantabria. The main results show the use of a hydrocyclone or a slurry settle to remove solids and metals, the application of ionic liquids for the desulfurization process and the use of solvents to improve the oil quality.

1. Planteamiento

El negro de carbono es una sustancia granular producida por la combustión incompleta de aceites pesados cuya principal aplicación es la producción de neumáticos [1]. Su principal método de producción es el conocido como 'horno de aceite' (furnace oil) y consiste en el precalentamiento de la alimentación y la inyección de ésta de forma continua en la zona de combustión donde parte del aceite es atomizado bajo condiciones controladas. La reacción se para mediante la adición de agua a una determinada distancia de la zona de combustión y se forma el negro de carbono junto con una corriente de gas denominada 'off-gas' [2].

Las materias primas para la producción de negro de carbono deben tener un elevado ratio C/H y un alto contenido en carbono por lo que pueden ser hidrocarburos gaseosos, líquidos o sólidos. Sin embargo, los más adecuados para el proceso son aquellos que se encuentran en estado líquido, generalmente aceite de antraceno o aceites pesados obtenidos en el proceso de craqueo catalítico. Esto es debido a que los hidrocarburos gaseosos tienen baja densidad y la concentración de carbono por unidad de volumen es muy pequeña mientras que los hidrocarburos sólidos presentan una conversión a fase gaseosa muy lenta [3]. Estas materias primas contienen impurezas como:

- *Asfaltenos*: son los compuestos más pesados y complejos del crudo. No se clasifican por su estructura química sino por su solubilidad debido a que son solubles en solventes aromáticos como el tolueno pero insolubles en alcanos. Muchas propiedades fisicoquímicas del crudo se ven afectadas por la presencia de estos compuestos como la viscosidad, el flujo o el índice de refracción. En el caso particular del negro de carbono, son causante de la formación de polvo o grava (grit), reducen la eficiencia del proceso y bloquean los inyectores de aceite.
- *Sólidos y metales*: los sólidos están formados principalmente por restos de catalizador procedentes del proceso de craqueo catalítico (FCC) que generan depósitos de coque en el reactor y dan lugar a la aparición de escorias. En cuanto a los metales destacan el hierro, bario y calcio que limitan la flexibilidad de los productos y debilitan la estructura interna del negro de carbono.
- *Compuestos de azufre*: forman parte de la composición del crudo y varían en función de la procedencia de éste. Generan una disminución del rendimiento del proceso, corroen los equipos y causan problemas medioambientales debido a las emisiones de SO_x.

En relación con la selección de las materias primas más óptimas, Andreeva et al. (1968)[4] estudiaron la posibilidad de obtener negro de carbono a partir de productos de destilación del carbón como residuos de la destilación de la hulla o mezclas de extractantes de la producción de gasoil a partir de petróleos de bajo contenido en

azufre. Tsekhanovich et al. (1973) [5] determinaron que el índice BMCI (Bureau Of Mines Correlation Index) era una característica decisiva para conocer la calidad de la alimentación. Dicho índice es una medida de aromaticidad para clasificar los diferentes crudos que se determina en función del punto de burbuja y la gravedad específica o de la densidad API. Incrementando su valor se conseguía una mejora del rendimiento y de la calidad del producto. Berkebile (1970)[6] estudió derivados de la destilación del carbón a baja temperatura para producir negro de carbono debido a su elevado contenido en compuestos aromáticos. Para ello, era necesario llevar a cabo tratamientos de purificación para eliminar el oxígeno, nitrógeno y azufre de las materias primas consiguiéndose así una mejora en el rendimiento. Los resultados obtenidos en la planta piloto fueron competitivos y proporcionaron valores comparables a los obtenidos por los aceites derivados del petróleo.

Otros autores como Pavlovich (1997) [7] experimentaron con diferentes materias primas para producir negro de carbono como destilados de la brea, residuos procesados de naftaleno, aceites fenólicos, naftas, carbón, breas o mezclas con fracciones de antraceno. Los destilados pesados de la brea mostraron grandes resultados consiguiéndose producir negro de carbono con las especificaciones requeridas.

En relación con el planteamiento realizado en este apartado y teniendo en cuenta la importancia asociada a la correcta selección de las materias primas para la producción de negro de carbono, el objetivo de este TFM consiste en realizar una revisión bibliográfica para encontrar los tratamientos más adecuados para los aceites de la planta consiguiendo disminuir su contenido en impurezas y mejorando su calidad.

2. Desarrollo de actividades

El objetivo global descrito anteriormente se ha desarrollado a través de la realización de las tres actividades que se describen a continuación:

- Actividad 1. Determinación de las principales materias primas para la producción de negro de carbono mediante la búsqueda de información bibliográfica. En la metodología de trabajo se emplearon tres bases de datos:
 - Science: Base de datos de libros electrónicos a texto completo accesibles en línea por Internet, en formato web. Los títulos corresponden a varias series editadas en inglés editadas en 2009, 2010 y 2011 por prestigiosas editoriales como Academic Press, Butterworth Heinemann, El Sevier, Gulf Professional, Newnes, Pergamon, William Andrew.
 - Scopus: Base de datos bibliográfica de literatura científica, multidisciplinar e internacional, con análisis de citas desde 1996. Contiene unos 50 millones de referencias de documentos publicados, en algunos casos, desde el siglo XIX, en 21.000 revistas científicas que cubren todas las áreas del conocimiento.

- Web Of Science: Plataforma de acceso a bases de datos de información científica muy relevantes para la difusión y evaluación de la investigación: *Web of Science Core Collection, Medline, Journal Citation Reports, Essential Science Indicators*, etc. Además de una completa información bibliográfica facilita análisis, informes y mapas sobre citas de los artículos, autores y grupos de referencias.

Las palabras clave utilizadas para tal búsqueda bibliográfica relacionadas con las materias primas de la producción de negro de carbono fueron: *Anthracene oil, coal-tar pitch, slurryoil, decant oil, carbon black production, carbon black feedstock y carbon black oil*.

Se consultó también el libro clave en el desarrollo del proceso titulado Carbon Black: Science and Technology [1].

- Actividad 2: Adquisición de un equipo de medición de densidad adecuado para las condiciones de las materias primas de la planta. La principal función de dicho equipo es la medida de la cantidad de agua que presenten las muestras lo que determina la calidad del producto analizado. Se contactó con diversas empresas proveedoras de densímetros como Gisibérica, Net-Interlab y VidraFoc para obtener información acerca de las condiciones de trabajo de los equipos y sus características y se consultaron diversos manuales.
- Actividad 3: Búsqueda bibliográfica de los principales tratamientos para la eliminación de las impurezas de la alimentación. En la metodología de trabajo se emplearon tres bases de datos:
 - Science (descrita previamente).
 - Scopus (descrita previamente).
 - Espacenet: Base de datos de la Oficina Europea de Patentes que proporciona acceso gratuito a más de 80 millones de documentos de patente publicados desde 1836, en más de 90 países. Desde Espacenet es posible el acceso a bases de datos nacionales e internacionales (WIPO, EPO, Latipat), con diferente alcance y cobertura, así como al European Register, con información sobre la situación legal de las patentes europeas.

Las palabras clave utilizadas en dicha búsqueda fueron relacionadas con los tratamientos de aceites para la eliminación de impurezas y mejora de su calidad fueron: *desulfurization of heavy petroleum oils, clarification of heavy petroleum oils, anthracene oil impurities, deasphalting oils, clarification of slurry oils, fines removal of oil, asphaltenes removal from crude oil and heavy aromatic hydrocarbons for carbon black production*.

3. Análisis de resultados de las actividades desarrolladas

A continuación se describen de forma detallada los resultados obtenidos en cada una de las actividades desarrolladas en el TFM:

- **Actividad 1:** Determinación mediante el análisis bibliográfico de las materias primas adecuadas para la producción de negro de carbono así como sus principales impurezas.

