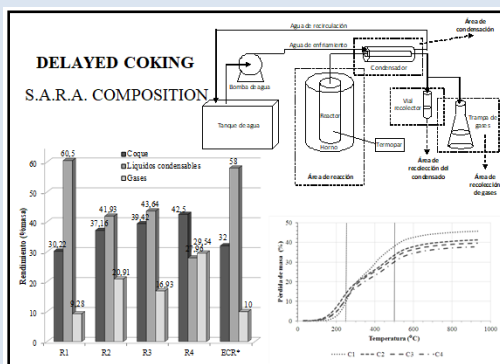


EFFECTO DEL TIPO DE CRUDO ALIMENTADO SOBRE EL RENDIMIENTO Y CALIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA A PARTIR DE RESIDUOS DE VACÍO VENEZOLANOS

Alejandra Meza^{1,2}, Ernesto Ruiz¹, Andreina Da Fonseca¹, Narciso Pérez^{2*}, Gladys Rincón^{2,3}

1: Universidad Central de Venezuela (UCV), Venezuela. 2: Universidad Simón Bolívar (USB), Venezuela. 3: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador

*e-mail: naperez@usb.ve



RESUMEN

Se evaluó el efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la coquización retardada procesando mezclas con concentraciones controladas de los grupos fundamentales (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, S.A.R.A.) provenientes de residuos de vacío de crudos venezolanos. Cada una de las mezclas procesadas tiene uno de los grupos fundamentales en una concentración superior al 50 % másico. El proceso se realizó a escala laboratorio, fueron determinados los rendimientos de los productos y se realizó la caracterización físicoquímica de las mezclas preparadas y de los productos obtenidos (coque y líquidos). Los resultados mostraron que al incrementar la concentración de resinas y asfaltenos o al disminuir la concentración de aromáticos y saturados en la alimentación, se obtiene un incremento del rendimiento de coque y gas, y una disminución en el rendimiento de los líquidos. Con respecto a los análisis físicoquímicos, se observó que en todos los casos, las variables medidas (relación C/H, contenido de metales y azufre) cambian de forma importante a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y condensadas. Estos resultados corresponden con las tendencias teóricas esperadas y evidencian que cada grupo constituyente tiene un efecto notoriamente diferente en los productos obtenidos en el proceso.

Palabras clave: S.A.R.A., Coquización retardada, Productos líquidos y gaseosos, coque.

EFFECT OF OIL TYPE FED ON YIELD AND QUALITY OF DELAYED COKING PRODUCTS FROM VENEZUELAN VACUUM RESIDUES

ABSTRACT

The effect of the feed type on yield and quality of the products of delayed coking from Venezuelan vacuum residuals was evaluated by means of processing mixtures with controlled concentration of the main groups (saturates, aromatics, resins and asphaltenes, S.A.R.A.). Each of the processing mixtures had one of the main groups higher than 50 %w. The process was carried out in laboratory scale and the parameters analyzed were: the yield of products and the physicochemical characterization of the prepared mixtures and the obtained products (coke and liquids). The results showed that an increment in yield of coke and gases, and a diminishing in yield of liquids, is obtained when the resins and asphaltenes concentration is incremented or aromatics and saturates concentration diminished. With regard to physicochemical analysis, it was observed that, in all the cases, the measured variables (C/H, metals, and sulfur content) changed in an important way with increasing the presence of more polar and heavy fractions. The results correspond to the expected theoretical trends and show that each constituent group has a markedly different effect in the products obtained in the process.

Keywords: S.A.R.A., Delayed coking, Liquid and gaseous products, Coke.

1. INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de obtener el mayor beneficio de crudos pesados y extrapesados, es necesario mejorar su calidad por medio de procesos de conversión profunda. Los procesos de conversión incluyen procesos catalíticos y térmicos, a través de los cuales se logra la modificación de las características químicas (estructuras y tamaño) de los hidrocarburos alimentados, mediante su descomposición por craqueo, reestructuración o reformación y cambios en la composición molecular, con el uso de catalizadores (catalíticos) o mediante la adición de cantidades importantes de energía en forma de calor (térmicos). Los procesos de conversión térmica con mayor importancia que se pueden presentar en la refinación de petróleo son la viscorreducción, la coquización fluidizada y la coquización retardada. En Venezuela el proceso de conversión profunda más utilizado es la coquización retardada, el cual consiste en un tratamiento fisicoquímico térmico en donde ocurren fundamentalmente dos tipos de reacciones endotérmicas; una de craqueo térmico y otra de polimerización-condensación.

La química detallada de las moléculas de bajo peso molecular formadas durante el craqueo de las moléculas más grandes ha sido muy estudiada en base al modelado con sustancias puras [1], pero en el caso de las moléculas no volátiles, apenas se comienzan a mostrar ciertos avances en los estudios desarrollados, ya que esta implica una serie de reacciones complejas asociada al tipo de moléculas presentes cuya incierta naturaleza dificulta la definición de la química con un grado apropiado de precisión [1].

Uno de los hechos más importantes comprobado hasta ahora es que cada uno de los grupos característicos de hidrocarburos: S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) tiene un rendimiento diferente en la producción de coque [2] que oscila entre prácticamente cero y un 60% masa, en función de las posibles reacciones de craqueo o de condensación-polimerización en que las fracciones participen [3]. El centro de estos estudios se ha enfocado principalmente en el asfalteno, ya que es éste el que presenta una mayor tendencia a la formación del coque dentro del proceso [2].

