

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA NATURALEZA QUÍMICA DE LA CARGA AL COQUIFICADOR RETARDADO Y SU RELACIÓN CON EL LECHO DE COQUE FORMADO EN EL TAMBOR

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para Optar por el Título de
Ingeniero Químico
Por la Br. Linares Corrales, Alejandra Carolina

CARACAS, MAYO 2003

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA NATURALEZA QUÍMICA DE LA CARGA AL COQUIFICADOR RETARDADO Y SU RELACIÓN CON EL LECHO DE COQUE FORMADO EN EL TAMBOR

TUTOR ACADÉMICO: Ing. Humberto Kum
TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Maria Specht
Ing. Jorge Guerrero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para Optar por el Título de
Ingeniero Químico
Por la Br. Linares Corrales, Alejandra Carolina

CARACAS, MAYO 2003

Linares, C. Alejandra, C.

**ESTUDIO DE LA NATURALEZA QUÍMICA DE LA CARGA AL
COQUIFICADOR RETARDADO Y SU RELACIÓN CON EL LECHO DE
COQUE FORMADO EN EL TAMBOR.**

Tutor Académico: Prof. Humberto Kum

Tutores Industriales: ing. Maria Specht e Ing. Jorge Guerrero.

**Tesis. Caracas. U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. 2003, 170 pág.**

Resumen. La coquificación retardada es un proceso de conversión profunda cuyo propósito principal es la producción de gasóleos craqueados a partir del residuo que proviene de la destilación al vacío. La unidad de coquificación esta formada por trenes de reacción, cada uno constituido por un horno y un par de tambores que operan en dos etapas: Coquificación y Decoquificación. A medida que se ha incrementado el procesamiento de residuos que provienen de crudos pesados y extrapesados se han originado problemas operacionales durante la etapa de decoquificación que ponen en riesgo la seguridad de los trabajadores y pueden ocasionar disminución de la carga al proceso.

La finalidad de este Trabajo Especial de Grado es estudiar la naturaleza química de la carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor, el cual está orientado a conocer el origen de este problema. Para alcanzar dicho objetivo se evaluaron propiedades de interés a diferentes muestras de residuos de vacío y coque, provenientes de varias refinerías del país y de la planta piloto de INTEVEP. A las muestras de carga se le realizó una caracterización elemental que incluye estructuras moleculares promedio y a las muestras de coque se le realizó una caracterización microestructural que se piensa están asociadas con la estabilidad mecánica del lecho de coque en el tambor de coquificación. A objeto de tratar de interrelacionar las propiedades de las cargas con las de los coques fueron realizados numerosos gráficos, evaluando posibles

tendencias. De este estudio se obtuvo 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. Igualmente, el área superficial y volumen de poros de los coques correlacionó con la distribución SARA de la carga. Además, se evaluaron tendencias entre las propiedades de la carga y el rendimiento de productos. Este estudio condujo a hallar correlaciones entre el Índice de Condensación y la relación Resinas/Asfaltenos con el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación.

Otra de las conclusiones más importante de este trabajo es la diferencia encontrada en las cargas al proceso de coquificación retardada de Sincor y Petrozuata.

DEDICATORIA

Este Trabajo Especial de Grado que marca una etapa final de mi vida, y el comienzo de otra, lo dedico a todas las personas que me acompañaron y dieron su apoyo durante el desarrollo de mi carrera. Por ello se lo dedico...

A mis padres por ser las personas que me enseñaron a mantenerme firme y seguir adelante pese a las adversidades.

A mi Abuela Gabriela y a mis tíos Jesús y Fidel, quienes en vida me brindaron su apoyo en los momentos más difíciles y siempre estarán presentes.

A mi tío Alejandro Corrales quien creyó en mí y me ayudó a seguir adelante.

A mis hermanas: Marbiela, Kenia, Mary, Argelia, Elvis y Erika por existir y ser mucho más que hermanas para mí.

A mi sobrina Esther a quien debo muchas lecciones de mi vida.

A mis amigos, aquellos que estuvieron en todo momento: Carmen Luna, Sabina López, Alejandro Rivas, Maryoska Pamelá, Humberto Rodríguez, Oscar Zamora y Nelson Rodríguez. Ellos fueron mi familia lejos de mi hogar, mi compañía durante toda mi etapa universitaria.

AGRADECIMIENTOS

El haber alcanzado uno de mis mas anhelados sueños, graduarme de Ingeniero Químico, es un éxito que he logrado gracias a muchas personas que estuvieron en el momento y lugar adecuado para colocar el granito de arena, que junto a muchos otros sentaron las bases sobre las cuales hoy estoy de pie. Por ello agradezco a...

La Prof. Cecilia Graterol por haber confiado en mi y darme la oportunidad de estudiar en la Universidad Central de Venezuela.

Mis profesores del núcleo de Cagua: Magda Herrera, Isabel Días, Rafael Espinosa, Ennodio Reina, Pedro Acosta, Juan Saba, Silfredo Leal; quienes con su enseñanza hicieron que el resto de la carrera fuese menos difícil.

Mis Profesores de Carrera: Anubis Pérez, Carlos Molaes, Gonzalo Feijoo, Berenice Blanco, Mari luz Alonso, Ruben Biggot, Luis García, Ivis Marquina, Rosalba Sciamna, Ángel García y Wadou Baré, de quienes aprendí mucho mas que conocimientos académicos.

Mis preparadores y Amigos: Edgar Vivas, José Castro, Richard Domínguez y Héctor Poon, quienes me ayudaron cuando los necesité.

Todos mis compañeros y amigos, y en particular a: Ismary González, Amry Palacio, Karina Cuevas, Liliana Hernández, Rosa Autori, Patrick Rodríguez, Thanne González, Karosky Zerlin, Tabata Gil, Ricardo Sardella y Humberto Torres, quienes estuvieron conmigo en momentos muy importantes.

A Jorge Guerrero por ser mas que mi tutor es una persona de la cual aprendí mucho y alguien que siempre tendré presente.

A Youssef Espidel y Henry Marcano quienes sin ser mis tutores estuvieron siempre en los momentos que los necesité dedicando mucho tiempo y esfuerzo a la realización de este Trabajo Especial de Grado.

Especialmente quiero dar las gracias a mis tutores: Maria Isabel Specht y Humberto Kum, quienes me guiaron a tomar decisiones muy importantes para la culminación de mi tesis.

A José Francisco Fernández quien siempre me tendió la mano y me brindo palabras de aliento en momentos difíciles.

Todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo especial de grado, y en especial a: Juan Carlos Morín, Mario Lattanzio, Lante Carboognani, Clementina Sosa, Gustavo Velutini y Gustavo Trujillo.

Oscar y Luz Mari Pamelá dos personas que fueron partícipes en el alcance de esta meta.

Mis Familiares David Linares y a mi primo Francisco Hernández quienes me tendieron su mano cuando lo necesite.

Indice General

<i>Capítulo I-Introducción</i>	1
<i>Capítulo II-Objetivos</i>	4
<i>Capítulo III-Marco Teórico</i>	5
3.1 Procesos del Mejoramiento de Crudos Pesados y/o Residuos	5
3.2 Coquificación Retardada	6
3.2.1 Descripción del proceso de Coquificación Retardada.....	6
3.2.2 Variables de Operación	9
3.2.2.1 Temperatura.....	9
3.2.2.2 Presión.....	9
3.2.2.3 Relación de Reciclo	10
3.2.2.4 Tiempo de Residencia en el Tambor.....	10
3.2.2.5 Alimentación Fresca.....	11
3.2.3 Planta Piloto de INTEVEP	11
3.2.3.1 Descripción de la Planta Piloto de coquificación.....	12
3.3 Carga al Proceso de Coquificación Retardada	13
3.3.1 Clasificación de los Componentes de la Carga.....	14
3.3.2 Parámetros Moleculares Promedio	16
3.3.3 Metales y Heteroátomos	17
3.2.4 Gravedad °API	18
3.3.5 Carbón Conradson	19
3.4 Química del Proceso de Coquificación Retardada	19
3.4.1 Craqueo Térmico	21
3.4.2 Mecanismos de Formación de Coque	22
3.4.3 Reacciones Típicas	24
3.5 Coque de Petróleo	26
3.5.1 Tipos de coque	26
3.5.1.1 Coque Esponja	26
3.5.1.2 Coque Aguja	27