Consultando las bases de datos previamente mencionadas (Science, Scopus y Web Of Science) se han obtenido un total de 47 referencias que tratan la problemática de las materias primas de negro de carbono. En la Figura 1 se muestra el porcentaje de referencias encontradas para cada una de las revistas utilizadas:

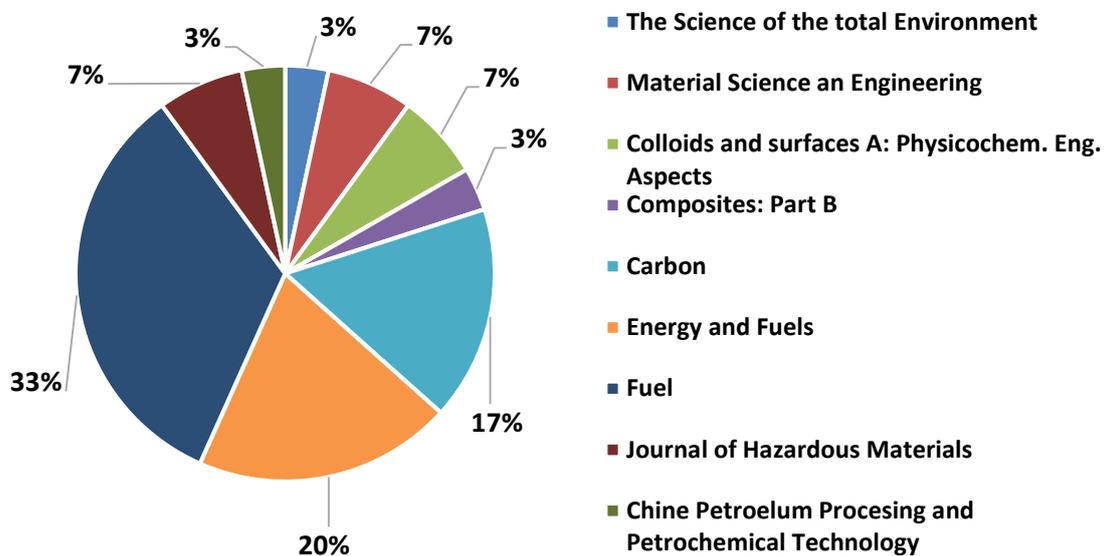


Figura 1. Búsqueda bibliográfica: porcentaje de referencias que describen las materias primas adecuadas para la producción de negro de carbono.

Como se puede observar las principales revistas que tienen artículos referidos al negro de carbono y sus principales materias primas son Fuel con un 33%, Energy & Fuels con un 20% y Carbon con un 17%. Los datos proporcionados por el JCR (Journal Citation Reports) acerca de estas revistas se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las principales revistas consultadas en la búsqueda bibliográfica.

Revista	Categoría	Índice de impacto	Quartil
Fuel	Engineering, Chemical	3.406	1º
Energy& Fuel	Engineering, Chemical	2.733	1º
Carbon	Chemistry, Physical	6.160	1º

Es destacable que todas las revistas se encuentran en el primer cuartil de su categoría debido a los altos índices de impacto que presentan, lo cual significa que son revistas con elevado prestigio.

En la Figura 2 se representan los porcentajes de referencias obtenidos en función de la alimentación empleada para el proceso de producción de negro de carbono.

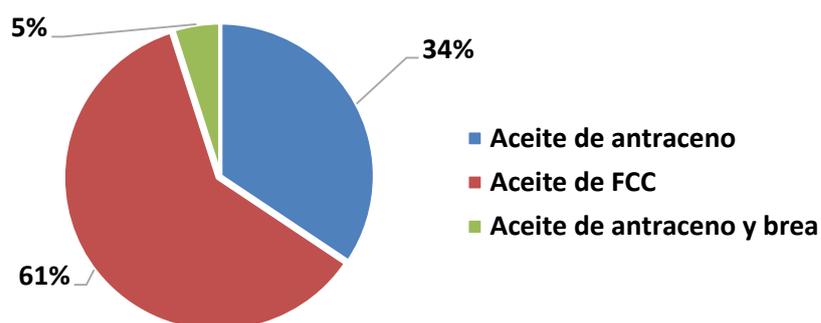


Figura 2. Búsqueda bibliográfica: porcentaje de referencias que describen los tipos de aceites como materias primas más adecuados para la producción de negro de carbono.

Se puede observar que el 61% de las referencias encontradas utilizan el aceite derivado del petróleo como materia prima. Esto se debe a que su uso está mucho más extendido y a su menor precio en el mercado americano, principalmente. Sin embargo, estudios más recientes como el realizado por Pavlovich (1997) [7] o J. Alcañiz-Monge (2001) [8] muestran que existen otros hidrocarburos derivados de la destilación de la hulla, como el aceite de antraceno y la brea, que pueden ser empleados en el proceso de fabricación de negro de carbono.

- **Actividad 2:** Selección y adquisición de un equipo de medición de densidad de las materias primas para determinar la calidad de las cisternas que entran en la planta. La idea inicial era la compra de un densímetro portátil que permitiera analizar las muestras directamente desde los camiones obteniéndose los resultados

de forma inmediata. Para ello se consultó con tres empresas suministradoras: *Gisibérica*, *Net-Interlab* y *VidraFoc*.

- *Net-Interlab*: se trata de una empresa situada en Madrid que suministra equipos para los principales sectores de la industria Química, Farmacéutica, Petroquímica, Alimenticia, Papelera, Universidades, Centros de formación y Control, etc. Su catálogo de productos está formado por: Cromatógrafos, Reactores, Evaporadores, Densímetros, Balanzas, Equipos para análisis de Alimentos, Química Combinatoria, Sintetizadores, Evaporadores, Reómetros Tituladores e Instrumentación de Laboratorio en general.
- *Gisibérica*: es una empresa situada en Cáceres que se dedica a la distribución de equipos de medición y control para diversos campos como: Meteorología, Geotecnia, Topografía, Ingeniería Forestal, Energías Alternativas, Análisis Químico, Control de Calidad, Óptica, etc.
- *VidraFoc*: es una compañía fundada en 1968 dedicada a la fabricación y diseño de piezas estándar y especiales de vidrio científico así como de material volumétrico. A su vez, también está especializada en el suministro global de materiales de laboratorio para todo tipo de sectores industriales.

Se requería un equipo capaz de soportar temperaturas superiores a 80°C, con una precisión de medida de al menos $1 \cdot 10^{-4}$ y especial para sustancias viscosas (viscosidad del aceite en torno a 30 SUS). Las principales propuestas recibidas por parte de cada una de las empresas proveedoras fueron las detalladas en la Tabla 1:

Tabla 2. Equipos para la medición de la densidad de las muestras.

Propiedades	Net-Interlab			Gis-Ibérica		VidraFoc	
	DMA 4100	DMA4 500	DMA 5000	DD010	DD100	DM40	D30PX
Rango de densidad (g/cm³)	0-3	0-3	0-3	0-3	0-2	0-3	0-2
Rango Temperatura (°C)	0-90	0-90	0-90	0-90	5-35	0-91	5-35
Precisión	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Una vez se revisaron todas las características de los equipos, se descartó en primer lugar el Densito 30PX (densímetro portátil). La razón fue debida a que las materias primas deben mantenerse a una temperatura de 80°C o superior (dependiendo del aceite) para evitar su solidificación mientras que el equipo sólo permitía una temperatura máxima de 35°C. En cuanto al resto de equipos, en función de los presupuestos aportados y las precisiones de cada uno de ellos se eligió como modelo el DMA 4500 suministrado por la empresa Net-Interlab.

- **Actividad 3:** Búsqueda bibliográfica de tratamientos de las materias primas que consigan disminuir el contenido de impurezas y mejorar su calidad. En la metodología llevada a cabo se consultaron tres bases de datos, Science, Scopus y Espacenet de las cuales se han obtenido un total de 40 referencias que tratan esta problemática, las cuales se han dividido según la muestra la Figura 3:

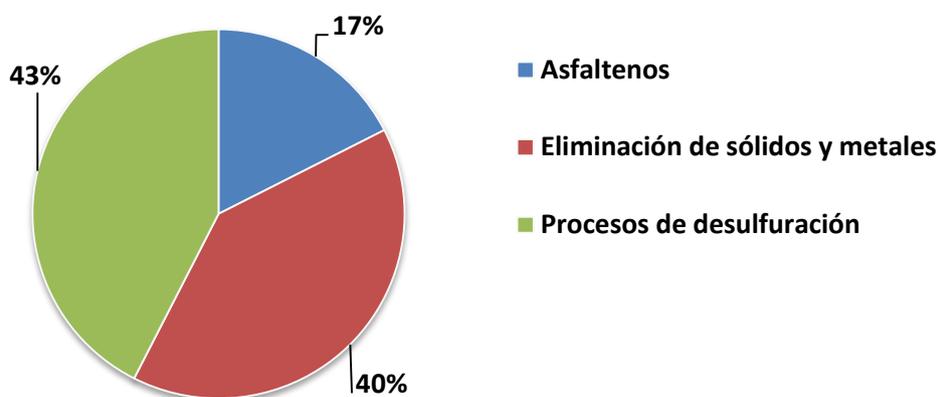


Figura 3. Búsqueda bibliográfica: porcentaje de referencias que describen los tipos de impurezas más comunes encontrados en los aceites utilizados como materias primas para la producción de negro de carbono.

Se observa que los compuestos de azufre son los contaminantes que más interés presentan por los autores con un 43% de las referencias encontradas, seguidos por los tratamientos de eliminación de sólidos y metales con un 40% y finalmente los asfaltenos con un 17%.