El efecto del asfalteno sobre la velocidad de coquización y el rendimiento de coque fue estudiado por Wiehe [4] empleando asfaltenos de distintos orígenes, encontrando que la presencia de azufre alifático influye directamente sobre la velocidad de coquización mientras que la aromaticidad del asfalteno influye en el rendimiento de coque obtenido. Un poco más tarde, Schabron y Speight [5], utilizaron el contenido de asfaltenos para evaluar su efecto en propiedades de los productos obtenidos, específicamente el Carbón Conradson, obteniendo correlaciones que permiten estimar numéricamente esta propiedad a partir de la alimentación del proceso.

Otros estudios como Linares [6] y Requena et al. [7], muestran la influencia del contenido de los grupos S.A.R.A. en los residuos alimentados al proceso sobre diversas propiedades, utilizando residuos de origen industrial (básicamente obtenidos de refinerías venezolanas).

Linares [6] presentó la influencia del contenido de resinas y aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques producidos y del porcentaje de aromáticos de la carga y la relación resina/asfalteno de la carga sobre el rendimiento obtenido del coque, del líquido y del gas. Los resultados mostraron que el índice de textura óptica de los coques está asociado a la distribución de resinas y aromáticos en la carga y a la estructura molecular promedio de la mezcla de hidrocarburos que conforman la carga. En el caso del rendimiento de coque, éste se favorecería tanto con el contenido de aromáticos como con una mayor relación resina/asfalteno en la carga; al igual que una mayor relación resina/asfalteno favorecería el rendimiento de gases y disminuía el de líquidos; recomendando que se realicen nuevos estudios con otras cargas de naturaleza diferente (otra proporción de grupos S.A.R.A.) para complementar los resultados obtenidos.

Los resultados de Requena et al. [7], sugieren que el tipo de microtextura predominante en el coque producido está fuertemente afectada por condiciones físicas del medio de reacción como el régimen de turbulencia, perfil térmico y viscosidad; además de la naturaleza química de la carga por lo que obtener unas propiedades texturales determinadas en el coque, también puede lograrse modificando las variables de proceso (temperatura, presión, carga al coquizador).

Por otro lado, trabajos como el de Salazar [8], Brito [9], Bello et al. [10], resumen la influencia de propiedades claves del proceso de coquización retardada como: temperatura, tiempo de reacción, rampas de calentamiento, orientación del reactor, entrada de gas inerte, relación L/D del reactor, concentración de aditivos en la carga y calidad del producto líquido orgánico (PLO).

En la búsqueda de actualizar el proceso de coquización retardada a partir de la evaluación de las características de coquización de residuos de crudos chinos y sus fracciones S.A.R.A., procesados en ese país, Guo et al. [11], realizaron un estudio para evaluar la capacidad de un crudo y las fracciones S.A.R.A. obtenidas a partir de él, para producir coque a partir de un análisis termogravimétrico, la materia prima consistió en un crudo con carácter básicamente aromático-resínico y con un escaso contenido de asfaltenos (1,9 %masa). Adicionalmente presentan un análisis cinético con el fin de determinar la energía de activación involucrada en la reacción de craqueo. Los resultados más relevantes de ese trabajo corroboran que existe un efecto sinérgico entre las fracciones presentes, que permite que la presencia de saturados en la mezcla favorezca la producción de coque mientras que la presencia de aromáticos la inhibe.

Los diferentes trabajos hasta ahora desarrollados tanto en Venezuela como en el resto del mundo excepto [11], dan cuenta de la influencia de las fracciones S.A.R.A. en las propiedades de los productos de la coquización retardada, a partir de su contribución dentro de un todo, bien sea el crudo o un residual de vacío, cuya composición depende principalmente de su origen, limitando el rango correspondiente a la cantidad de cada fracción presente en la alimentación que ha sido estudiado. Con el fin de extender este rango al máximo posible y evaluar el caso venezolano que hasta ahora no ha sido estudiado, se plantea un primer estudio a escala de laboratorio del proceso de coquización empleando residuos de vacío diseñados y contruidos a partir de crudos venezolanos pesados y extrapesados cuya característica a resaltar es una alta proporción de asfaltenos, para evaluar la influencia que puede tener el contenido y proporción de las fracciones S.A.R.A. y otras características básicas como: contenido de material volátil, de azufre o metales pesados, sobre el rendimiento y

calidad de los productos obtenidos (coque, líquido y gases).

Específicamente, se propuso procesar alimentaciones contruidas y ricas en uno de los cuatro grupos característicos de hidrocarburos: S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), mediante coquización retardada a escala laboratorio, en la búsqueda de establecer la relación existente entre el tipo de alimentación (fracción de S.A.R.A., presente) y la cantidad y calidad de los productos obtenidos, determinada por medio de la caracterización fisicoquímica tanto de la alimentación como de los productos. Las mezclas fueron preparadas a partir de tres residuos de vacío venezolanos identificados según su origen como: Petrozuata, Amuay y Cardón, a partir de los cuales se obtuvieron las fracciones S.A.R.A. constituyentes. Estas fracciones fueron mezcladas manteniendo una composición controlada usando como criterio de preparación una composición mayor al 50% en peso de una de las fracciones S.A.R.A. dando origen a las alimentaciones denominadas residuos base [12] que fueron alimentadas al proceso de coquización retardada. Los resultados son mostrados en el presente trabajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología se dividió en tres partes: I. Preparación del residuo-base, II. Obtención de los productos a escala laboratorio y III. Caracterización de la materia prima y productos.