3.5.1.3 Coque Colmena	28
3.5.1.4 Coque Perdigón.....	28
3.5.2 Calidad del Coque.....	29
3.5.2.1 Índice de Molturabilidad (HGI)	29
3.5.2.2 Contenido de Material Volátil	30
3.5.2.3 Contenido de Azufre y Metales	30
3.5.3 Características Microestructurales del Coque.....	30
3.5.3.1 Porosidad	31
3.5.3.2 Área Superficial	31
3.5.3.3 Índice de Textura Óptica	31
Capítulo IV- Metodología.....	33
4.1 Búsqueda y Revisión Bibliográfica	34
4.2 Aprendizaje del Manejo de Equipos.....	34
4.2.1 Descripción de Equipos	35
4.2.1.1 Equipo de Resonancia Magnética Nuclear	35
4.2.1.2 Sistema Cromatográfico	36
4.2.1.3 Equipo de penetración Hidrojet.....	37
4.3 Muestras a Evaluar	38
4.4 Plan Experimental.....	38
4.4.1 Caracterización de las Cargas.....	38
4.4.1.1 Gravedad API	39
4.4.1.2 Contenido de Carbón Conradson	39
4.4.1.3 Contenido de Azufre y Metales	40
4.4.1.4 Separación de las fracciones de SARA.....	40
4.4.1.4.1 Precipitación de solubles e insolubles en n- heptano	41
4.4.1.4.2 Separación de Saturados, Aromáticos y Resinas....	41
4.4.1.5 Peso Molecular Promedio	43
4.4.1.6 Contenido de Carbono e Hidrógeno.....	43

4.4.1.7	Parámetros moleculares promedio de las cargas y las fracciones de Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.....	44
4.4.2	Determinación de las propiedades de los coques.....	45
4.4.2.1	Índice de Textura Óptica	46
4.4.2.2	Área Superficial, Volumen y Densidad de poros.....	46
4.4.2.3	Dureza del coque por hidrojet.....	46
4.4.3	Pruebas en Planta Piloto	46
4.4.3.1	Rendimientos de Productos	47
Capítulo V Análisis de Resultados.....		48
5.1	Propiedades de las cargas.....	48
5.1.1	Caracterización elemental de la carga.....	49
5.1.2	Parámetros moleculares promedio.....	53
5.2	Propiedades de los coques.....	64
5.3	Estudio de la influencia de las características de la carga sobre las propiedades de los coques.....	69
5.4	Estudio de la influencia de las características de la carga sobre los rendimientos de productos que se obtienen en el proceso de coquificación retardada.....	87
5.5	Comparación entre las propiedades de los coques producidos en la Planta Piloto de INTEVEP.....	103
5.5.1	Dureza hidrojet de los lechos de coque producidos en la planta piloto de INTEVEP.....	109
5.6	Comparación entre los coques producidos en la refinería y en la planta piloto de INTEVEP.....	111
Capítulo VI Conclusiones.....		119
Capítulo VI Conclusiones.....		119
Capítulo VII Recomendaciones.....		122
Capítulo VIII Bibliografía.....		124
Apéndice A: Índice de textura óptica.....		126
Apéndice B: Metales pesados & propiedades de los coques.....		130

<i>Apéndice C: SARA & propiedades de los coques.....</i>	132
<i>Apéndice D: PMP & Propiedades de los coques.....</i>	141
<i>Apéndice E: IC y fa & propiedades de los coques.....</i>	149
<i>Apéndice F: SARA & rendimientos.....</i>	165
<i>Apéndice G: PMP & rendimientos.....</i>	167
<i>Apéndice H: IC y fa & rendimientos.....</i>	169

Índice de Tablas

Tabla 3.5.1: Nomenclatura para identificar las texturas ópticas de superficies pulidas de coque y el factor ITO asociado a las mismas	32
Tabla 4.4.1: Ensayos que se realizaron a cada una de las muestras de carga.....	41
Tabla 4.4.2: Ensayos realizados a cada una de las muestras de coque.....	45
Tabla 5: Identificación de cada una de las muestras en los gráficos.....	48
Tabla 5.1.1: Comparación de las propiedades de las cargas que conforman parte su caracterización elemental	49
Tabla 5.1.2: Comparación entre la concentración en p/p del SARA, Relación R/Asf y relación R/A, de las muestras de carga.....	51
Tabla 5.1.3: Comparación entre los pesos moleculares promedio de las cargas y su respectiva fracción de aromáticos resinas y asfaltenos.....	53
Tabla 5.1.4: Comparación entre el número de sustituciones por molécula promedio de la diferentes muestras estudiadas.....	55
Tabla 5.1.5: Comparación entre el número de carbonos por sustitución de la molécula promedio de las muestras estudiadas.	55
Tabla 5.1.6: Comparación de la aromaticidad de las cargas y de sus fracciones de asfaltenos, resinas y aromáticos.....	58
Tabla 5.1.7: Comparación entre el Índice de condensación tanto de las cargas como de sus fracciones de asfaltenos, resinas y aromáticos.....	59
Tabla 5.1.8: Comparación entre las estructuras moleculares promedio de la fracción de resinas en cada una de las cargas.....	63
Tabla 5.2.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques obtenidos en la sección de tope, medio y fondo del tambor de coquificación.....	65

Tabla 5.2.2: Comparación del área superficial de los coques de tope medio y fondo producidas en el tambor de coquificación.....	67
Tabla 5.2.3: Comparación entre el volumen total de poros de los coques de tope, medio y fondo producidos en el tambor de coquificación....	67
Tabla 5.2.4: Comparación de los diámetros de poros de los coques de tope medio y fondo producidos en el tambor de coquificación.....	67
Tabla 5.3.1: Fracción liviana y pesada de cada una de las muestras de carga.	79
Tabla 5.4.1: Comparación entre los rendimientos de los productos obtenidos al procesar cada una de las cargas en la planta piloto de coquificación retardada.....	88
Tabla 5.4.2: Comparación del porcentaje de naftenos y el número de sustituciones por molécula en la fracción de resinas.....	98
Tabla 5.5.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques producidos en planta piloto.....	104
Tabla 5.5.2: Comparación del área superficial de los coques producidos en planta piloto.....	105
Tabla 5.5.3: Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto.....	106
Tabla 5.5.4: Comparación del diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto.....	107
Tabla 5.5.5: Escala de dureza asignada a cada lecho de coque	110
Tabla 5.6.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques producidos en refinería y planta piloto.....	112
Tabla 5.6.2: Comparación de los cocientes entre el ITO de planta piloto y refinería.....	114
Tabla 5.6.3: Comparación entre el área superficial de los coques producidos en refinería y planta piloto.....	114
Tabla 5.6.4: Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en refinería y la planta piloto.....	114

Tabla 5.6.5: Comparación entre el diámetro promedio de poros de los coques producidos en refinería y la planta piloto.....	114
Tabla 5.6.6: Comparación entre los cocientes del volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería.....	117
Tabla 5.6.7 Comparación entre el cociente del diámetro promedio de poros de los coques de refinería y planta piloto.....	117

Indice de Figuras

Fig. 3.2.1: Diagrama de flujo simplificado del proceso de Coquificación Retardada.....	7
Fig. 3.2.2: Diagrama simplificado de la planta piloto de Coquificación Retardada	12
Fig. 3.3.1: Ejemplos de Estructuras Parafínicas	14
Fig. 3.3.2: Ejemplos de Moléculas Aromáticas	14
Fig. 3.3.3: Ejemplos de estructuras de las moléculas a) Resinas y b) Asfaltenos.....	15
Fig. 3.3.4: Determinación del Índice de Condensación y Aromaticidad; e Ilustración de los carbonos puentes, no puentes, de condensación y parafínicos para las molécula dibujada.....	17
Fig. 3.4.1: Mecanismo de Formación de coque a partir de aromáticos con cadenas parafínicas.....	23
Fig. 3.5.1: Muestras de los tipos de coque a) Perdigón b)Esponja.....	26
Fig. 3.5.2: Ejemplos de diferentes texturas que se pueden encontrar en los materiales sólidos.....	32
Fig. 4.2.1: Equipo de Resonancia Magnética Nuclear	36
Fig. 4.2.2: Sistema Cromatográfico	37
Fig. 4.2.3: Herramienta usada para el ensayo de Penetración del Lecho de Coque.....	37
Fig. 4.3.1: Diagrama esquemático de los procesos mediante los cuales se obtuvieron las muestras de coque.....	38
Fig. 4.4.1: Decaimiento Libre de la Magnetización	44
Fig. 4.4.2: Espectro de Resonancia Magnética	45
Fig. 5.1.1: Grafico comparativo de la relación C/H, °API y contenido de azufre de las cargas estudiadas.....	50
Fig. 5.1.2: Grafico comparativo del contenido de carbón Conradson de las muestras de carga.....	50