Asfaltenos

Se han encontrado un total de 7 referencias que hacen mención al tratamiento de eliminación de los asfaltenos dentro de las cuales destaca la patente:

Continental Carbon Company, Jerry E. Davis, Feedstock Control System of Carbon Black Reactors, Houston (Texas), United States, Patent US 3467502, 1969

En esta patente se propone la eliminación de asfaltenos mediante el mantenimiento de las condiciones de operación del reactor sin la entrada de alimentación (aceite) al mismo. De esta manera se produce una calcinación de los depósitos de coque situados en el interior del equipo. Una vez finalizado este proceso se reintroduce el aceite al sistema para continuar con la producción de negro de carbono [9].

Eliminación de sólidos y metales

En cuanto a los procesos de eliminación de sólidos se han obtenido un total de 17 referencias de las cuales el 77% emplea como método de separación hidrociclones o tanques de sedimentación, el 15% usa tecnología de membranas y el 8% separadores en serie, como se muestra en la Figura 4.

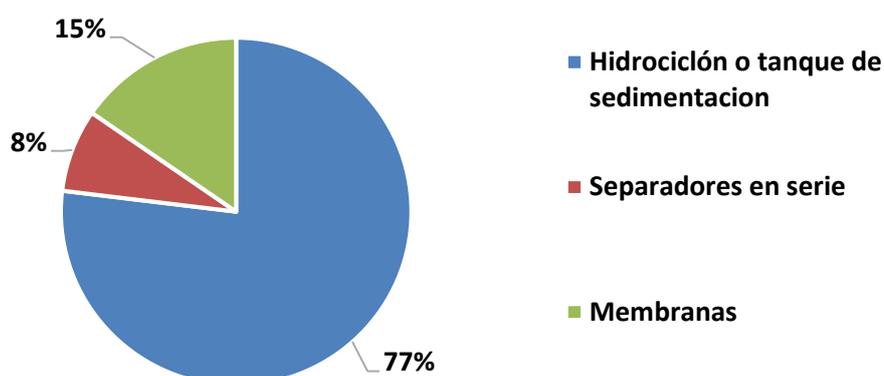


Figura 4. Búsqueda bibliográfica: porcentaje de referencias que describen los principales tratamientos para la eliminación de las impurezas de sólidos y metales de los aceites utilizados en la producción de negro de carbono.

Como se ha observado las principales tecnologías para la separación de sólidos son el empleo de un hidrociclón como reactor o como separador y el uso de un tanque de sedimentación. Se han tenido en cuenta dos referencias, principalmente, que son el artículo de Zhi-shan Bai et al. y la patente que se describe a continuación:

Zhi-shan Bai, Hua-lin Wang & Shan-Tung Tu (2009): Removal of Catalyst Particles from Oil Slurry by Hydrocyclone, Separation Science and Technology, 44:9, 2067-2070.

Mobil Oil Corporation, New York, Clarification of Slurry Oil, Billy K. Huh, Tsoung Y. Yan, US 4919792, 24 April 1990.

Para llevar a cabo la eliminación de sólidos, el aceite debe ser introducido dentro del equipo y mezclado con un agente de sedimentación bajo una temperatura de 250-450°C durante 10-300 minutos. Este agente debe presentar una elevada área superficial como el carbón, catalizadores de FCC, alúmina o sílice. Posteriormente, el agente es quemado en el regenerador o desintegrado en el equipo [10, 11].

Otro método para la eliminación de sólidos y la obtención de aceite clarificado es el empleo de tres separadores en serie como muestra la patente:

Amoco Corporation, James L. Taylor, William J. Beaton, Jeffrey J. Kolstad, Chicago, Three-stage process for deasphaltingresid, removing fines from decanted oil and apparatus therefor, Chicago (USA), Patent US 5124026, 23 June 1992.

Es importante tener en cuenta la cantidad de sólidos de las mezclas, especialmente cuando se tiene un elevado contenido de aceite pesado de FCC debido a la presencia de partículas de catalizador, aluminosilicatos o zeolitas. Todos ellos deben ser eliminados debido a su alto poder de abrasión. En este método en particular, se consiguen eliminar sólidos y también asfaltenos. Se emplea pentano o butano como solvente en un ratio en función de la alimentación de 8:1. El aceite es introducido en la primera etapa de separación donde la presión es la presión crítica del solvente más la caída de presión entre el primer y el tercer separador y la temperatura debe ser de 65°C. La segunda separación debe mantener la misma presión y la temperatura debe ser 10°C superior a la del primer separador. Las resinas se recirculan al proceso para mejorar la eficacia del mismo. Finalmente, el tercer separador debe mantener la misma presión que el primer separador y la temperatura debe estar 10°C por encima de la temperatura crítica del solvente. El aceite clarificado es obtenido como producto de cola y el solvente es purificado y recirculado a la entrada del proceso [12]. La Figura 5 muestra un esquema del proceso.

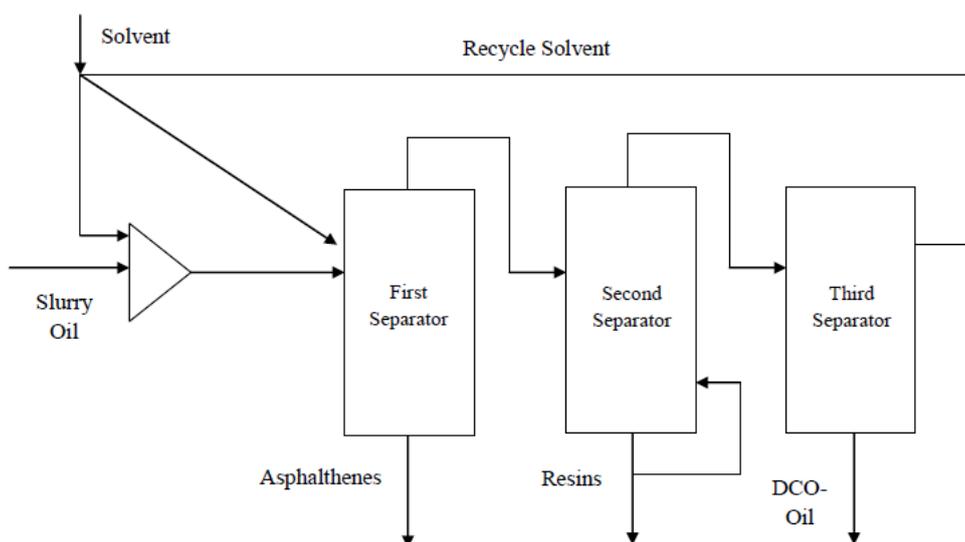


Figura 5. Pretratamiento descrito en la bibliografía utilizado para la eliminación de sólidos del aceite de antraceno y aceite pesado de FCC para la producción de negro de carbono basado en separadores en serie.

Los principales inconvenientes que presenta este proceso es la necesidad de disponer de un mayor espacio para la disposición de los equipos y la inversión requerida por la tecnología, así como su mantenimiento.

Otro método propuesto para la eliminación de metales y sólidos como vanadio, níquel, nitrógeno, azufre, aluminio, cromo, cobre y asfaltenos es el uso de membranas como se muestra en el artículo:

M. Ashtari, S. N. Ashrafizadeh, M. Bayet, Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 82, 2012, pp. 44-49

Las membranas poliméricas presentan aplicaciones limitadas debido a la necesidad de trabajar a bajas temperaturas y también están sujetas a la degradación química cuando son expuestas a hidrocarburos ligeros. Por ello, las membranas cerámicas son más adecuadas para estas aplicaciones debido a su fuerte estabilidad a elevadas temperaturas y presiones. M. Ashtari et al emplearon membranas de ultrafiltración cerámicas para la eliminación de asfaltenos formadas por monolitos cilíndricos cerámicos con un diámetro de poro de 0.2 μm y 50 nm. Tenían un área superficial de 0.24 m^2 con un soporte de acero inoxidable. En la Figura 6 se puede apreciar el esquema del proceso de membranas llevado a cabo [13].