2.1 Preparación del Residuo-Base

La preparación de los residuos base fue realizada estableciendo un criterio de composición mayor al 50%masa de una de las fracciones S.A.R.A. a partir de los residuos de vacío seleccionados siguiendo la metodología presentada en [12].

2.2 Obtención de los Productos a Escala Laboratorio

El proceso de coquización retardada a escala industrial se reprodujo parcialmente empleando la unidad de coquización retardada a escala laboratorio del Laboratorio de Carbón de la Universidad Simón Bolívar descrito en [13]. Para cada una de las alimentaciones se llevaron a cabo como mínimo tres experimentos con una carga aproximada de 6gr de residuo base, con la finalidad de asegurar no sólo la precisión de los resultados sino también la obtención de suficiente cantidad de coque para su posterior

análisis. En total se realizaron doce experimentos. La Figura 1 muestra las partes que comprenden la unidad de coquización retardada a escala laboratorio. Las condiciones de operación fueron; temperatura igual a 650°C, rampa de calentamiento

de 7°C / min, presión atmosférica y tiempo de reacción de 60 minutos [13]. De este proceso se obtiene una corriente de gases, otra de líquido y el coque de petróleo.

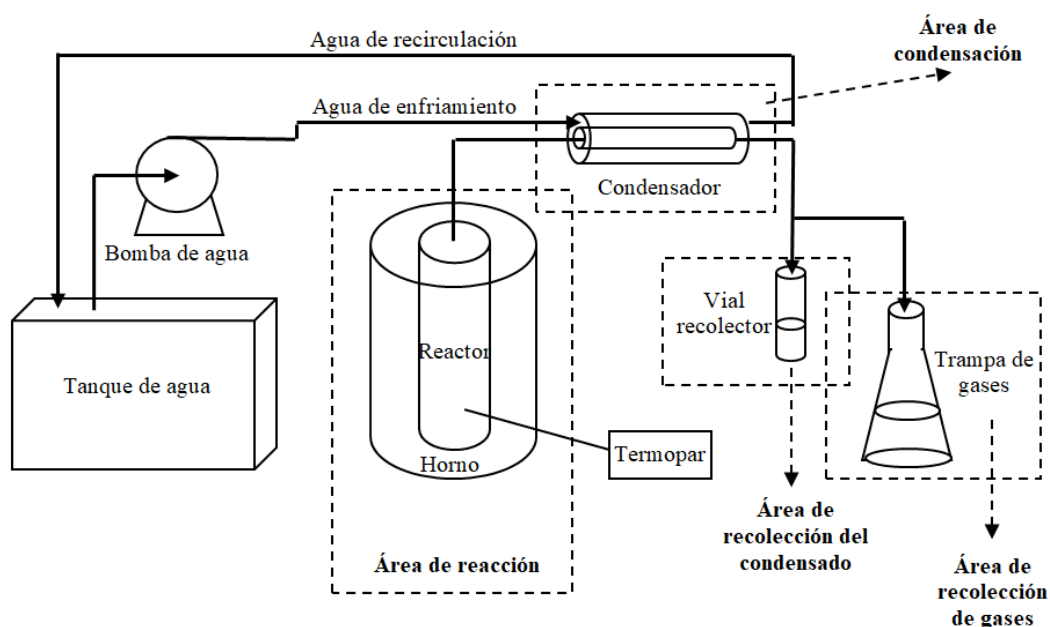


Figura 1. Esquema de la unidad de Coquización Retardada a escala laboratorio empleada.

2.3 Caracterización de la Alimentación y los Productos de la Coquización

Tanto el residuo base como los productos fueron analizados por medio de los siguientes ensayos:

- Contenido de Carbón Conradson: siguiendo la Norma ASTM D189-06 [14].
- Análisis Inmediato: mediante analizador termogravimétrico TAQ-500 haciendo uso de la norma ASTM D5142 [15], este análisis comprende la determinación de: humedad, material volátil y cenizas.
- Análisis Elemental: esta prueba determina el contenido de carbono e hidrógeno presente en el residuo. La determinación de la relación C/H, se realizó siguiendo la Norma COVENIN 2596-89 [16], la cual consiste en quemar una cantidad determinada de muestra en un sistema cerrado, que consta de un tren de absorción donde quedan fijados los productos de la combustión, y por diferencia de masas se conocen los porcentajes totales de carbono e hidrógeno presentes y la determinación del contenido de

azufre total se realizó siguiendo la Norma ASTM D4239 [17], que consiste en quemar la muestra en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de 1250°C, en presencia de peróxido de hidrógeno, el cual absorbe los gases ácidos y por medio de una determinación volumétrica se determina el azufre total.

- Contenido de metales: la determinación del contenido de metales (V y Ni) se realizó siguiendo la Norma EPA-6010 [18]. El método describe la determinación de multi-elementales por ICP-AES utilizando sistemas ópticos secuenciales o simultáneos y visualización axial o radial del plasma y la determinación se realizó en un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP-EA), marca GBC, modelo Integra XL.
- Termogravimetría: se opera bajo la Norma ASTM E1641 [19]. El equipo utilizado es una balanza marca TA Instrument, modelo TAQ500, la cual opera a una temperatura máxima de 1000°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características más importantes de los residuos preparados según la metodología reportada por Meza-Avila et al. [12] se resumen en la Tabla 1, resaltando en cursivas la composición de la fracción mayor a 50% masa que lo identifica como mayoritario en esa fracción en particular, asociando entonces por nomenclatura la letra R a los residuos preparados y los números 1, 2, 3 y 4 (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, respectivamente) a la fracción mayoritaria en el residuo. Las letras C, L y G que se usarán a continuación corresponden a los productos Coque, Líquidos y Gases, respectivamente.