Fig. 5.1.3: Grafico comparativo del contenido de vanadio y níquel de las cargas.....	51
Fig. 5.1.4: Gráfico comparativo de la distribución SARA en la cargas.....	52
Fig. 5.1.5: Grafico comparativo de los PMP de las cargas y su fracción de aromáticos y resinas.....	54
Fig. 5.1.6: Grafico comparativo del peso molecular promedio de los asfaltenos.....	54
Fig. 5.1.7: Influencia del numero de sustituciones por molécula promedio de a) la carga y b) fracción de asfaltenos.....	56
Fig. 5.1.8 Influencia del número de sustituciones por molécula promedio de resinas sobre el PMP de esta fracción.....	56
Fig. 5.1.9 Influencia del número de carbonos por sustitución de la molécula promedio sobre el PMP de la fracción aromática.....	56
Fig.5.1.10: Grafico Comparativo de la Aromaticidad de las Cargas a Coquificación Retardada y sus Fracciones de Asfaltenos, Resinas y Aromáticos.....	57
Fig. 5.1.11: Correlaciones entre la aromaticidad de las cargas y su fracción de a) Asfaltenos y b) Resinas.....	58
Fig. 5.1.12: Índice de Condensación de las cargas a Coquificación Retardada y sus fracciones de Asfaltenos, Resinas y Aromáticos.....	59
Fig. 5.1.13: Correlación entre el índice de condensación de las cargas y su fracción de a) Asfaltenos y b) Resinas.....	60
Fig. 5.1.14: Relación entre la aromaticidad y el índice de condensación de las cargas.....	61
Fig. 5.1.15 Relación entre la aromaticidad y el índice de condensación de los asfaltenos.....	61
Fig. 5.1.16: Relación entre el Índice de condensación y la aromaticidad de las resinas.....	61

Fig. 5.1.17: Relación entre el Índice de condensación y la aromaticidad de los aromáticos.....	61
Fig. 5.2.1: Grafico comparativo del índice de textura óptica de los lechos de coque obtenidos en refinería.....	66
Fig. 5.2.2: Comparación entre a)área superficial, b) Volumen y c) Diámetro de poros de los coques de tope, medio y fondo producidos en el tambor de coquificación.....	68
Fig. 5.3.1: Influencia del contenido de metales pesados sobre el índice de textura óptica de los coques obtenidos en la secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	70
Fig.5.3.2: Influencia del contenido de metales sobre las propiedades de los coques a) volumen total de poros de los coques de la sección media del tambor y b) Diámetro promedio de poros en los coques del fondo del tambor de coquificación.....	71
Fig. 5.3.3: Influencia del porcentaje de aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques de a)Tope, b)medio y c)fondo del tambor de coquificación.....	72
Fig. 5.3.4: Influencia del porcentaje de aromáticos sobre el área superficial de los coques de a)tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	74
Fig. 5.3.5 Influencia del porcentaje de resinas sobre el índice de textura óptica de los coques producidos en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor coquificador.....	75
Fig. 5.3.6 Efecto de la Relación Resinas /Aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques producidos en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor coquificador.....	75
Fig. 5.3.7 Efecto del contenido de resinas sobre el área superficial de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	76

Fig. 5.3.8 Efecto del contenido de resinas sobre el volumen total de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	76
Fig. 5.3.9: Efecto del contenido de Resinas sobre el diámetro de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	77
Fig. 5.3.10: Efecto del contenido de livianos sobre el área superficial de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	78
Fig. 5.3.11: Efecto del contenido de livianos sobre el volumen total de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	78
Fig. 5.3.12 Efecto de la relación Resinas/Asfaltenos sobre el índice de textura óptica de los coques de a) Tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	80
Fig. 5.3.13: Influencia del peso molecular promedio de los aromáticos en el índice de textura óptica de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	80
Fig. 5.3.14: Influencia del índice de condensación de las a) cargas y b) resinas sobre el índice de textura óptica de los coques de tope del tambor de coquificación.....	82
Fig. 5.3.15: Influencia del índice de condensación de las resinas sobre el volumen de poros en los coques de tope del tambor de coquificación.....	82
Fig. 5.3.16 Influencia del índice de condensación de los asfaltenos sobre el Diámetro promedio de poros en los coques de la sección media del tambor.....	82
Fig. 5.3.17 Influencia de la aromaticidad de las cargas sobre el índice de textura óptica de los coques de fondo del tambor.....	83

Fig. 5.3.18 Influencia de la aromaticidad de las cargas sobre el diámetro de poros de los coques de la sección media del tambor.....	83
Fig. 5.3.19: Relación entre la aromaticidad de las cargas y el volumen total de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	84
Fig.5.3.20: Relación entre el diámetro promedio de poros de la sección de fondo con la aromaticidad de a) las resinas y b) aromáticos.....	85
Fig. 5.3.21: Influencia de la aromaticidad de los asfaltenos sobre el Diámetro promedio de poros de los coques de la sección a) media y b) fondo del tambor de coquificación.....	85
Fig. 5.4.1: Influencia del porcentaje de a) Aromáticos y b) Resinas, de la carga, sobre el rendimiento de coque.....	89
Fig.5.4.2: Influencia del porcentaje de saturados sobre el rendimiento de líquidos obtenidos en el proceso de coquificación.....	89
Fig. 5.4.3: Influencia del porcentaje de asfaltenos sobre el rendimiento de LPG obtenido en el proceso de coquificación.....	89
Fig. 5.4.4: Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) líquidos y d) coque, en función de la relación Resinas/Asfaltenos de la carga.....	90
Fig. 5.4.5: Influencia del peso molecular promedio de la carga sobre el rendimiento de LPG.....	91
Fig. 5.4.6: Influencia del peso molecular promedio de las resinas sobre el rendimiento de a) LPG y b) Coque, al procesar la carga en la planta piloto de coquificación.....	92
Fig. 5.4.7: Relación entre el PMP de los aromáticos y a) el rendimiento a LPG,b) Porcentaje de naftenos en la fracción aromática.....	93
Fig. 5.4.8: Influencia del Peso molecular promedio de los aromáticos sobre el rendimiento a coque.....	93
Fig.5.4.9: Efecto del peso molecular promedio de los asfaltenos sobre el rendimiento de a) Gas y b) Coque.....	94

Fig. 5.4.10 Influencia del índice de condensación de las cargas sobre el rendimiento de a) Gas, b) Líquidos y c) Coque, obtenidos durante el proceso de coquificación retardada.....	95
Fig. 5.4.11 Influencia de la aromaticidad de las cargas en el rendimiento de a) Gas, b)líquidos y c) Coque.....	96
Fig. 5.4.12 Influencia del número de carbonos por sustitución de la molécula promedio de la carga sobre la aromaticidad de la misma.....	96
Fig. 5.4.13 Influencia del índice de condensación de las resinas sobre el rendimiento de a)LPG, b) Líquidos y c) Coque.....	97
Fig. 5.4.14 Influencia del índice de condensación de los aromáticos sobre el rendimiento de LPG.....	99
Fig. 5.4.15 Influencia del índice de condensación de los asfaltenos sobre el rendimiento de Gas.....	99
Fig. 5.4.16 Influencia de la aromaticidad de los asfaltenos en el rendimiento de a)Gas, b)LPG, c) Líquidos y Coque.....	100
Fig.5.4.17 Influencia del número de carbonos por sustitución en la aromaticidad de la molécula promedio de la fracción de asfaltenos.....	101
Fig. 5.5.1 Comparación entre el ITO de los coques de tope, medio y fondo producidos en planta piloto.....	104
Fig. 5.5.2 Comparación del área superficial de los coques producidos en planta piloto.....	105
Fig. 5.5.3 Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto.....	106
Fig. 5.5.4 Comparación entre el diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto.....	108
Fig. 5.5.5 Comparación de la dureza hidrojet de los lechos de coque producidos en planta piloto.....	109

Fig. 5.5.6 Relación entre la Dureza hidrojet y a) el porcentaje de saturados de la carga, b) índice de condensación de los asfaltenos, c) índice de condensación de las cargas y d) factor de aromaticidad de las cargas.....	110
Fig. 5.6.1 Comparación entre los coques producidos en planta piloto y refinería en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	113
Fig. 5.6.2 Comparación entre el área superficial de los coques producidos en refinería y planta piloto en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	115
Fig. 5.6.3 Comparación entre el volumen de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	116
Fig. 5.6.4 Comparación entre del diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.....	116

Capítulo I

INTRODUCCION

La industria petrolera, desde hace varios años, viene enfrentando el reto de aprovechar de manera óptima las reservas de petróleo. En la actualidad, Venezuela es uno de los países que cuenta con las mayores reservas de crudos pesados y extrapesados.

Se estima que en el país los crudos pesados y extrapesados representan el 49% de las reservas [1], lo cual pone de manifiesto el interés por maximizar su aprovechamiento. En una destilación convencional de este tipo de crudos, se produce gran cantidad de residuo y por ello es necesario incorporar procesos de conversión profunda, donde se trate el residuo obtenido, a objeto de transformarlo en fracciones livianas de mayor valor comercial.

Uno de los procesos más usado en el mundo para el mejoramiento de crudos pesados y/o residuos es el de Coquificación Retardada, el cual es un tratamiento térmico de alta severidad que no requiere el uso de catalizadores. La alimentación a este proceso está formada principalmente por residuo, que usualmente proviene de la unidad de destilación al vacío. Dicho residuo se alimenta a alta velocidad en un horno, en el cual se inician las reacciones de craqueo, y luego se envía al tambor de coque, donde, bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, se llevan a cabo las reacciones que generan gases, naftas, gasóleos y coque.