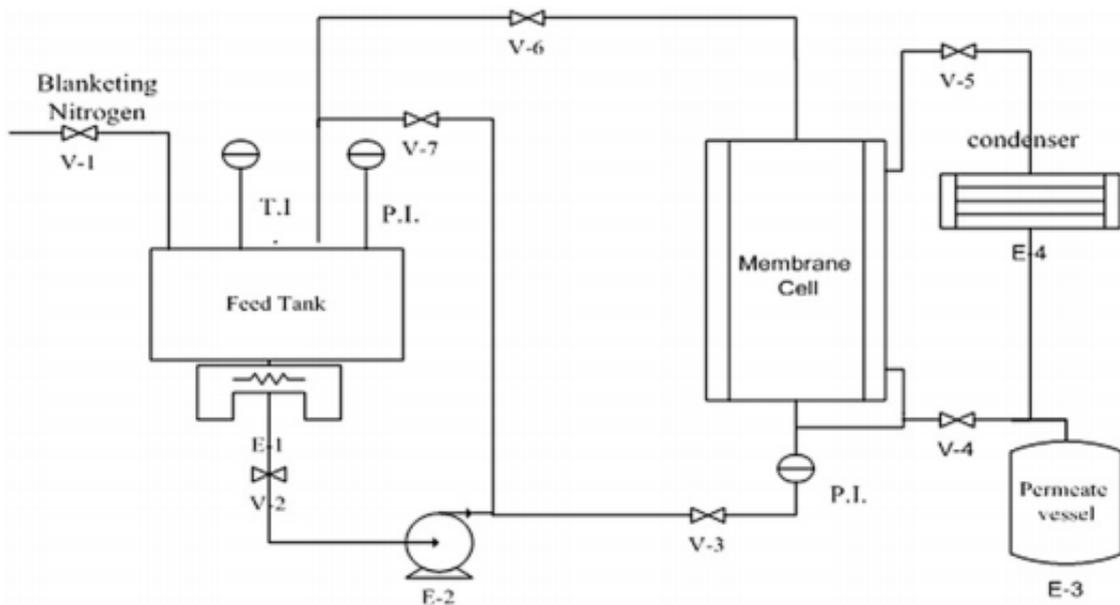


Figure 6. Pretratamiento descrito en la bibliografía utilizado para la eliminación de sólidos del aceite de antraceno y aceite pesado de FCC para la producción de negro de carbono basado en el uso de membranas cerámicas de ultrafiltración para la eliminación de sólidos.

Otro proceso de filtración, cuya referencia se describe a continuación, empleó membranas de compuestos polisulfónicos:

National Research Council of Canada, OlehKutowy et al., Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids, Canada, US 4814088, 20 July 1988

En este caso los hidrocarburos líquidos debían tener una viscosidad de menos de 400 cP. En la Figura 7 se muestra una descripción del proceso:

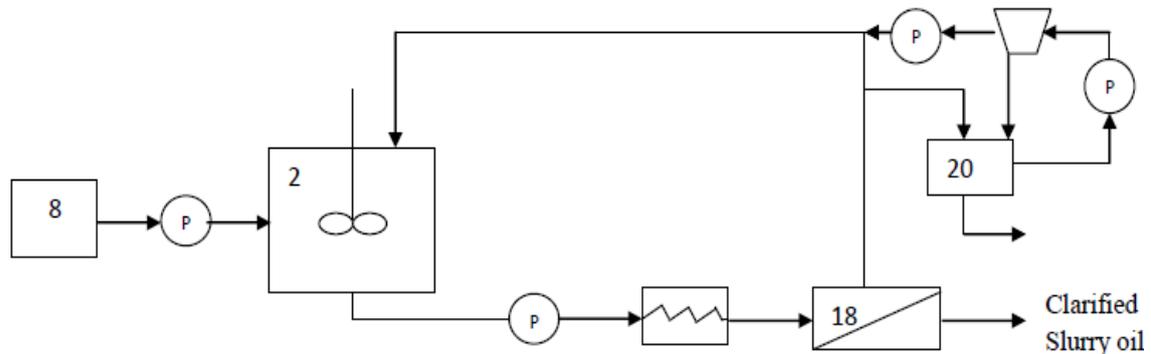


Figura 7. Pretratamiento descrito en la bibliografía utilizado para la eliminación de sólidos del aceite de antraceno y aceite pesado de FCC para la producción de negro de carbono basado en un proceso de filtración por membranas.

El tanque (8) contiene el hidrocarburo líquido que es bombeado al siguiente tanque (2) donde se mezcla con un solvente como nafta, para reducir su viscosidad. Posteriormente, esta corriente es bombeada y calentada antes de entrar a la fase de membrana. La velocidad debe ser suficiente para evitar que la membrana se obstruya y la presión debe de estar comprendida entre 1 y 100 atm. Los hidrocarburos líquidos con el solvente son forzados a pasar a través de la membrana dejando en el retenido los metales y asfaltenos. Este retenido es enviado a un tanque (20) y después bombeado hasta la centrifuga donde se regenera para ser reutilizado [14].

El uso de membranas para purificar los aceites pesados ha proporcionado buenos resultados pero los flujos de permeado son muy bajos y sus costes muy elevados para la implantación comercial. Una posibilidad para aumentar dichos flujos de permeado es trabajar en modo cascada con condiciones más severas pero este hecho incrementa de forma considerable el consumo de energía y con ello los costes [15].

Eliminación de compuestos de azufre

En el caso de la desulfuración se han obtenido un total de 17 referencias de las cuales el 81% emplean procesos de desulfuración mediante solventes, el 13% usa líquidos iónicos y, finalmente, el 6% ha utilizado soluciones acuosas como se muestra en la Figura 8.

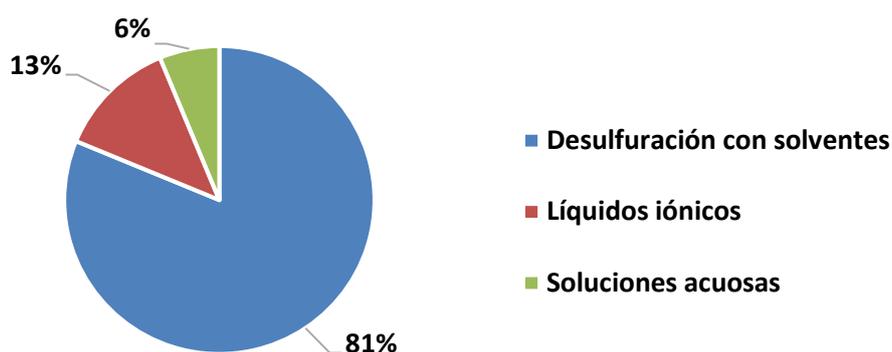


Figura 8. Búsqueda bibliográfica: porcentaje de referencias que describen los principales tratamientos para la eliminación de compuestos de azufre de los aceites utilizados en la producción de negro de carbono.

La tecnología más extendida es la desulfuración mediante el empleo de solventes como se muestra en la patente:

Mobil Oil Corporation, Eric J. Y. Scott, Process for reducing thiophenic sulfur in heavy oil, New York, US 4171260, 28 August 1978

Se necesita un reactor que opera en modo continuo o en batch. El aceite es mezclado con un solvente, generalmente un alcohol (C_1-C_4) que requiere la presencia de un catalizador de zeolita ácido. La cantidad de solvente que debe usarse depende de factores como el contenido de azufre de la alimentación, el nivel de desulfuración deseado y el nivel de temperatura en la zona de reacción. Pero generalmente, la cantidad empleada de solvente está comprendida entre el 5-50 % en peso, en base al peso de la alimentación. Las condiciones en el reactor deben de ser de 290-340°C y la presión superior a 500 psig. Una vez se obtiene el efluente, se introduce en el fraccionador para separar la parte que no ha reaccionado del solvente de los compuestos de azufre procedentes del aceite [16].

Sin embargo, a día de hoy están siendo estudiados los procesos de desulfuración con soluciones iónicas ya que presentan unas mejores condiciones de operación.

M. Shakirullah, I. Ahmad, W. Ahmad, M. Ishaq, Desulfurization study of petroleum products through extraction with aqueous ionic liquids, J. Chil. Chem. Soc., Volume 55 (2), 2010

M. Shakinullah et al, han estudiado la desulfuración de fracciones de petróleo con diferentes soluciones acuosas como NaCl (10%), BaCl₂ (10%), NaOH (10%), HgCl₂ (10%), AsO₃ (5%), KI (10%), Pb-acetato (10%), Ca(OH)₂ (5%), ZnCl₂ (10%), AlCl₃ (10%), HCl (1N) and H₂SO₄ (1N). Cada muestra estaba compuesta por 20 ml de la solución acuosa y 20

ml de fracción de petróleo a 40°C y todas ellas eran agitadas durante 30 minutos. Posteriormente, fueron formadas dos fases, separadas y analizadas para determinar en contenido en azufre [17].

La Figura 9 muestra el porcentaje de desulfuración que fue obtenido para cada fracción de petróleo.