Tabla 1. Caracterización de los Residuos de vacío empleados en la investigación.

Característica	R1	R2	R3	R4
Saturados (% masa)	56,58	1,99	5,21	4,11
Aromáticos (% masa)	14,65	53,45	27,54	21,60
Resinas (% masa)	14,22	22,02	53,92	23,88
Asfaltenos (% masa)	14,55	22,53	13,33	50,42
Carbón Conradson (% masa)	11,82	22,16	24,13	33,98
Humedad (% masa)	0,093	0,222	0,481	0,011
Material volátil (% masa)	93,00	86,31	84,11	82,74
Relación C/H (mol/mol)	0,809	1,155	1,354	1,690
Azufre (% masa)	3,66	4,67	4,58	4,69
Níquel + Vanadio (ppm)	435	651	892	1104

3.1 Proceso de Coquización Retardada

La Figura 2 muestra los rendimientos obtenidos al someter los residuos base al proceso de coquización retardada. El residuo base saturado (R1) presenta el mayor rendimiento a la producción de líquidos condensables (60,5 % masa), como consecuencia de que los saturados representan las moléculas con menor grado de condensación y baja probabilidad de existencia de heteroátomos, que poseen bajos puntos de ebullición y son las primeras en salir del proceso

como gases. Estos gases que luego condensan tienen una tendencia muy baja (0-15% aproximadamente) a formar coque [1].

Como contraparte, el residuo base asfáltico (R4) genera el mayor rendimiento a la producción de coque (42,5 % masa), asociado a que los asfaltenos son los compuestos de mayor peso molecular y poseen un alto grado de condensación [20], además que dentro de las reacciones de craqueo se transforman directamente en coque [21]. Por lo tanto el aumento de la presencia de asfaltenos en el residuo incrementa la producción de coque [3], generando el menor rendimiento de líquidos del grupo.

Con valores intermedios se encuentran los residuos R2 y R3. En este caso, la cantidad de coque producida a partir del residuo aromático (R2) es menor que la obtenida a partir del residuo resínico (R3) (2,26 % menor), resultado que corresponde con el hecho de que los hidrocarburos aromáticos presentan una tendencia menor a la formación de coque [22], y que las resinas poseen en su estructura un alto contenido de heteroátomos que permite su asociación con asfaltenos propiciando la formación de moléculas más condensadas [20] que pueden polimerizarse y/o condensarse con mayor facilidad convirtiéndose en coque. Todos estos resultados corresponden con el comportamiento reportado por [2] y [11] referentes al orden en la actividad de craqueo de las fracciones S.A.R.A. que conforman el crudo (Sat.<Arom.<Res.<Asf.).

Al observar el comportamiento global del rendimiento tanto de líquidos como de gases, puede observarse que al incrementar la fracción pesada en el residuo se incrementa la cantidad de gases obtenida como productos y disminuye la cantidad de líquidos resultantes del proceso. Esta tendencia parece ser seguida por todos los residuos con algunas discrepancias con R2 y R3, ya que para R2 las cantidades de gases y líquidos son superiores e inferiores respectivamente a las obtenidas para R3, desviándose de la tendencia general.

Este hecho podría explicarse con base en que durante las experiencias R2 y R3 se reportó un cambio no controlado de presión interna en el reactor que no fue observado en las otras experiencias, lo cual pudo influir en el tiempo de residencia de los productos dentro del reactor [23]. Esta situación pudo modificar la cinética de las reacciones tanto de craqueo como las de

polimerización-condensación permitiendo que se generaran mayores cantidades de gases por el craqueo y de coque por polimerización-condensación que las esperadas para R2 debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor, y trayendo como consecuencia la reducción del

rendimiento de los líquidos. Y en el caso de R3 favoreciendo las reacciones de polimerización-condensación originando un incremento del rendimiento de líquidos, y disminuyendo por tanto la proporción de gases.

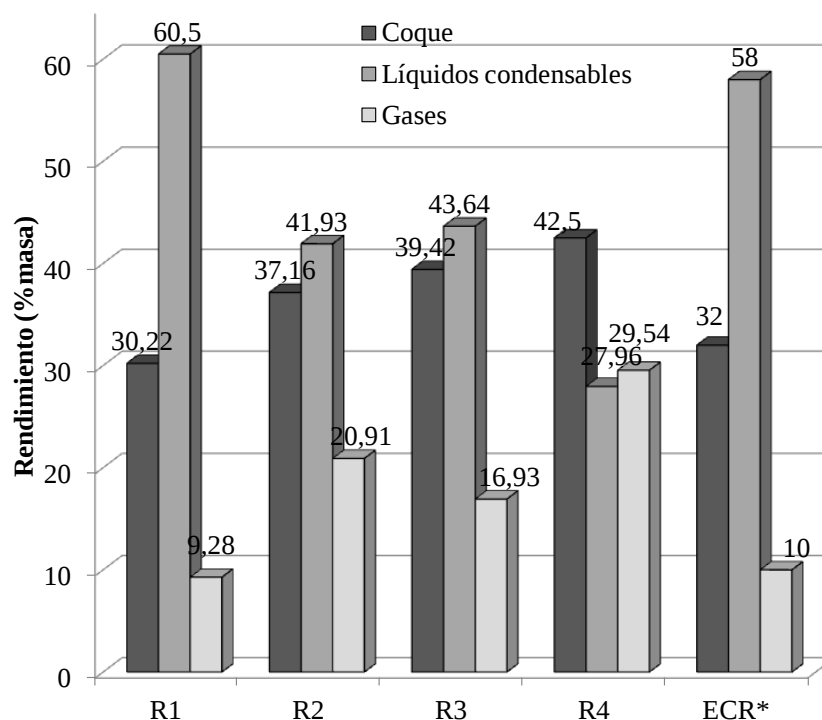


Figura 2. Rendimientos de la Coquización Retardada de los Residuos Preparados. (*) ECR= Estándar Coquización Retardada [21].