La unidad de coquificación retardada está formada por trenes de reacción, cada uno constituido por un horno y un par de tambores, los cuales operan en dos etapas: coquificación y decoquificación. Durante el ciclo de coquificación el tambor en servicio se llena a medida que la carga se transforma en coque y

destilados. Los destilados son retirados por el tope en forma de vapor y el coque se acumula dentro del tambor, hasta alcanzar una altura máxima. En este momento el efluente del horno es dirigido al segundo tambor, mientras que el tambor lleno se aísla para dar inicio a la operación de decoquificación.

En la etapa de decoquificación se le inyecta vapor de agua al tambor para recuperar cierta cantidad de hidrocarburos líquidos remanentes en el coque (despojamiento), se enfría con agua, se remueve el coque, y se calienta el tambor de tal manera que pueda ser usado nuevamente en el ciclo de coquificación.

En algunas unidades de coquificación retardada, a medida que se ha incrementado el procesamiento de residuos que provienen de crudos pesados y extrapesados, se han originado problemas operacionales y de calidad del coque. Durante la etapa de decoquificación de los tambores pueden presentarse problemas de puntos calientes, erupciones, y derrumbes del lecho de coque, los cuales causan inconvenientes tanto para remover el coque como para extraer la herramienta que se utiliza para el cortado del lecho. Estos problemas han llegado a ocasionar accidentes graves del personal por quemaduras, lo cual a su vez conlleva a un retraso operacional, obligando a reducir la carga a la unidad. Así mismo, se han dado casos de desmejora de la calidad del coque limitando su comercialización y por ende ocasiona acumulación excesiva del coque en la refinería, ello puede traer como consecuencia disminución de la carga al proceso, e inclusive posibles paradas de planta.

Los problemas operacionales existentes, sumados al hecho de que a muy corto plazo Venezuela será el segundo mayor productor de coque de petróleo en el mundo [2], debido al incremento del procesamiento de crudos pesados y extrapesados, ponen en evidencia la necesidad de resolver la problemática operacional señalada anteriormente, para lo cual resulta imprescindible conocer el comportamiento de los hidrocarburos pesados en el proceso de coquificación, así como también los mecanismos asociados a la formación de coque.

El objetivo del presente Trabajo Especial de Grado es el estudio de la naturaleza química de la alimentación al proceso de coquificación retardada y su relación con el lecho de coque formado en el tambor. Para alcanzar dicho objetivo se evaluarán propiedades de interés, a diferentes muestras de residuos de vacío y coque, provenientes de varias refinerías del país y de la planta piloto de INTEVEP.

La realización del presente trabajo permitirá crear las bases para el planteamiento de soluciones tecnológicas a los problemas operacionales que se presentan durante la etapa de decoquificación, mejorando el factor de operación o servicio de las plantas comerciales, así como también la calidad del coque. Además, facilitará la comercialización de los crudos venezolanos al conocer su comportamiento en el proceso de coquificación. Esto a su vez implica optimizar los ciclos involucrados en el proceso, minimizar los riesgos operacionales y al mismo tiempo incrementar la carga procesada en la unidad.

Capítulo II

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la naturaleza química de la alimentación al proceso de coquificación retardada sobre el lecho de coque que se produce en el tambor.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar un análisis comparativo de las propiedades evaluadas a las diferentes cargas y lechos de coques.
2. Estudiar el efecto del contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) de la alimentación, sobre las propiedades microestructurales del coque y el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación retardada.
3. Estudiar posibles relaciones de los parámetros moleculares promedios, de las cargas y sus diferentes fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos, con las propiedades del lecho de coque y el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación retardada.
4. Realizar un análisis comparativo entre las propiedades del lecho de coque producido tanto en planta piloto como en refinería, con el propósito de establecer relaciones entre ellos.

Capítulo III

MARCO TEÓRICO

3.1 Procesos de Mejoramiento y Refinación de Crudos Pesados y/o Residuos.

Los procesos para el mejoramiento de crudos pesados y residuos tienen como propósito principal convertir mezclas de hidrocarburos pesados en productos livianos de mayor valor comercial. La diferencia más relevante entre los hidrocarburos livianos y pesados es el contenido de hidrogeno o la relación C/H. Los hidrocarburos livianos presentan un contenido relativamente alto de hidrogeno (baja relación C/H), mientras que los hidrocarburos pesados tienen menor contenido de hidrogeno (alta relación C/H).

Los residuos de vacío poseen la relación más alta C/H de las fracciones líquidas de hidrocarburos y además un alto contenido de contaminantes tales como azufre, nitrógeno y metales (níquel, vanadio y sodio). Para convertir los residuos de vacío en productos livianos de mayor valor comercial, debe disminuirse la relación C/H y reducirse el nivel de contaminantes [3]. Esta relación puede disminuirse a través de diferentes procesos, los cuales se agrupan en dos grandes categorías: Adición de Hidrogeno y Eliminación de Carbón. Los procesos de adición de hidrogeno requieren por lo general del uso de un catalizador y son operados a elevadas presiones, mientras que, los de rechazo al carbón, son procesos de craqueo térmico cuya operación es llevada a cabo a bajas presiones, elevadas temperaturas y en ausencia de catalizador.

El uso de catalizadores en refinería requiere del reemplazo periódico del mismo o acoplar procesos para su regeneración, ya que el alto contenido de contaminantes produce el envenenamiento de los catalizadores, hasta inutilizarlos. Por esta razón, los procesos de hidrogenación son muy costosos en comparación con los procesos térmicos, y por ende estos últimos son económicamente más

viables, siendo la coquificación retardada el proceso de craqueo térmico más usado en el mundo [4].

3.2 Coquificación Retardada

La coquificación retardada es un proceso de conversión térmica cuyo propósito principal es la producción de destilados craqueados que luego son alimentados a unidades catalíticas de hidrotratamiento y craqueo catalítico fluidizado. En este proceso un hidrocarburo pesado se calienta rápidamente en un horno y luego se envía a una zona de reacción. El tiempo de residencia en los hornos es mínimo, para evitar formación significativa de coque en los tubos de los mismos. El efluente de los hornos se confina en un recipiente de reacción (tambores de coquificación) donde se mantiene el tiempo de residencia necesario para que la coquificación tenga lugar, de ahí el término Coquificación Retardada [5]. En los tambores de coquificación los hidrocarburos pesados se transforman en vapores, que son removidos por el tope, y coque que es depositado junto a los metales contaminantes de la alimentación, en el tambor.

Fundamentalmente la coquificación de residuos incluye la descomposición térmica de hidrocarburos de alto peso molecular y la polimerización-condensación de los mismos [4].

3.2.1 Descripción del Proceso de Coquificación Retardada

La alimentación fresca caliente (Ver Fig.4.2.1) entra al fondo de la fraccionadora y junto con el reflujo de la sección, que comúnmente se le llama Flash Zone Gasoil (FZGO), forman la carga combinada a coquificación.

La alimentación combinada es enviada al horno de precalentamiento, donde se eleva rápidamente su temperatura hasta 485-510°C [6] y se carga directamente por el fondo de uno de los tambores de coquificación. Para

alcanzar un margen de seguridad en un tiempo que puede oscilar entre 18 y 24 horas, normalmente [7], el efluente del horno es enviado al tambor de coque vacío y se aísla el tambor lleno. El coque depositado durante la etapa de coquificación es despojado, enfriado y removido, para luego precalentar el tambor y tenerlo disponible para ponerlo en servicio nuevamente, dando un ciclo completo de 36 a 48 horas.

La etapa de decoquificación comienza una vez que se cambia el efluente del horno, del tambor lleno al vacío. Luego, el tambor lleno se le inyecta vapor de agua, con el objeto de recuperar parte del material liviano remanente en el coque, etapa denominada despojamiento. Una vez terminado el despojamiento del tambor se le suministra agua de enfriamiento y esta operación continua hasta que la temperatura mas alta en la pared del tambor esté por debajo de 90°C.

Después de ser venteado a la atmósfera y drenado, son removidas las bridas de tope y fondo del tambor, dando así inicio a la etapa de cortado y remoción del coque. Inicialmente se perfora un orificio de 1 metro de diámetro, aproximadamente, a través del lecho de coque con agua a alta presión y una herramienta especial para tal fin. Luego se ajustan las boquillas de la herramienta para el cortado lateral y se comienza a cortar coque por capas, desde arriba hacia abajo. Durante el cortado el coque cae hacia una fosa adyacente al tambor. Finalmente se cierra el tambor y se precalienta, con vapores del otro tambor que opera en el mismo tren, el cual está en la etapa final de coquificación [6]. La temperatura final de calentamiento debe ser lo mas alta posible (mínima 200°C) antes de ser alineado [7]. El tambor vacío y caliente es puesto en operación y el ciclo se repite.

La presión de operación, la temperatura de salida del horno y la relación de reciclo se ajustan para maximizar el rendimiento de los destilados y disminuir el rendimiento de coque.