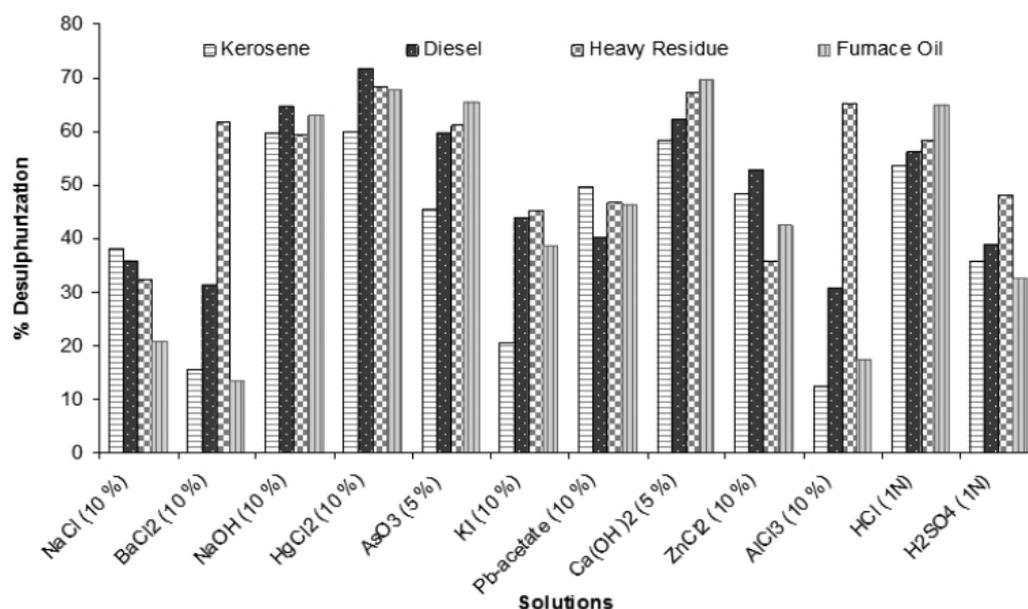


Figura 9. Desulfuración de compuestos utilizados como materias primas en el proceso de producción de negro de carbono: keroseno, diesel, residuo pesado y aceite de horno mediante extracción líquido-líquido con soluciones iónicas.

Los compuestos NaOH, Pb-acetate y HCl fueron las soluciones más adecuadas para la eliminación de compuestos de azufre en cada fracción de petróleo. La desulfuración con soluciones iónicas es un método eficiente y económico. El contenido en azufre puede descender en un 68%. El proceso muestra diversas ventajas sobre la hidrodesulfuración convencional o la desulfuración oxidativa las cuales usan químicos costosos, equipamiento difícil de manejar y requieren mucho más tiempo [17].

Por otra parte, Fan Ze-Xia et al. cuya referencia viene descrita a continuación, han empleado líquidos iónicos para reducir la cantidad de compuestos de azufre y conseguir una disminución de la viscosidad y una mejora en las propiedades de los aceites pesados.

Z-x Fan, T-f Wang, Y-h He, Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM][AlCl4] ionic liquid, Journal of Fuel Chemistry and Technology, Volume 37 (6), 2009, pp 690-693

En este caso particular se ha empleado [BMIM][AlCl₄] como líquido iónico y se observó que la reducción de la viscosidad es mejor cuando el contenido en agua es inferior a un 10%. Los experimentos fueron realizados en un reactor con una temperatura comprendida entre 65-85°C y una presión de 3.5 MPa durante 100 h [18].

Las sales metálicas son también muy importantes debido a que los aceites pesados que fueron tratados con mezclas de líquidos iónicos y sales metálicas como NiNaph y FeNaph proporcionaron un menor contenido de asfaltenos y un elevado ratio de reducción de la viscosidad.

Otro estudio de líquidos iónicos también produjo resultados similares a los obtenidos previamente cuya referencia se corresponde con:

H-f Fan, Z-b Li, T. Liang, Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oils, Journal of Fuel Chemistry and Technology, Volume 35 (1), 2007, pp. 32-35

En este caso el líquido iónico empleado fue [(Et)₃NH][AlCl₄]. Si es modificado con un metal de transición como [(Et)₃NH][AlCl₄]⁻Mⁿ⁺ la viscosidad y el peso molecular medio puede reducirse significativamente. Después de la reacción con líquidos iónicos, el contenido de saturados, aromáticos y resinas aumenta mientras que el de compuestos de azufre y asfaltenos decrece [19].

Todos los resultados han sido obtenidos de forma experimental empleando pequeñas cantidades de muestra, por lo que se desconoce su comportamiento a escala industrial.

4. Conclusiones

En este TFM se ha llevado a cabo un estudio bibliográfico de las materias primas empleadas en la producción de negro de carbono con el objetivo de determinar su contenido en impurezas y los tratamientos más adecuados para su eliminación. Los resultados obtenidos dan lugar a las siguientes conclusiones:

- Actividad 1. Se ha llevado a cabo un análisis bibliográfico del cual se han obtenido un total de 47 referencias relacionadas con la problemática a tratar.

El 61% de las referencias estaban relacionadas con el uso aceite pesado de FCC, el 34% con el aceite de antraceno y el 5% con mezclas de aceite de antraceno y brea. Esto significa que el empleo de aceite pesado de FCC está mucho más extendido que el resto de los hidrocarburos. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que el empleo de aceite de antraceno y brea mejora las propiedades de la alimentación y disminuye los costes de la misma.

- Actividad 2. Seleccionar y adquirir un densímetro para la medida de calidad de las muestras mediante la determinación de su contenido en agua. Se requería, principalmente, que el densímetro fuera capaz de trabajar a temperaturas superiores a 80°C y viscosidades elevadas. Se consultó a tres suministradores Gisibérica, Net-Interlab y vidraFoc que proporcionaron datos acerca de los diferentes equipos de los que disponían. Finalmente, se optó por un densímetro de laboratorio modelo DMA 4500 adquirido a la empresa Net-Interlab que se ajustaba perfectamente a las condiciones de temperatura, viscosidad y precisión necesarias para las materias primas de la planta.
- Actividad 3: determinación de los mejores tratamientos para la eliminación de las impurezas de los aceites y la mejora de su calidad. Se encontraron un total de 40 referencias de las cuales el 43% se centraban en tratamiento de desulfuración de los aceites pesados, el 40% en la eliminación de sólidos y el 17% en la disminución del contenido de asfaltenos.

En el caso particular de los asfaltenos se tomó como referencia principal la patente citada previamente US 3467502, donde se mantienen las condiciones de operación en el reactor eliminándose la entrada de aceite al mismo de forma que se calcinen los depósitos de coque formados.

Para la eliminación de sólidos y metales se tuvo que el 77% de las referencias empleaban para su eliminación un hidrociclón o tanque de separación, el 15% membranas y el 8% separadores en serie. El tratamiento mediante hidrociclones o tanques de sedimentación requiere la presencia de un agente de separación a una temperatura de 250-450°C durante 10-300 minutos como se ha mostrado en el artículo de Zhi.shan Bai y en la patente US 4919792. Dicho agente de separación debe tener una elevada área superficial siendo los más adecuados el carbón, los catalizadores de FCC, la alúmina o la sílice. En cuanto a la tecnología de membranas

empleada aún se encuentra en estudio y presenta flujos de permeado muy bajos lo que obligaría a trabajar en modo cascada y con condiciones más severas. Finalmente, el empleo de tres separadores en serie requiere una mayor disposición de espacio y gran inversión en equipos y mantenimiento.

En cuanto a los compuestos de azufre, el 81% de las referencias emplea solventes para la desulfuración, el 13% líquidos iónicos y el 6% soluciones acuosas. La desulfuración mediante solventes como indica la patente US 4171260, emplea principalmente alcanoles en presencia de un catalizador de zeolita ácido. Para ello se utiliza un reactor en batch o en continuo con unas condiciones de operación de 290-340°C y 500 psig. La cantidad de solvente empleada está comprendida entre el 5-50% en peso. Una vez terminado el proceso el solvente puede ser recuperado y reutilizado. Los tratamientos que emplean soluciones acuosas o líquidos iónicos como los correspondientes a Z-x fan y H-f Fan se encuentran en estudio por lo que no tienen en la actualidad implantación industrial.