Adicionalmente, este resultado también pudiera estar asociado a la presencia de las fracciones en menor proporción másica en los residuos y como ellas interactúan durante las reacciones que se están llevando a cabo, generando diferencias en el rendimiento obtenido, además de la posible acción catalítica de los metales presentes (vanadio-níquel) que pudieran modificar los caminos de reacción que estaría siguiendo cada fracción presente en función de su naturaleza química. Ambas posibilidades podrían favorecer la producción de líquidos y desfavorecer la de gases en el caso de R3, en comparación con los rendimientos obtenidos con R2.

Como resultado de esto, pareciera que ambos residuos R2 y R3 pudieron afectarse pero de manera distinta, hecho que puede estar directamente relacionado con las diferencias existentes en la

naturaleza de ambos residuos (uno altamente aromático y el otro altamente resínico) que conllevan a favorecer cada tipo de reacción por separado en función del tamaño de las moléculas que lo conforman. En el caso de R2 son moléculas menos condensadas que craquean con facilidad por lo que al incrementar el tiempo de residencia se generan más gases. En el caso de R3, las moléculas son mas condensadas sumado al aumento de presión [24] favorecen las reacciones de polimerización-condensación disminuyendo la cantidad de gases e incrementando la de líquidos y la de coque.

Es interesante observar que los hidrocarburos S.A.R.A., no sólo aumentan su peso molecular y el tamaño de sus estructuras al moverse horizontalmente de izquierda a derecha en el nombre S.A.R.A., sino que además aumentan su punto de ebullición y su complejidad estructural

[25].

Con lo anteriormente mencionado se puede intuir que la participación de cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A. en el proceso es individual pero afecta al residuo como un todo, es decir, cada fracción se incorpora modificando o afectando la estructura de manera tal que permite obtener mayor rendimiento en coque en el caso de las fracciones más condensadas u obtener mayor rendimiento en líquidos en el caso de las fracciones menos condensadas.

Es importante destacar que [8] reporta un rendimiento en sus experiencias con respecto a la alimentación de aproximadamente 22%masa en coque al utilizar el mismo equipo de coquización retardada. Este valor es importante debido a que establece un aproximado de lo que se puede llegar a obtener en dicho proceso.

Adicionalmente en la Figura 2 se observan los rendimientos que generalmente se obtienen en el proceso de coquización retardada a escala industrial, al cual se le denominó estándar [21]. Comparando los valores del rendimiento del estándar con el de los residuos preparados, se puede observar que las

modificaciones en la concentración de un residuo se corresponden, ya que al incrementar la presencia de fracciones menos condensadas (saturados) se incrementa el rendimiento a la producción de líquidos condensables y disminuye el de gases y coque, mientras que al aumentar la presencia de fracciones mas condensadas (resina y asfaltenos) se incrementa el rendimiento a la producción de coque y disminuye el rendimiento a la producción de líquidos. Con respecto al residuo aromático se tiene que la variación en los tres rendimientos es similar, lo que es esperado ya que si se observa cómo estos reaccionan en el proceso de coquización [21], se tiene que participan en la producción de los tres tipos de productos. De la misma forma, con estos valores se puede decir que la unidad de coquización retardada a escala laboratorio es capaz de reproducir los porcentajes de rendimiento del proceso realizado a nivel industrial.

3.2 Caracterización del Coque

Los resultados de la caracterización del coque obtenido en el proceso de coquización retardada se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización del coque obtenido del proceso de Coquización Retardada.

Coque	C1	C2	C3	C4	CP-A*
Rendimiento de coque (%masa)	30,22	37,16	39,42	42,50	32,00
Cenizas (%masa)	0,7191	0,7059	0,6878	0,6406	-
Humedad (%masa)	0,09709	0,53710	0,11360	0,39060	-
Material Volátil (%masa)	45,70	41,32	39,66	37,81	-
Relación C/H (adim.)	1,81	2,34	3,15	3,39	1,82
Azufre (%masa)	4,64	5,18	5,28	5,17	-
Níquel + Vanadio (ppm)	1923	1368	1854	1816	1787

(*) Coque industrial colombiano CP-A [26].