3.2.2 Variables de Operación [6]

Las principales variables de operación en el proceso de coquificación retardada son: la temperatura de salida de los hornos, la presión de operación de los tambores y la relación de recicló. Así mismo, algunas propiedades de la alimentación, tales como el contenido de asfaltenos y carbón Conradson pueden influir en la operación de la unidad de coquificación retardada. La influencia de estas variables sobre la calidad y rendimiento de los productos se explican a continuación.

3.2.2.1 Temperatura

El aumento de la temperatura a la salida de los hornos, manteniendo la presión y la relación de recicló constante, incrementa la coquificación y craqueo de la alimentación, aumentando, por consiguiente, los rendimientos de gas, nafta y disminuye el rendimiento de coque. Puesto que la reacción de craqueo es endotérmica, el horno debe estar en capacidad de suministrar el calor necesario para la reacción. Basado en las propiedades físicas de la alimentación, la diferencia de temperatura entre la salida del horno y el tope del tambor puede variar entre 40°C y 50°C. A una temperatura muy baja, las reacciones no terminan de desarrollarse y se produce una brea (mesofase) o coque blando con un alto índice de material volátil. A muy alta temperatura, el coque formado es muy duro y difícil de remover del tambor durante la etapa de decoquificación con la herramienta hidráulica de cortado. También, a altas temperaturas, aumenta la probabilidad de coquificación prematura en las tuberías de los hornos y en las líneas de transferencia a los tambores.

3.2.2.2 Presión

Un incremento de la presión en el tambor, manteniendo la relación de recicló y temperatura constante, produce el mismo efecto que el incremento de la

temperatura a la salida de los hornos. Sin embargo, en este caso se produce mayor rendimiento de coque, debido al incremento del tiempo de residencia en el tambor, menor velocidad de salida de los productos livianos y mayor condensación.

3.2.2.3 Relación de Reciclo

La relación de reciclo en una unidad de coquificación retardada es el cociente entre el flujo de salida del fondo de la fraccionadora y el flujo de alimentación fresca.

Un aumento de la relación de reciclo, manteniendo la presión y la temperatura constante, incrementa las reacciones de craqueo, resultando por lo tanto una mayor producción de gas, nafta y coque y disminuye el rendimiento de gasóleos. En la práctica, la relación de reciclo es usada, principalmente, para el control del punto final del gasóleo y a su vez determina su calidad como carga a la unidad de craqueo catalítico fluidizado o hidrotratamiento. La operación a baja relación de reciclo es un método práctico para incrementar el rendimiento de líquidos cuando la temperatura y la presión de coquificación se mantienen constantes.

3.2.2.4 Tiempo de Residencia en el Tambor

El tiempo de residencia que permanece el efluente de los hornos en los tambores de coque determina el desarrollo de las reacciones de polimerización y condensación, propias del proceso de coquificación, y también influye sobre la calidad del coque.

El tiempo de residencia depende de la duración de la etapa de coquificación. Si el período de llenado de los tambores es de 24 horas el efluente del horno tiene un tiempo de residencia de 0-24 horas en el tambor durante el cual

ocurren las reacciones de craqueo, polimerización y condensación. Puesto que el tiempo de reacción varía a lo largo del tambor, existe una estratificación de coque con propiedades diferentes entre el tope y el fondo del mismo.

La estructura y contenido de material volátil en el coque también varía a través del tambor en función del tiempo de residencia. Mejor estructura y menor contenido de materia volátil están asociados con un tiempo de residencia más largo y reacciones de polimerización y condensación más completas.

3.2.2.5 Alimentación Fresca

El hidrocarburo pesado que alimenta al proceso de coquificación retardada puede tener variaciones en la concentración de resinas, asfaltenos e impurezas, lo cual influye en la calidad y rendimiento de los productos.

Una alimentación con altas concentraciones de resinas, asfaltenos e impurezas, disminuye el rendimiento de destilados y produce coque de menor calidad que las alimentaciones que poseen menores concentraciones de estos compuestos.

3.2.3 Planta Piloto de INTEVEP [8]

La planta piloto de coquificación retardada disponible en INTEVEP, está diseñada para producir 3 kg de coque por prueba. Cada prueba dura 5 horas, tres horas durante las cuales se alimenta carga al reactor y 2 horas adicionales que garantizan el tiempo de residencia necesario para la formación del coque en el mismo. Una vez concluida la coquificación de la carga, se detiene la operación para determinar el rendimiento y calidad de los productos obtenidos.

Una diferencia importante entre la planta piloto y refinería es la manera en que se transfiere el calor en cada una. En refinería todo el calor que se requiere

para que se produzcan las reacciones es suministrado por el horno, antes que el fluido llegue al tambor, y en la planta piloto el calor es transferido por tres resistencias eléctricas que cubren el tambor. Sin embargo, es importante señalar que la planta piloto reproduce los rendimientos obtenidos a escala comercial.

3.2.3.1 Descripción de la Planta Piloto de Coquificación

El tanque T-2301 (ver Fig.3.2.2), es el recipiente donde se coloca la alimentación de la planta la cual se mantiene a una temperatura de 200°C aproximadamente mediante el horno eléctrico H-2301, para garantizar la fluidez de la misma. Este tanque se mantiene presurizado a 20 psig en una atmósfera de nitrógeno, con el propósito de suministrar un cabezal de succión positivo a la bomba, que proporciona la energía necesaria para transferir el fluido hasta los precalentadores eléctricos E-2301 y E-2302, donde se alcanzan temperaturas de 350 y 450°C, respectivamente. Luego se envía al reactor R-2301, el cual es un

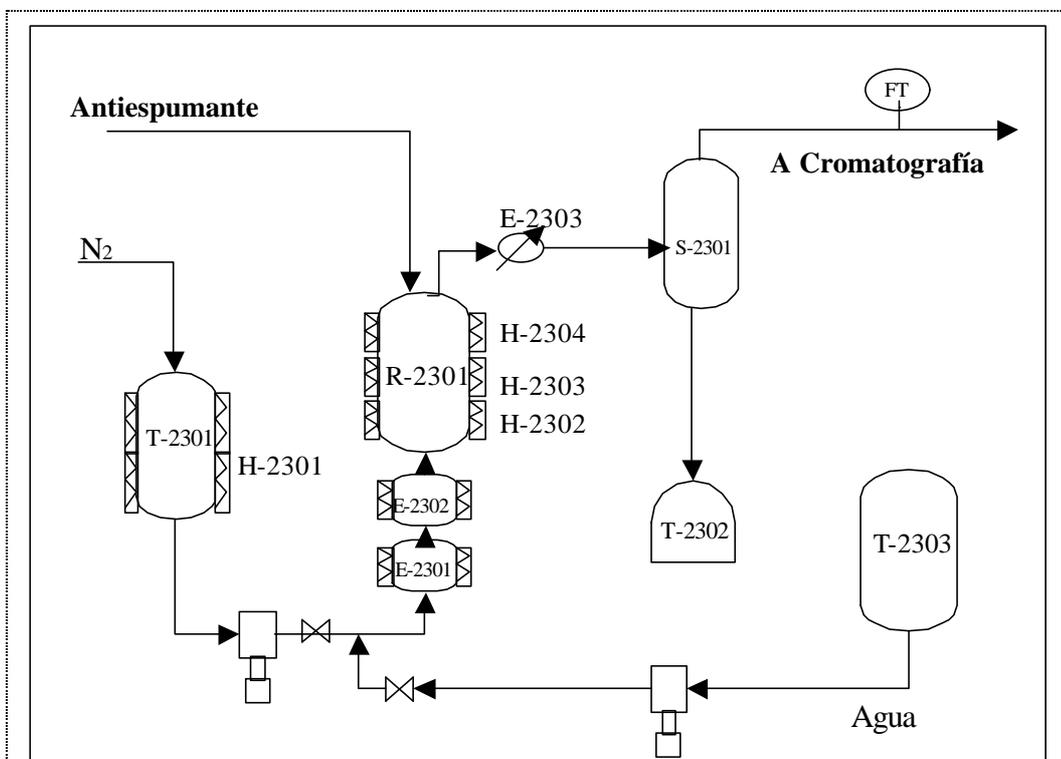


Fig. 3.2.2: Diagrama Simplificado de la Planta Piloto de Coquificación Retardada

recipiente construido de acero inoxidable con una capacidad de 6 L, donde se mantienen las condiciones, de temperatura y tiempo de residencia, requeridas para que se lleven a cabo las reacciones de craqueo térmico, polimerización y condensación.

El calor necesario para que ocurran las reacciones es suministrado por los hornos eléctricos H-2302/03/04, los cuales tratan de simular el perfil de temperatura que se desarrolla a escala comercial, durante la etapa de coquificación de los tambores. El reactor está provisto de un termopozo central, el cual tiene un ramillete de 5 termocuplas para monitorear el perfil de temperaturas internas en el tambor, mientras se desarrollan las reacciones. El coque producido queda dentro del reactor al mismo tiempo que los vapores de hidrocarburos, fluyen desde el tope del reactor hacia el condensador de doble tubo E-2303, donde se utiliza agua como fluido de enfriamiento para condensar parte de esta corriente, esencialmente las corrientes de naftas y gasóleos, convirtiéndose en una mezcla líquido-vapor que luego se separa en el flash S-2301.