5. Fuentes de Información

- [1] J.B. Donnet, Carbon Black: Science and Technology, Second Edition, New York, Marcel Dekker, 1993, 461 p.
- [2] John J. Mcketta Jr, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Volume 6, New York, Marcel Dekker, 1978
- [3] Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Lothar Rothbuhr, H., Werner Sroka, B., Walter Fritz, S., Process for the production of high quality carbon black, Frankfurt, Germany, Patent US 4282198, 4 August 1981
- [4] A.S. Adreeva, B.T. Abaeva, N.A. Okinshevich, A.V. Agafonov, Coking distillate extracts as raw material for production of carbon black, Chemistry & Technology of Fuels and Oils, 1968, 4 (4), pp. 262-263
- [5] M.S. Tsekhanovich, V.F. Surovikin, Yu I. Popugaev, A.Z. Smakhtina, The Correlation index-A quality indicator for feedstock in Carbon Black production, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1973, 9 (2), pp.112-115
- [6] D.C. Berkebile, H.N. Hicks, W.S. Green, Carbon black feedstock from low temperature carbonization tar, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1970, 9 (3), pp. 376
- [7] L.B. Pavlovich, A.N. Ptrushev, M.S. Tsekhanovich, A.Z. Smakhtina, The extension of coking raw material resources for carbon black manufacture, Koksikimiya, 1997, 5, pp. 28-31
- [8] J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Characterization of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, Fuel, 80, 2001, 41-48
- [9] Continental Carbon Company, Jerry E. Davis, Feedstock Control System of Carbon Black Reactors, Houston (Texas), United States, Patent US 3467502, 1969
- [10] Zhi-shan Bai, Hua-lin Wang & Shan-Tung Tu (2009): Removal of Catalyst Particles from Oil Slurry by Hydrocyclone, Separation Science and Technology, 44:9, 2067-2077
- [11] Mobil Oil Corporation, Billy K. Huh, Tsoung Y. Yan, Clarification of Slurry Oil, New York, US 4919792, 24 April 1990
- [12] Amoco Corporation, James L. Taylor, William J. Beaton, Jeffrey J. Kolstad, Three-stage process for deasphalting resid, removing fines from decanted oil and apparatus therefor, Chicago (USA), Patent US 5124026, 23 June 1992

- [13] M. Ashtari, S. N. Ashrafizadeh, M. Bayet, Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 82, 2012, pp. 44-49
- [14] National Research Council of Canada, OlehKutowy et al., Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic hydrocarbon liquids, Canada, US 4814088, 20 July 1988
- [15] W.C. Lai, K. J. Smith, Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes, *Fuel*, Volume 80, 2001, pp. 1121-1130
- [16] Mobil Oil Corporation, Eric J. Y. Scott, Process for reducing thiophenic sulfur in heavy oil, New York, US 4171260, 28 August 1978
- [17] M. Shakirullah, I. Ahmad, W. Ahmad, M. Ishaq, Desulfurization study of petroleum products through extraction with aqueous ionic liquids, *J. Chil. Chem. Soc.*, Volume 55 (2), 2010
- [18] Z-x Fan, T-f Wang, Y-h He, Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM][AlCl₄] ionic liquid, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 37 (6), 2009, pp 690-693
- [19] H-f Fan, Z-b Li, T. Liang, Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oils, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 35 (1), 2007, pp. 32-35



**TRABAJO FIN DE MASTER EN
INGENIERÍA QUÍMICA "PRODUCCIÓN Y CONSUMO SOSTENIBLE"**

Curso: 2013/2014

TÍTULO DEL TRABAJO FIN DE MASTER

**ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO DE LOS PRETRATAMIENTOS APLICADOS A
LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA PRODUCCIÓN DE NEGRO
DE CARBONO**

TITLE IN ENGLISH

ASSESSMENT OF CARBON BLACK RAW MATERIAL

AUTOR

Apellidos Agüero García

Nombre Romina

D.N.I. 72079624Q

DIRECTOR: M^a Fresnedo San Román San Emeterio

CODIRECTOR: Jose Luis Fernández

PONENTE: Romina Agüero García

Santander a, 9 de Septiembre de 2014

1. Introduction and Goals

Carbon black (CB) is a granular and powder substance produce by incomplete combustion of hydrocarbons under controlled conditions.

Carbon Black Manufacture Process

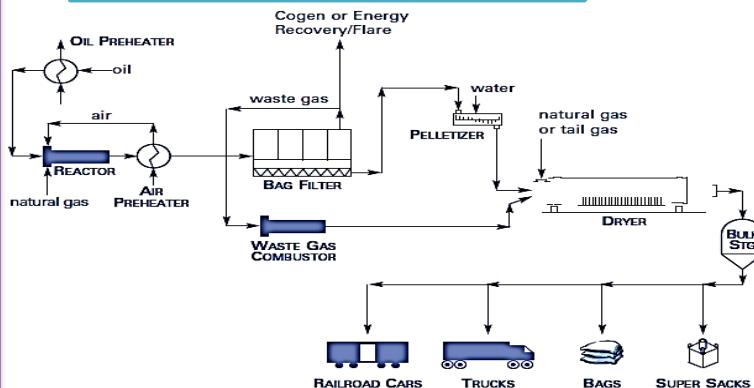


Figure 1. Process to produce CB known as Furnace Oil

Applications

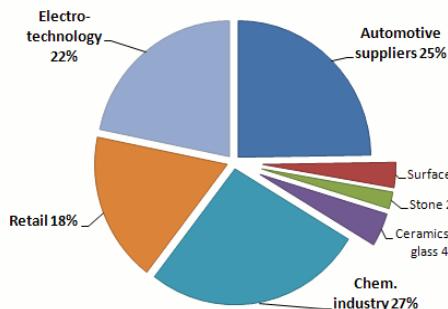


Figure 2. Principal applications of CB

2. Methods

Search information (articles, papers, books, etc) → Science, Scopus, Web Of Knowledge, Espacenet

Activity 1 → Look for information about the main raw materials to produce CB and their impurities

Activity 3 → Look for information about the raw material treatment to remove impurities

Water content measurement → Densimeter

Activity 2 → Selection and Acquisition of a measure device to know the raw material quality

Main goal: Look for treatments to reduce the impurities of carbon black raw material

3. Results and Discussion

Activity 1: Main Raw Materials and their impurities

Fuel (33%), Energy & Fuel (20%) and Carbon (17%) provided the main references about carbon black production

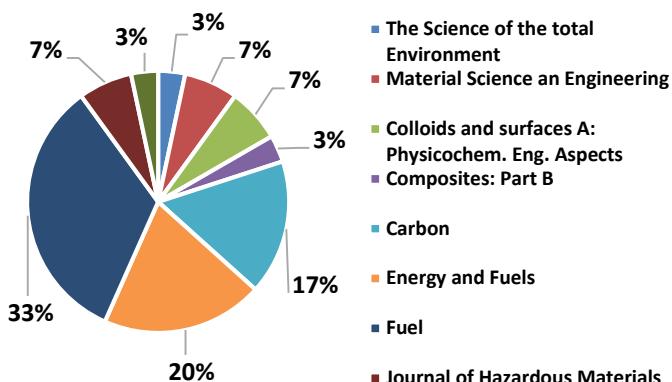


Figure 3. Percent of references that are related with carbon black production

Heavy petroleum oil is the main raw material to produce CB but the use of Anthracene oil and Anthracene oil mixed with pitch is being increased

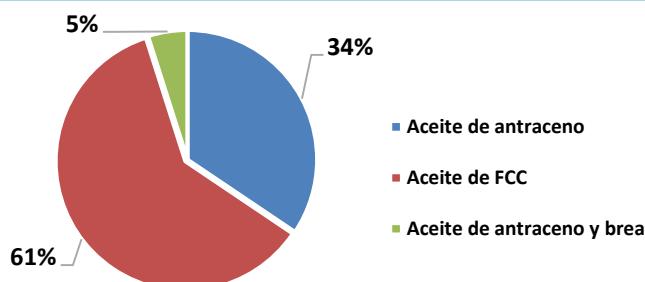


Figure 4. Percent of references that describe the main raw materials to produce CB

Activity 2: Device acquisition

It was needed to measure the water quantity of the raw materials → Requirements: Temperature up to 80°C and high viscosity of samples

Table 1. Characteristics of the densimeters

Propiedades	Net-Interlab		Gis-Ibérica		VidraFoc		
	DMA4 100	DMA4 500	DMA5 000	DD 010	DD 100	DM40	D30PX
Rango de densidad (g/cm ³)	0-3	0-3	0-3	0-3	0-2	0-3	0-2
Rango de Temperatura (°C)	0-90	0-90	0-90	0-90	5-35	0-91	5-35
Precisión	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³

Suppliers

Purchase DMA 4500

Activity 3: Raw material Treatments

The results of the searching provided that the 43% of references are related to desulfurization processes, 40% with solids removal and 17% with asphaltenes.

Asphaltenos → Form coque deposits removed by calcination without injection of oil in the process

Solids and metals removal

The most widely method is the use of hydrocyclones or sediment tanks (77%), followed by membranes (15%) and finally the sequence of separators (8%).

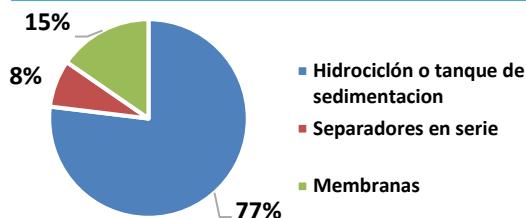


Figure 5. Percent of references that described the most important treatments to remove solids and metals

Sulfur compounds removal

The most widely method is desulfurization with solvents (81%), followed by Ionic liquids (13%) and finally the use of aqueous solutions (6%).

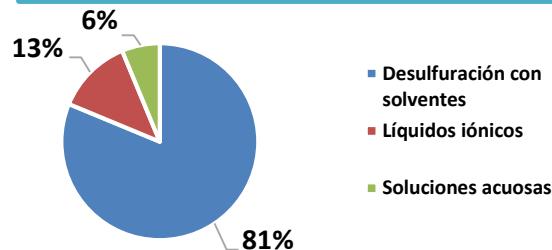


Figure 6. Percent of references that described the most important treatments to remove sulphur compounds

4. Conclusions

❖ The main raw material to produce CB is heavy petroleum oil with a 61% of found references.