3.2.1 Carbón Conradson y Rendimiento de Coque

El rendimiento de coque obtenido (Tabla 2) para cada uno de los residuos es mayor al esperado según los resultados de carbón Conradson de los residuos preparados (Tabla 1). Esta diferencia entre el carbón Conradson y el rendimiento en coque se atribuye principalmente al cambio no controlado de la presión del reactor mencionado previamente. Esta situación no controlada da como resultado que los rendimientos de coque y valores del carbón

Conradson sean superiores a los valores típicos y comunes para la mayoría de las alimentaciones estudiadas hasta ahora (<10%-20%) reportadas en la bibliografía, asemejándose estos valores con los obtenidos recientemente para alimentaciones mucho más condensadas (20%->30% incluso) [27]. A pesar de lo anterior, se observa claramente que se obtiene un mayor rendimiento en coque en la medida que se incrementa las fracciones más condensadas de la alimentación, lo que se traduce en un aumento de su relación C/H que favorece la obtención de

estructuras cada vez más complejas [25]. Esto permite producir mayor cantidad de coque. Demostrando que ambos parámetros (C. Conradson y relación C/H) representan una medida de la predisposición o propensión que posee un residuo para formar carbón [14]. Se puede observar que el coque denominado C1, tiene las propiedades más similares al coque CP-A, y fue posible además obtener un rendimiento en magnitud equivalente al correspondiente al coque industrial (CP-A).

3.2.2 Análisis Inmediato

El contenido de cenizas presente (Tabla 2) es menor al 1%masa para todas las muestras, valor que concuerda con lo reportado en la bibliografía para coques de petróleo [27], indicando que se tiene poca presencia de material incombustible, favoreciendo el poder calorífico que podría tener el coque producido, ya que generalmente para materiales carbonosos un alto contenido de cenizas reduce el poder calorífico [28].

Con respecto al contenido de material volátil, se evidencia que las muestras contienen un alto porcentaje, mayor al esperado para un coque, que debería estar entre 7-10%masa [29]. Se puede observar que el contenido de material volátil disminuye a medida que se incrementa el contenido de pesados en el residuo de alimentación o su relación C/H, comportamiento esperado debido a que la materia volátil está asociada al porcentaje de productos volátiles (excepto humedad) liberados durante el calentamiento del coque bajo condiciones controladas [30].

El alto porcentaje de material volátil confirma lo mostrado en los termogramas del contenido carbonoso (Figura 3), lo cual deja ver que la coquización no fue completa, por lo tanto el rendimiento de coque es mayor al esperado.

El contenido de humedad en el coque corresponde al esperado después de realizar el proceso de coquización, éste sigue siendo menor al 1 % másico, cifras que se corresponden con los reportados por [20] con un rango entre 0,6 % y 2,0 % másico, por lo que se considera que el tipo de alimentación no influye en esta variable sino que depende del contenido inicial que se tenga en el residuo base.

3.2.3 Análisis Elemental

La relación C/H (Tabla 2) aumenta a medida que aumenta el contenido de pesados en el coque,

debido a que se incrementa el grado de condensación de los componentes presentes [20]. Una mayor cantidad de carbono respecto al hidrógeno en la alimentación indica que puede romperse una mayor cantidad de enlaces C-C en las reacciones de craqueo térmico (desmetanización, desalquilación, deshidrogenación) [8], formando coques cada vez más pesados y por ende con un relación C/H mayor [20].

Adicionalmente, se presenta en la Tabla 2, la relación C/H de un residuo industrial colombiano denominado CP-A por Novoa [26], con el cual se observa que los resultados obtenidos se encuentran dentro de los parámetros reproducibles tanto industrialmente como a escala laboratorio.

En cuanto al contenido de azufre, se observa que para C1 la concentración es la menor, lo que se debe a que proviene del residuo saturado para el cual no es esperable encontrar grandes cantidades de heteroátomos de azufre [20]. Para las muestras C2, C3 y C4 se tiene un contenido de azufre mayor al 5%masa, por lo que se considera que las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, concentran gran parte del contenido de azufre en el coque. Partiendo del hecho de que en el caso de los residuos cada vez más pesados el contenido de azufre es mayor fue posible corroborar con estos resultados que la presencia de heteroátomos como el azufre, en el residuo puede favorecer la conversión a coque del mismo como lo afirma [1].

Adicionalmente los resultados obtenidos son los esperados, debido a que como lo reporta [20], el contenido de azufre en el coque en laboratorio se ubica en el intervalo 5,0% y 5,2%masa; mientras que el obtenido a escala comercial se ubica entre 4,9% y 5,2%masa.

3.2.4 Contenido de Metales

Para todas las muestras se tiene que la concentración de metales (Tabla 2) aumentó con respecto a los residuos preparados, esto indica que la mayor parte del contenido metálico se concentró en el producto carbonoso. Al igual que ocurre con los residuos preparados, la concentración de metales aumenta al incrementarse la presencia de fracciones más polares y más condensadas, esto se debe a que en estas fracciones se encuentra una mayor cantidad de compuestos porfirínicos, no porfirínicos y sales de ácidos nafténicos donde se encuentran los metales [31].

Además, al comparar el contenido de metales de los coques obtenidos con un coque industrial colombiano [26], se obtiene que es muy semejante al de los coques obtenidos experimentalmente. En líneas generales, el contenido de metales en el coque está entre 10-3000 ppm para el níquel y de 5-5000 ppm para el vanadio, con respecto a estos rangos se tiene que los coques obtenidos se encuentra dentro de los límites establecidos para los coques de la industria petrolera venezolana [32].

3.2.5 Termogravimetría

Los termogramas (Figura 3) obtenidos para el residuo carbonoso que se encuentra en el reactor luego de realizar el proceso de coquización retardada muestran una rápida pérdida de masa en el intervalo de temperatura que va desde el inicio del experimento hasta 500 °C, lo que corresponde a la descomposición (craqueo térmico) de material volátil, reflejando que en el material carbonoso formado aún existe la presencia de livianos y comprobando así las diferencias mostradas entre los resultados de los análisis de carbón Conradson y el rendimiento de coque obtenido.