La fase líquida fluye del fondo del separador al recipiente T-2302, y la fase gas pasa a través de un medidor de flujo y luego va a un cromatógrafo de gas conectado en línea para determinar la composición del mismo.

3.3 Carga al Proceso de Coquificación Retardada

La alimentación fresca generalmente proveniente de una destiladora de vacío y en algunos casos de la destilación atmosférica, a los que se les llama residuo corto y residuo largo, respectivamente. Estos residuos contienen todo el níquel, vanadio, sodio, los asfaltenos y cenizas del crudo; además de un alto porcentaje de azufre y nitrógeno [4].

3.3.1 Clasificación de los Componentes de la Carga [9]

La carga al proceso de coquificación retardada, básicamente, es una mezcla de hidrocarburos formada por moléculas de diversa estructura y complejidad, que podrían agruparse en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Estas fracciones se definen como:

◆ Saturados: son hidrocarburos que se encuentran tanto en el crudo como en sus derivados, son incoloros y de muy baja polaridad. Están conformados por n-parafinas, iso-parafinas y cicloparafinas, algunos ejemplos se muestran en la Fig. 3.3.1.

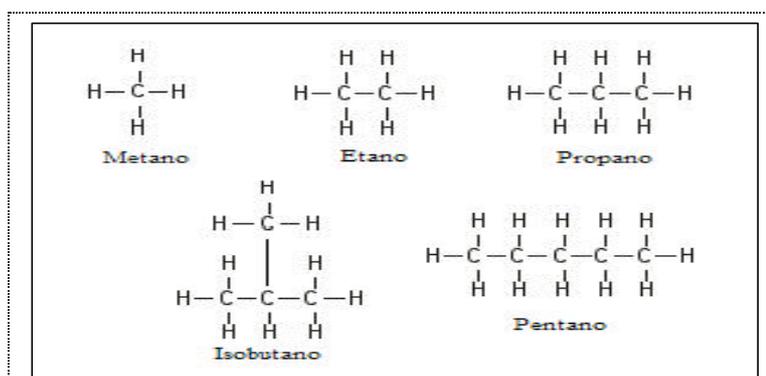


Fig.3.3.1: Ejemplos de Estructuras Parafinicas

◆ Aromáticos: son componentes de baja polaridad, solubles en n-heptano, cuya principal propiedad es poseer por lo menos un anillo aromático (ver Fig. 3.3.2).

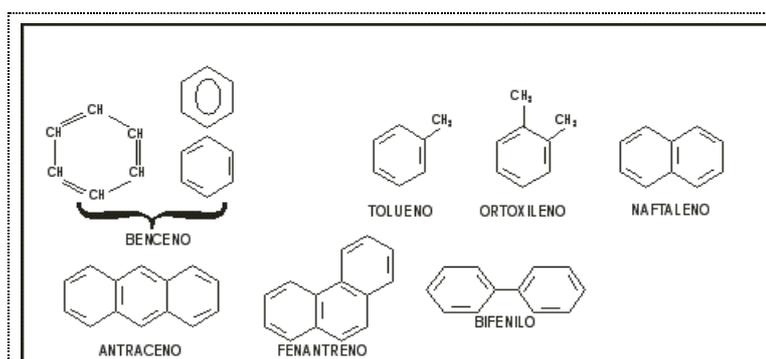


Fig.3.3.2: Ejemplos de moléculas aromáticas

◆ Resinas: son componentes polares del crudo con pesos moleculares intermedios, solubles en n-heptano y con un alto contenido de unidades aromáticas y de heteroátomos*(N, S, O), un ejemplo de una molécula de resina se muestra en la Fig.3.3.3a. La fracción de resinas en los fondos de vacío, generalmente tiene una estructura similar a la de los asfaltenos. Sin embargo, los asfaltenos tienen mayor concentración de azufre y nitrógeno, y también su peso molecular es mucho mayor que el de las resinas.

◆ Asfaltenos: son compuestos contenidos en el petróleo crudo y sus derivados con una masa molecular elevada y de color oscuro, insolubles en n-heptano y solubles en tolueno caliente. La fracción de asfaltenos en los fondos de vacío es una sustancia negra, no volátil, amorfa, presente como coloide disperso en aceite. Estos compuestos están formados por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre, vanadio y níquel (Ver Fig.3.3.3b). Su peso molecular está entre 3000 y 5000. La concentración de los asfaltenos en los fondos de vacío puede variar de 10 a 20 % lo cual depende de la profundidad del corte.

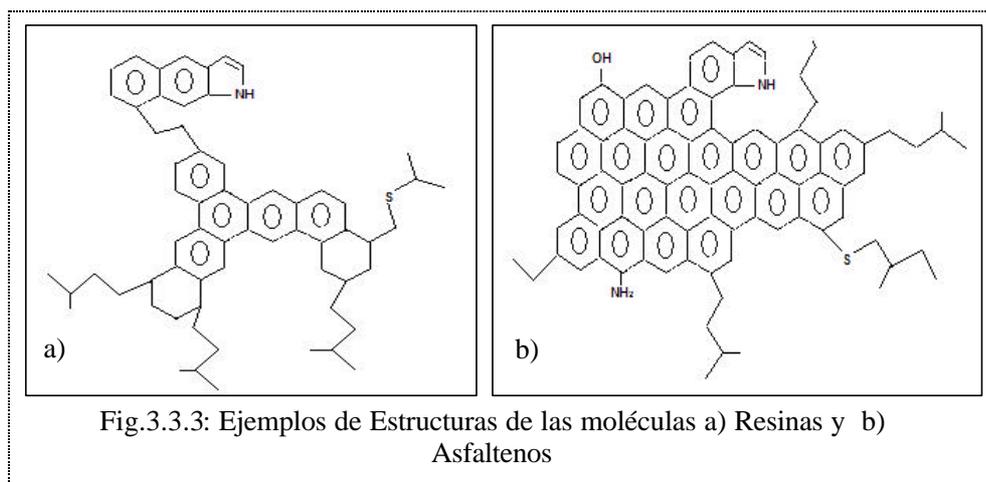


Fig.3.3.3: Ejemplos de Estructuras de las moléculas a) Resinas y b) Asfaltenos

* El termino heteroátomo se refiere a los compuestos de hidrocarburos que presentan en su estructura Azufre, Nitrógeno y oxígeno [10]

3.3.2 Parámetros Moleculares Promedio [2]

Son muchas las moléculas que están presentes en las fracciones SARA y sus estructuras pueden variar en función del tipo de crudo o mezclas de ellos que se procese en la refinería. Es por ello que se estudian los parámetros moleculares promedio del residuo y sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos, que se presume son las precursoras del coque.

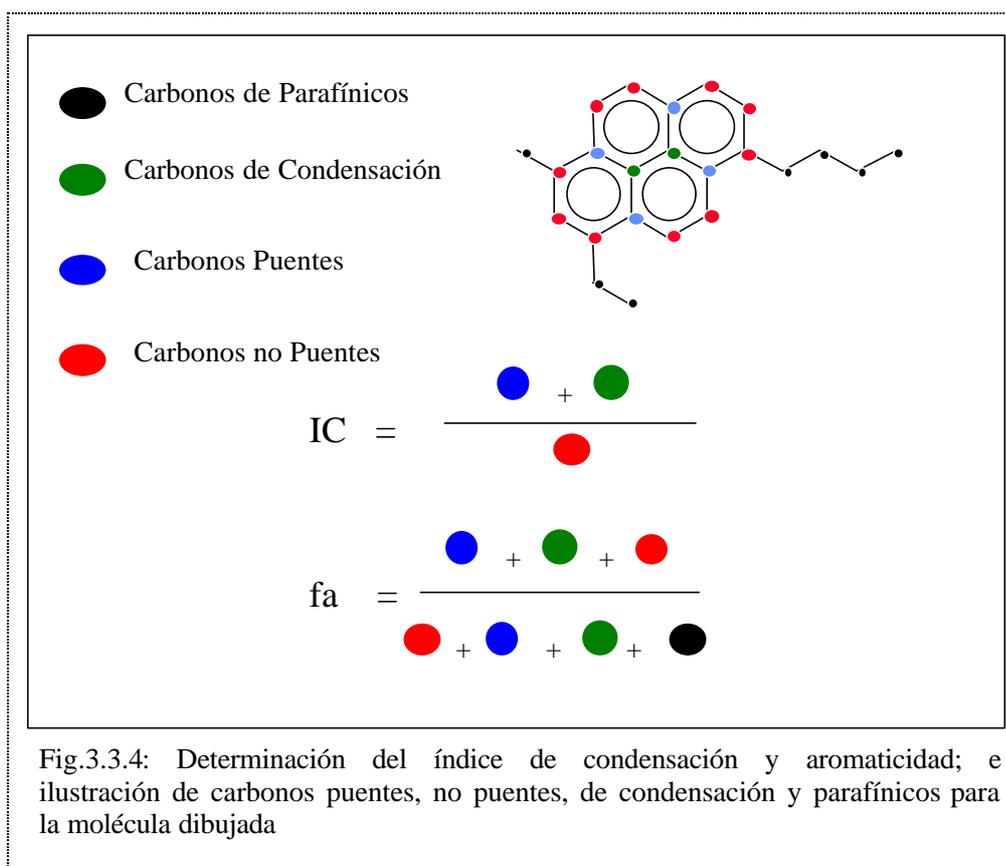
Los parámetros moleculares promedio proporcionan información respecto a la estructura promedio de la muestra estudiada, lo cual da una idea del arreglo que tienen los átomos de carbono en la misma. Mediante estos se identifica, en promedio, el porcentaje en peso de carbonos aromáticos, nafténicos y saturados. También, los parámetros moleculares promedio cuantifican el número de anillos aromáticos y nafténicos, el número carbonos puentes y no puentes, el número de sustituciones, número de carbonos por sustitución, entre otros. A continuación se definen algunos términos relacionados con parámetros moleculares promedio (ver Fig. 3.3.4).