❖ The amount of oil water is determined by the density measure. They were consulted three suppliers to determine the most appropriate device that was DMA

❖ The main method to remove solids and metals is the use of hydrocyclones (77%) that provided the best results. Membranes are still in study. desulfurization with solvents is the principal treatment (81%). The rest of methods have not any industrial application.

5. References

- A.S. Adreeva, B.T. Abaeva, N.A. Okinshevich, A.V. Agafonov, Coking distillate extracts as raw material for production of carbon black, Chemistry & Technology of Fuels and Oils, 1968, 4 (4), pp. 262-263.
- J. J. Mcketta Jr, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Volume 6, New York, Marcel Dekker, 1978, 504 p.
- Reliance Industries Limited, Mumbai (India), Process for improving aromaticity of heavy aromatic hydrocarbons, Mahesh Marve, US 20130313159, 10 February 2012.

6. Acknowledgements

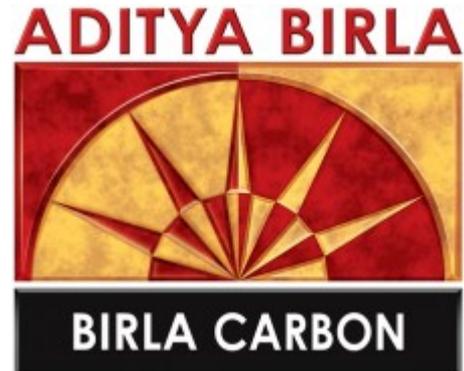
I would like to extend my thanks to Columbian Carbon Spain and specially to the Process Manager Dr. Jose Luis Fernández and to the Plant Manager Juan Manrique.

Review of Carbon Black Raw Material

Trabajo Fin de Máster- Curso Académico 2013-2014

Autora: Romina Agüero

Tutores: M^a Fresnedo San Román y J. Luis Fernández



ÍNDICE



Introduction and Goals



Methodology



Results and Discussion



Conclusions



References

1. Introduction and Goals

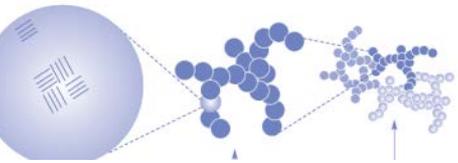
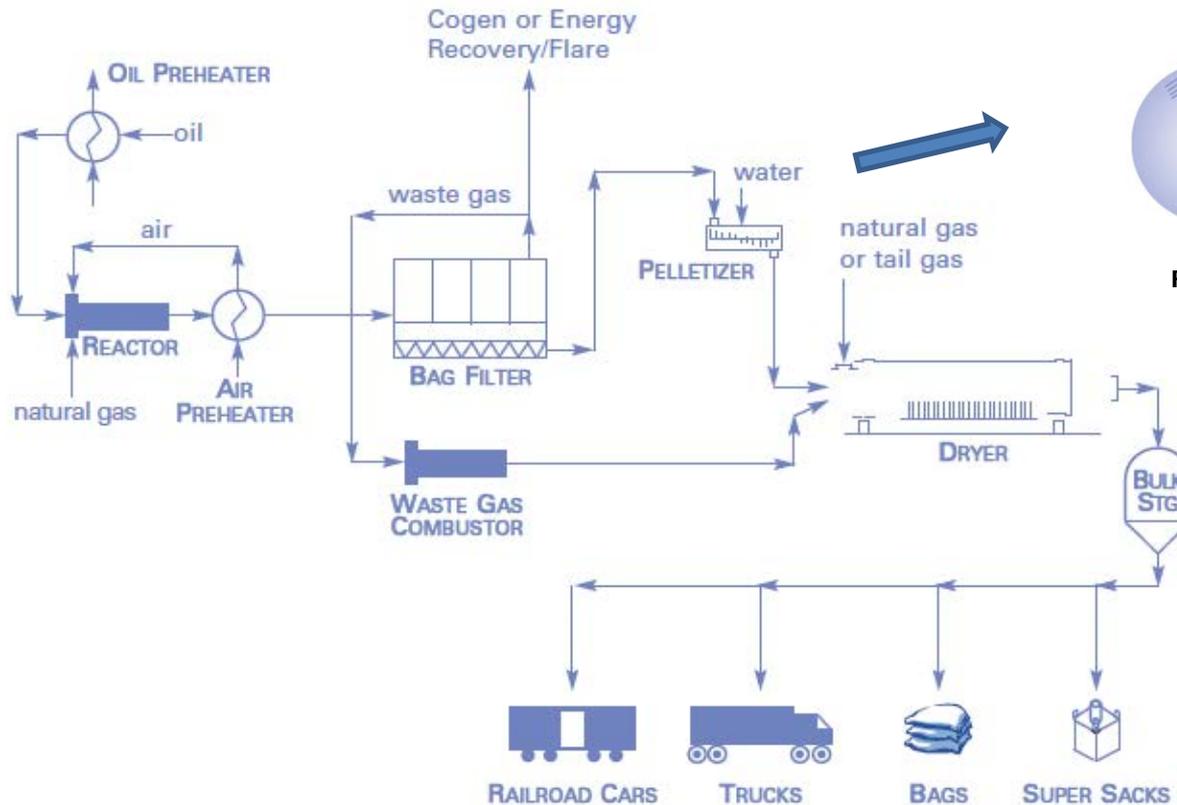


Figure 2. Carbon Black Structure

Figure 1. Process to produce CB known as Furnace Oil

Carbon black is a ganural and powder substance produce by incomplete combustion of hydrocarbons under controlled conditions

1. Introduction and Goals

Applications

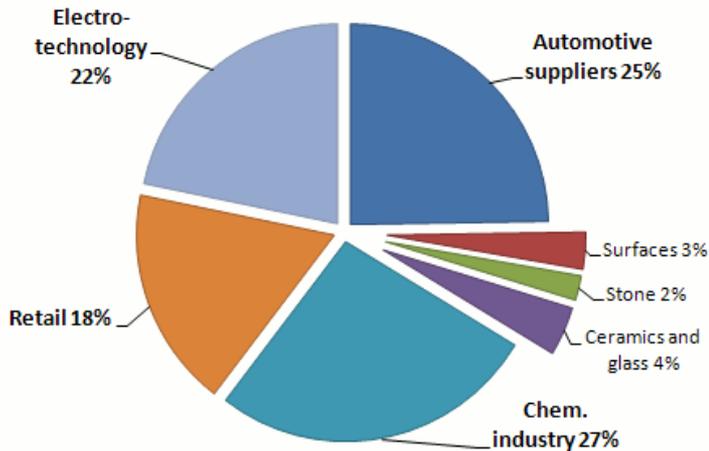


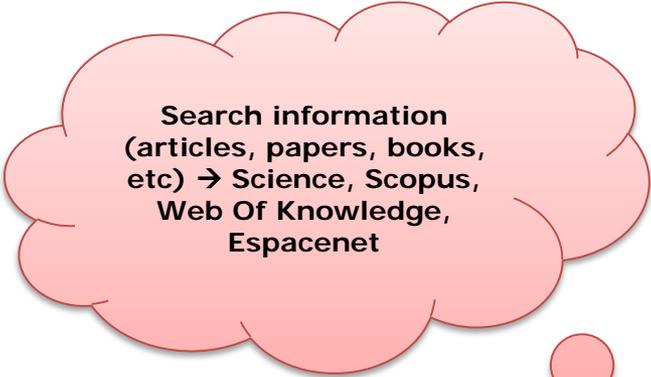
Figure 3. Principal applications of CB

Main Impurities of oils:

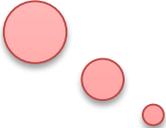
- Asphaltenes → coke deposits, grit and block the nozzles
- Sulfur compounds → environmental problems, low yield, device corrosion
- Solids, metals, ash → product pollution, low yield, devices damage

Main goal: Look for treatments to reduce the impurities of carbon black raw material

2. Methodology

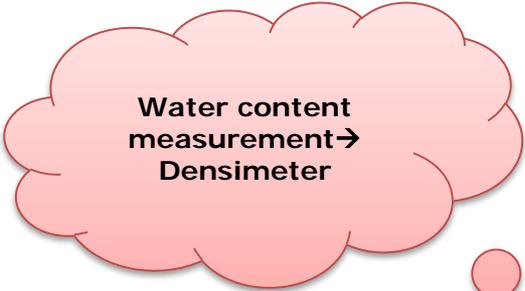


Search information
(articles, papers, books,
etc) → Science, Scopus,
Web Of Knowledge,
Espacenet