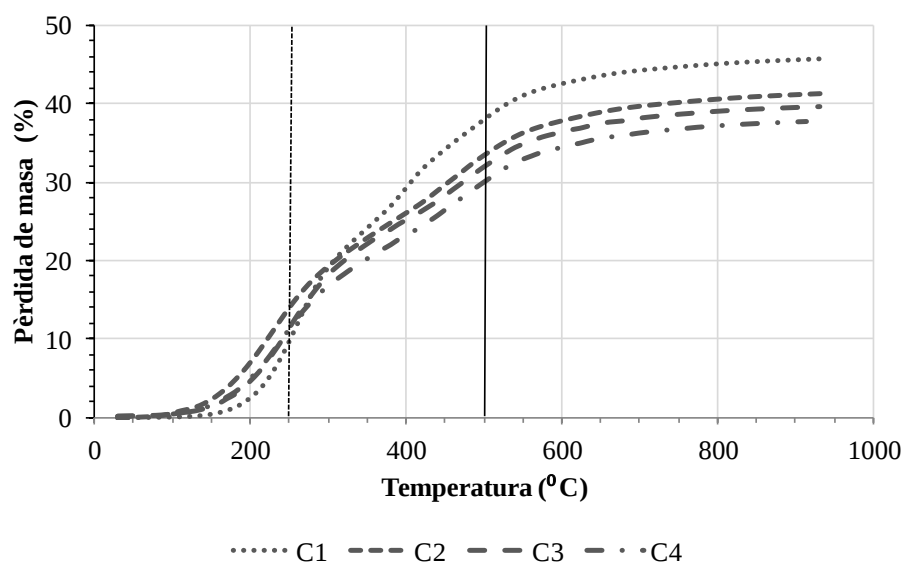


Figura 3. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de Pérdida de Masa.

Al observar las cuatro curvas se tiene un comportamiento parecido al comienzo de la descomposición de craqueo térmico aproximadamente hasta una temperatura de 250 °C, lo que indica que presentan composiciones similares en familias de compuestos que se volatilizan a esa temperatura, luego las curvas se van separando a medida que disminuye la cantidad de material volátil. La muestra C1 es la que presenta una mayor pendiente por lo que ésta tiene la mayor pérdida de masa seguida por las muestras C2, C3 y C4 respectivamente. Este comportamiento indica que cuando el coque proviene de residuos cada vez más pesados y por ende con una relación C/H mayor, éste se hace cada vez más estable térmicamente [30], lo que se evidencia con sus contenidos de material volátil (Tabla 2) ya que C1 presenta la mayor pérdida de masa por tener mayor contenido

de material volátil [30] o por tener posiblemente una mayor porosidad que permitiría a partir de un aporte energético la salida de parte de su contenido en forma de vapores.

3.3 Caracterización de Líquidos Condensables

La caracterización de los líquidos obtenidos en el proceso de coquización se realizó a través de la determinación del contenido de azufre, los resultados se resumen en la Tabla 3. Las muestras L2, L3 y L4 presentan una concentración de azufre similar por lo que aumentar la presencia de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, no altera la concentración de azufre en los líquidos condensables. Este resultado es resaltante porque indica que en la mezcla de destilados obtenidos de la coquización de estos residuos, los hidrocarburos contienen heteroátomos

que son similares entre sí. Con respecto a L1 que representa el destilado de la alimentación de saturados, se tiene que un incremento en esta fracción disminuye la presencia de azufre en los líquidos condensables esto se debe a que los saturados no presentan heteroátomos de azufre en su composición [20].

Tabla 3. Caracterización de los líquidos y gases obtenidos en el proceso de Coquización Retardada.

Productos	Azufre (% másico)
Líquidos Condensables	
L1	2,21
L2	2,73
L3	2,73
L4	2,70
Gases	
G1	9,92
G2	7,65
G3	7,71
G4	5,88

3.4 Caracterización de Gases

En el caso de los gases sólo se realizó la medición del contenido de azufre (Tabla 3). Estos valores se obtuvieron mediante un balance de masa y reflejan una ligera tendencia con excepción de G3 a disminuir al mismo tiempo que se incrementa la relación C/H del residuo (Tabla 2).

Con respecto a G1 (Tabla 4) que presenta el mayor contenido de azufre a pesar de provenir del residuo saturado, se atribuye su alto contenido al presente en el residuo base utilizado, ya que tanto para los líquidos como para el coque producido el contenido de azufre fue bajo, por lo que el azufre presente en el residuo se asocia a estructuras sencillas donde es más fácil que reaccione y se libere como H_2S . Para G2, G3 y G4 el contenido de azufre es el esperado ya que en los residuos más pesados, el azufre se encuentra en el interior de las moléculas [20] como sustituyente del carbono, dificultándose así su combustión y que pueda ser liberado como H_2S .

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió verificar que un incremento en la concentración de fracciones más

condensadas (resinas y asfaltenos) favorece la producción de coque en el proceso de coquización retardada e incrementa la relación C/H y la proporción de azufre y metales como níquel y vanadio tanto en el residuo alimentado como en el coque que se obtiene a partir de él, disminuyendo la cantidad de material volátil presente en los mismos. Por otro lado, el aumento de fracciones menos condensadas (saturados o aromáticos) favorece la producción de líquidos en el proceso.

Tanto en los residuos alimentados y los productos líquidos y el coque, las variables medidas (C/H, contenido de metales y azufre) cambian drásticamente a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y más condensadas.