- ◆ Aromaticidad (fa): es el cociente entre el porcentaje de carbonos aromáticos y el porcentaje de carbonos totales (Incluye aromáticos y parafínicos). La aromaticidad es un valor que se encuentra entre 0 (cero) y 1. Mientras este valor es mayor, el promedio de las estructuras presentes en la muestra tiene mayor concentración de especies aromáticas.
- ◆ Peso molecular promedio: es la suma de los pesos atómicos de los átomos que constituyen la molécula promedio del compuesto.
- ◆ Número de carbonos puentes: es la cantidad de átomos de carbono que unen los anillos aromáticos.

- ◆ Número de carbonos no puentes: es la cantidad de átomos de carbono que se encuentran en la periferia de la malla aromática, sin unir anillos aromáticos.

- ◆ Índice de Condensación (IC): es el cociente entre el número de carbonos puentes y no puentes. Esta relación puede tomar valores desde 0 (cero) hasta mayores que 1, mientras este valor sea más alto la estructura promedio de la molécula tiene mayor unión entre los anillos aromáticos.

- ◆ Carbonos de Condensación: son aquellos átomos de carbono que unen tres anillos aromáticos o más, para formar una malla condensada.



3.3.3 Metales y Heteroátomos

La alimentación al proceso de coquificación retardada contiene heteroátomos y metales, los cuales influyen en la calidad del coque y los destilados. La cantidad de dichos elementos en la alimentación varía de acuerdo al origen del crudo que se esté procesando en la refinería. Los crudos pesados y extrapesados contienen mayor porcentaje de estos compuestos que los crudos livianos.

Los principales metales que se pueden encontrar en el crudo son: vanadio, níquel, sodio y potasio, los cuales se encuentran formando parte de la estructura orgánica, como compuestos organometálicos. El contenido de metales del crudo de petróleo puede variar desde unas pocas partes por millón hasta más de 1000 ppm [5], y su proporción en el crudo tiene considerable importancia. A su vez, el contenido de sodio tiene particular relevancia en el proceso de coquificación retardada, puesto que se presume que éste acelera las reacciones de formación de coque dentro de los tubos de los hornos.

Los heteroátomos que suelen encontrarse en el crudo son azufre, nitrógeno y oxígeno; la influencia de ellos en la formación de coque se explica en la sección 3.4.2 de este trabajo de grado. El contenido de azufre y nitrógeno de la alimentación influye directamente en la calidad del coque y los destilados que se obtienen en el proceso.

3.3.4 Gravedad °API

La densidad de los aceites de petróleo se expresa en términos de densidad API; se relaciona con el peso específico de tal manera que un incremento de la densidad API corresponde a un descenso en el peso específico, se expresa en °API y puede ser calculada a partir la densidad específica mediante la ecuación:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{DensidadEspecífica}} - 131.5$$

Tanto el peso específico como la densidad API, se refieren al peso por unidad de volumen a 60°F. La gravedad API de los crudos de petróleo puede variar desde menos de 10°API a más de 50°API. Sin embargo, en la mayoría de los crudos y sus fracciones se hallan comprendidos en el intervalo de 20 a 45°API [5]. La densidad API de la alimentación al proceso de coquificación retardada varía de acuerdo al valor de gravedad API del crudo y la profundidad del corte (punto final de ebullición) en la destilación atmosférica y de vacío, los valores típicos de esta propiedad para las cargas a coquificación retardada son menores de 7°API.

3.3.5 Carbón Conradson

El porcentaje de Carbón Conradson de un hidrocarburo representa una medida del potencial del mismo a formar coque y se relaciona con el rendimiento de coque en el proceso de coquificación retardada. En la mayoría de los casos mientras menor es el contenido de carbón Conradson se espera que el rendimiento de líquidos y gases sea mayor [6].

3.4 Química del Proceso de Coquificación Retardada [6]

El proceso de coquificación retardada convierte una mezcla de hidrocarburos pesados, tal como lo es un residuo de vacío, proveniente de las unidades de destilación, en gas, hidrocarburos livianos, nafta, gasóleo liviano y pesado y coque.

El mecanismo exacto de la reacción de coquificación es complejo y, por lo tanto, no es posible determinar todas las reacciones involucradas en él. Sin embargo se puede decir que toman lugar las siguientes etapas:

- Vaporización parcial y craqueo moderado de la alimentación cuando pasa a través del horno.
- Craqueo de los vapores cuando pasan a través del tambor.
- Craqueo sucesivo y polimerización del líquido atrapado en el tambor, hasta que es convertido a vapor y coque.

Entonces, se puede decir, que la coquificación es esencialmente una reacción de tres etapas, que consisten en craqueo térmico, polimerización y condensación. Las reacciones de craqueo son endotérmicas, por lo cual requieren altas temperaturas para poder llevarse a cabo, generalmente por encima de 400°C y son favorecidas a bajas presiones (10 –70 psig) y cortos tiempos de residencia, mientras que las reacciones de polimerización y condensación requieren un tiempo de residencia mayor.

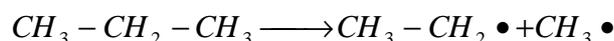
El craqueo térmico es la reacción mediante la cual los componentes de alto peso molecular, presentes en la alimentación, se descomponen en moléculas más livianas y de menor tamaño, que luego serán fraccionadas en gases, naftas y gasóleos. El mecanismo asociado a las reacciones de craqueo consiste principalmente en la ruptura de enlaces químicos carbono-carbono generando una gran cantidad de radicales libres. El horno suministra el calor necesario para iniciar la primera etapa de la reacción (craqueo) y mantenerla en el tambor de coque, donde se completan las dos últimas etapas de coquificación (polimerización y condensación).

La polimerización es una reacción a través de la cual se combinan pequeñas moléculas de hidrocarburo, para formar una molécula más grande y de mayor peso molecular. Luego, estas últimas se condensan y forman el coque. Las reacciones de polimerización y condensación requieren de un tiempo mayor que las reacciones de craqueo para poder llevarse a cabo, de allí que los tambores de coque tienen como finalidad proporcionar el tiempo de residencia necesario para que se produzcan estas reacciones.

Paralelamente a las reacciones mencionadas anteriormente ocurren reacciones secundarias de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre. Estos componentes inorgánicos son convertidos en compuestos gaseosos, tales como sulfuro de hidrogeno y amoniaco, los cuales son removidos a través del gas y de la corriente de agua agria producida.

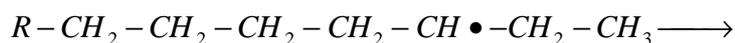
3.4.1 Craqueo Térmico

Las reacciones que tienen lugar en un reactor de coquificación, pueden explicarse por el mecanismo de reacción en cadena de radicales libres. Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que poseen un electrón libre (no apareado). Los radicales libres de hidrocarburo se forman por ruptura de un enlace carbono-carbono o de un enlace carbono-hidrógeno, como se muestra en la siguiente ecuación:



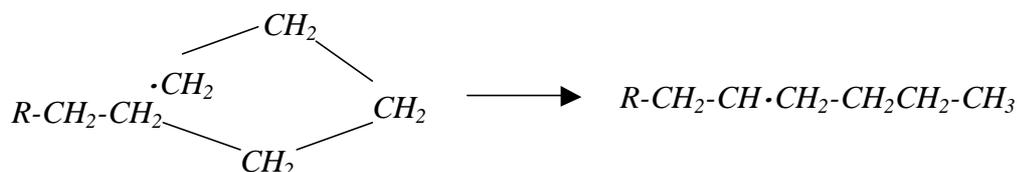
Los radicales libres son altamente reactivos y participan en una serie de reacciones que determinan en gran medida, la distribución de productos en el craqueo térmico. Una característica significativa y propia de los radicales libres de hidrocarburos, es su incapacidad de isomerizarse mediante la migración de un grupo alquil. En consecuencia, el craqueo térmico no produce ninguna ramificación que no esté ya presente en la alimentación.