Activity 1 → Look for information about the main raw materials to produce CB and their impurities

Activity 3 → Look for information about the raw material treatment to remove impurities



Water content
measurement →
Densimeter

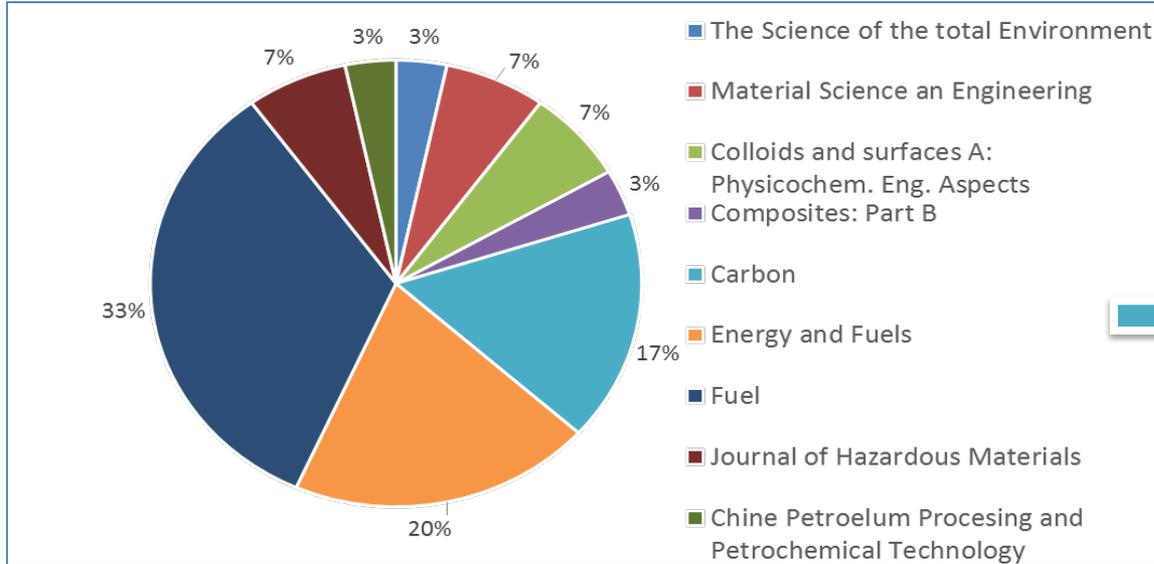


Activity 2 → Selection and Acquisition of a measure device to know the raw material quality

3. Results and Discussion

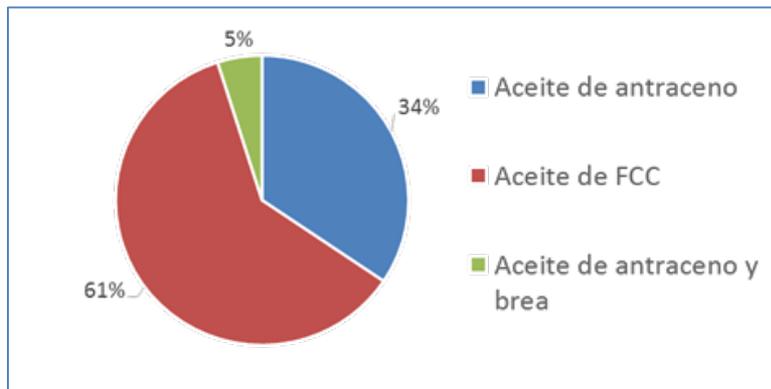


Activity 1: Main Raw Materials and their impurities



Fuel (33%), Energy & Fuel (20%) and Carbon (17%) provided the main references about carbon black production

Figure 4. Percent of references that are related with carbon black production



Fuel (33%), Energy & Fuel (20%) and Carbon (17%) provided the main references about carbon black production

Figure 5. Percent of references that describe the main raw materials to procure CB

3. Results and Discussion

Activity 2: Device acquisition

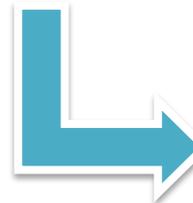
It was needed to measure the water quantity of the raw materials → Requirements:
Temperature up to 80°C and high viscosity of samples

Table 1. Characteristics of the densimeters

Propiedades	Net-Interlab			Gis-Ibérica		VidraFoc	
	DMA4100	DMA4500	DMA5000	DD010	DD100	DM40	D30PX
Rango de densidad (g/cm ³)	0-3	0-3	0-3	0-3	0-2	0-3	0-2
Rango de Temperatura (°C)	0-90	0-90	0-90	0-90	3-35	0-91	3-35
Precisión	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³



Figure . Densimeter DMA 4500



- Three Suppliers: Net-Interlan. Gis-Iberica and VidraFoc
- Purchase DMA 4500 → Net-Interlab

3. Results and Discussion

Activity 3: Raw material treatments

The results of the searching provided that the 43% of references are related to desulfurization processes, 40% with solids removal and 17% with asphaltenes.

Asphaltenos → Form coque deposits removed by calcination without injection of oil in the process

Solids and metals removal

The most widely method is the use of hydrocyclones or sediment tanks (77%), followed by membranes (15%) and finally the sequence of separators (8%).

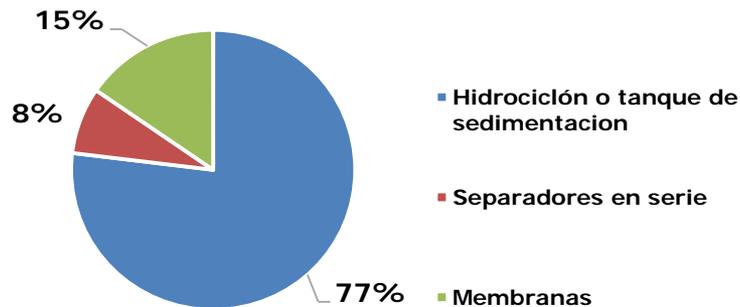


Figure 6. Percent of references that described the most important treatments to remove solids and metals

Sulfur compounds removal

The most widely method is desulfurization with solvents (81%), followed by Ionic liquids (13%) and finally the use of aqueous solutions (6%).

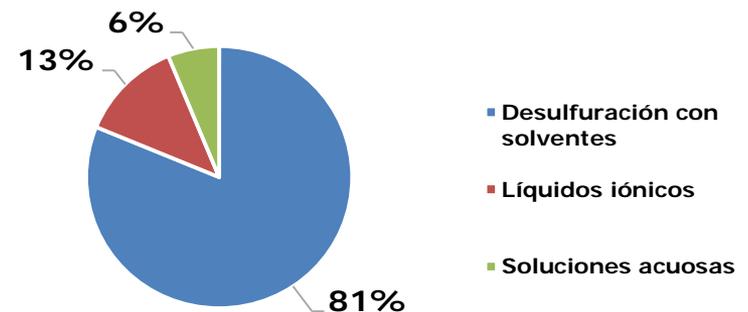


Figure 7. Percent of references that described the most important treatments to remove sulphur compounds

4. Conclusions



- ❖ **The main raw material to produce CB is heavy petroleum oil with a 61% of found references.**
- ❖ **The amount of oil wáter is determinated by the density measure. They were consulted three suppliers to determinate the most appropriate device that was DMA**
- ❖ **The main method to remove solids and metals is the use of hydrocyclones (77%) that provided the best results. Membranes are still in study.desulfurization with solvents is theprincipal treatment (81%). The rest of methods have not any industrial application**

5. References

- A.S. Adreeva, B.T. Abaeva, N.A. Okinshevich, A.V. Agafonov, Coking distillate extracts as raw material for production of carbon black, *Chemistry & Technology of Fuels and Oils*, 1968, 4 (4), pp. 262-263
- L.B. Pavlovich, A.N. Ptrushev, M.S. Tsekhanovich, A.Z. Smakhtina, The extension of coking raw material resources for carbon black manufacture, *Koksikhimiya*, 1997, 5, pp. 28-31
- Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt, Germany, Process for the production of high quality carbon black, Lothar Rothbuhr, H., Werner Sroka, B., Walter Fritz, S., US4282198, 4 August 1981
- John J. Mcketta Jr, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Volume 6, New York, Marcel Dekker, 1978, 504 p.
- Reliance Industries Limited, Mumbai (India), Process for improving aromaticity of heavy aromatic hydrocarbons, Mahesh Marve, US 20130313159, 10 February 2012
- L.B. Pavlovich, A.N. Ptrushev, M.S. Tsekhanovich, A.Z. Smakhtina, The extension of coking raw material resources for carbon black manufacture, *Koksikhimiya*, 1997, 5, pp. 28-31
- Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt, Germany, Process for the production of high quality carbon black, Lothar Rothbuhr, H., Werner Sroka, B., Walter Fritz, S., US4282198, 4 August 1981

THANKS



Any Question??