Además pudo observarse un efecto sinérgico esperable entre las variables operacionales (presión, tiempo de residencia) y el tipo de carga alimentada al reactor de coquización y fue posible reproducir en la escala de laboratorio empleada tanto el rendimiento como las características de los productos obtenidos a escala industrial.

Es posible considerar que la participación de cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A. afecta el residuo de manera tal que permite obtener mayor rendimiento en coque en el caso de las fracciones más condensadas u obtener mayor rendimiento en líquidos en el caso de las fracciones menos condensadas.

Por último, desde el punto de vista experimental, se demostró que composiciones másicas de por los menos el 50 % másico de alguno de los grupos S.A.R.A. permiten obtener residuos con características diferenciadoras que facilitan el análisis o estudio de la afectación de estos grupos en el rendimiento y propiedades de los productos de la coquización retardada.

5. REFERENCIAS

- [1]. Speight J. The chemistry and technology of petroleum. 5th ed. Boca Ratón: CRC Press, 2014, pp. 412-464, 499-533.
- [2]. Speight J. Korean J. Chem. Eng. 1998; 15(1): 1-8.
- [3]. Sawarkar A., Pandit A., Samant S., Joshi J.. Can J. Chem Eng. 2007; 85: 1-24.
- [4]. Wiehe, I. Ind. Eng. Chem. Res. 1993; 32(11): 2447-2454.
- [5]. Schabron, J. F., Speight, J. G. Revue de L'Institut Français du Pétrole. 1997; 52 (1).
- [6]. Linares, A. Estudio de la naturaleza química de la

- carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Caracas. Venezuela, Universidad Central de Venezuela, 2003.
- [7]. Requena, A., Pérez, M., Delgado, L. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 2008; 23(3): 103-112.
- [8]. Salazar S. Estudio del Proceso de Coquización Retardada a Escala de Laboratorio. Trabajo de Grado (Maestría), Sartenejas, Venezuela, Univ. Simón Bolívar, 2012.
- [9]. Brito, A. Mejoramiento de una planta de coquización retardada a escala laboratorio. Miniproyecto (Ingeniería Química), Sartenejas, Venezuela, Universidad Simón Bolívar, 2014.
- [10]. Bello O., Ademodi B., Macaulay S. & Latinwo G. (2006). Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2006; 23(03): 331-339.
- [11]. Guo, A., Zhang, X. & Wang, Z. Fuel processing and technology. 2008; 89: 643-650.
- [12]. Meza-Ávila A., Da Fonseca-Rodríguez A., Ruiz-Hernández E., Pérez-Santodomingo N., Rincón-Polo G. Ingeniería Investigación y Tecnología. 2016; XVII (4), octubre-diciembre: 435-441.
- [13]. Salazar S., Pérez N., Urbina R., Meza A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35(2): 326-333.
- [14]. Norma ASTM Standard D189-06. Standard test method for Conradson Carbon residue of petroleum products. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [15]. Norma ASTM D5142-09. Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [16]. Norma COVENIN 2596-89. Carbón y coque. Determinación del contenido de carbono e hidrógeno. Venezuela, 1989.
- [17]. Norma ASTM Standard D4239-05. Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998.
- [18]. Método EPA-6010. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, 2007.
- [19]. Norma ASTM Standard E1641. Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- [20]. Requena A. Formación de Mesofase en Crudos Pesados y sus Residuales. Trabajo de Ascenso, Sartenejas, Venezuela, Univ. Simón Bolívar, 2007.
- [21]. Perea Y. Implementación de una unidad de delayed coking como mejora de los rendimientos y optimización del fraccionamiento de crudo pesado. Tesis (Ingeniería), Lima, Perú, Univ. Nac. de Ing., 2009.
- [22]. Simanzhenkov V., Idem R. Crude Oil Chemistry. New York: Marcel Dekker, 2005, pp. 301-340.
- [23]. Da Fonseca A., Ruiz E. Evaluación del efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la coquización retardada. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Caracas, Venezuela. Univ. Central de Venezuela, 2014.
- [24]. Sharma B. Fuels and Petroleum Processing. Goel Publishing House, 1998, pp. F148-F190.
- [25]. Delgado J. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369A. Mérida, Venezuela: Univ. de los Andes, 2006, pp. 1-15.
- [26]. Novoa L. Aprovechamiento de Coque de Petróleo como Aditivo en la Producción de Coque Siderúrgico. Trabajo de Grado (Maestría Ing. Química y Ambiental), Bogotá, Colombia. Univ. Nac. de Colombia, 2011.
- [27]. Meyers R. "ConocoPhillips Delayed Coking Process y FW Delayed-Coking Process". En: Handbook of Petroleum Refining Processes, New York: McGraw-Hill, 1997, pp. 12.25-12.37.
- [28]. Thomas L. Coal Geology. England: John Wiley & Sons, 2002, pp. 106-107.
- [29]. Gary J. Refino del Petróleo. Barcelona, España: Reverte, 1980, pp. 57-70.
- [30]. García G. Estudio del comportamiento térmico del coque de petróleo y de sus mezclas con carbonos bituminosos colombianos. Trabajo de Grado, Bogotá, Colombia, Univ. Nac. de Colombia, 2011.
- [31]. Campos G. Ciencia. 2012; 20 (1), En.-Mar: 52-59.
- [32]. López M. Estudio de las reacciones de condensación/polimerización de las fracciones SARA de un residual de refinación. Trabajo de Grado (Licenciatura en Química), Sartenejas, Venezuela. Univ. Simón Bolívar, 2004.