Un radical libre secundario, puede producir una olefina y un radical libre primario, tal como sigue:

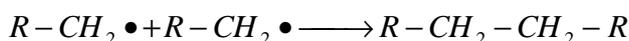


El radical libre primario se degradará a su vez en etileno y otro radical libre primario. Este tipo de ruptura de enlaces explica la gran cantidad de etileno y olefinas producidas por el craqueo térmico de hidrocarburos parafínicos.

Los radicales libres primarios que son lo suficientemente largos, pueden enrollarse y extraer un átomo de hidrógeno para formar radicales libres internos que son mucho más estables que los primarios, tales como:



Una reacción probable es también la recombinación de dos radicales libres para producir un hidrocarburo saturado, deteniendo la reacción en cadena:



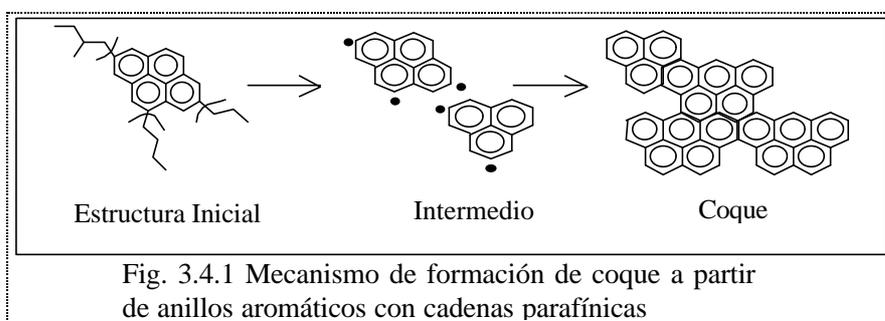
Esta reacción no es muy importante, puesto que con las condiciones de craqueo térmico hay mucho más hidrocarburos saturados que radicales libres. Por lo tanto, la reacción con un hidrocarburo es mucho más probable que con otro radical libre.

3.4.2 Mecanismo de Formación de Coque [10]

Se presume que las moléculas de alto peso molecular (asfaltenos), contenidas en el hidrocarburo son las responsables de los altos rendimientos de coque. Aunque se conoce que los asfaltenos producen alto rendimiento de coque poco se sabe actualmente de la química involucrada en la formación del mismo.

En un esquema sugerido, muy general, de la química de los asfaltenos que reaccionan para formar coque, involucra la ruptura de enlaces, por craqueo

térmico, para formar radicales libres que reaccionan entre si formando compuestos de alto peso molecular, los cuales condensan para formar coque (Fig. 3.4.1).



Se ha asumido que el coque se produce por la condensación de productos de alto peso molecular, los cuales serían las especies aromáticas. La principal reacción, en la coquificación de hidrocarburo pesado, involucra el craqueo térmico de sistemas alquil-aromáticos para producir especies volátiles (parafinas y olefinas) y no volátiles (aromáticos). También se piensa que las especies nitrogenadas contribuyen a la ruptura de enlaces, debido a los electrones desapareados que poseen; es decir, la presencia de nitrógeno en los anillos activan el craqueo térmico de enlaces C-C y C-H. Sucesivamente, ocurre una serie de reacciones secundarias, tales como aromatización de especies nafténicas y condensación de los sistemas de anillos aromáticos, y se produce la coquificación. Así, el paso inicial en la formación de coque a partir de asfaltenos es la formación vía rompimiento homolítico de fragmentos parafínicos en sistemas aromáticos.

Es importante señalar que aunque la aromaticidad de los asfaltenos es aproximadamente equivalente al rendimiento térmico de coque, no todos los carbonos aromáticos de la alimentación forman coque. Las especies aromáticas volátiles son eliminadas durante la descomposición térmica, y puede suponerse que algunos de los carbonos alifáticos juegan un papel importante en la formación de coque. Esto se basa en que los aromáticos que poseen pocos carbonos de condensación pueden craquear y formar compuestos volátiles, mientras que en los sistemas alquil-aromáticos con alto contenido de carbonos de condensación se puede producir el craqueo térmico en las ramificaciones y rearrreglarse los

carbonos alifáticos para formar compuestos cíclicos y condensar junto con los poliaromáticos, para formar finalmente coque.

Las resinas pueden tener su aporte en la formación de coque, ya que éstas, se supone, son especies polares de bajo peso molecular análogas a los asfaltenos. Siendo este el caso, deben desencadenar reacciones similares. También se considera muy probable que las fracciones de asfaltenos, que contienen nitrógeno y otros heteroátomos, son los principales precursores de coque. Estos están constituidos por sistemas poliarómicos que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno que durante el craqueo térmico, se separan de la malla aromática y son completamente insolubles en el medio hidrocarburo, precipitando finalmente para formar coque.

3.4.3 Reacciones Típicas [6]

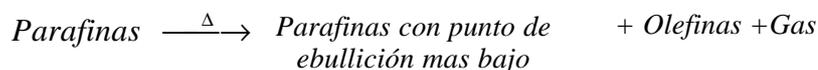
Para poder predecir los productos que se obtienen a partir del craqueo térmico de diversas alimentaciones, pueden hacerse ciertas generalizaciones. En general, la escala de sensibilidad al craqueo térmico es:

Tipos de componentes:

<p><i>Parafinas</i> <i>Olefinas de cadena recta</i> <i>Naftenos (cicloparafinas)</i> <i>Ciclo-olefinas</i> <i>Aromáticos</i></p>		<p><i>Decrece la</i> <i>Sensibilidad</i></p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------

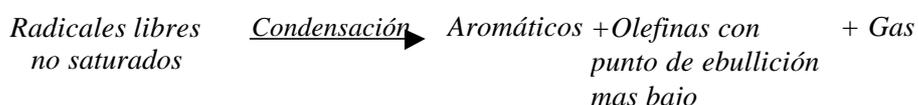
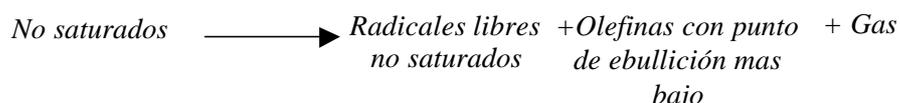
La sensibilidad aumenta con el peso molecular y el rango de ebullición. Algunas reacciones de craqueo térmico típicas, son:

- Hidrocarburos saturados: la reacción esquemática general es:

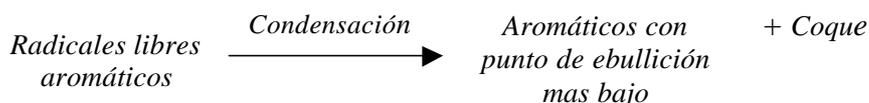
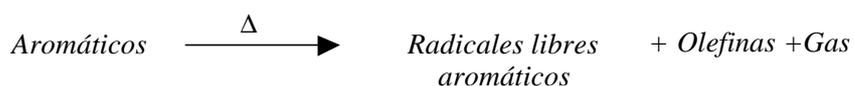
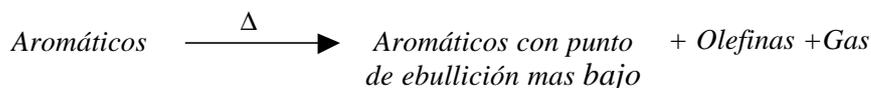


Por ejemplo. El craqueo del pentano típicamente podría dar una mezcla de propileno, etileno, propano e hidrógeno:

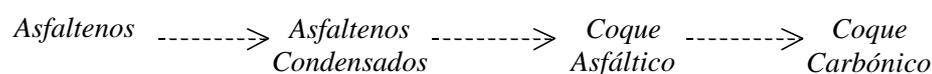
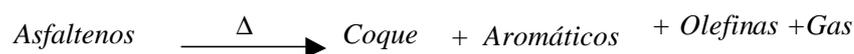
- Hidrocarburos no saturados: las reacciones esquemáticas generales, son:



- Hidrocarburos aromáticos: Los aromáticos pueden seguir tanto una reacción de craqueo término como una de condensación. Las reacciones esquemáticas generales, son:



- Asfáltenos: Esta fracción también puede seguir tanto una reacción de craqueo como una de condensación:



3.5 Coque de Petróleo

Es un material carbonoso producido a partir de fracciones pesadas de petróleo, su aspecto físico es duro, quebradizo, poroso y de color negro grisáceo. En relación con su composición química se caracteriza por su alto contenido de carbono, de azufre y de metales (vanadio y níquel principalmente) y las cenizas [11].

3.5.1 Tipos de coque

Las diferentes estructuras de coque dan lugar a la clasificación de cuatro tipos de coque: colmena, aguja, esponja y perdigón. Cada tipo de coque difiere en apariencia y en algunas propiedades y, por consiguiente, tienen distintos usos finales y precios en el mercado. En la Fig.3.5.1 se ilustra el coque esponja y perdigón

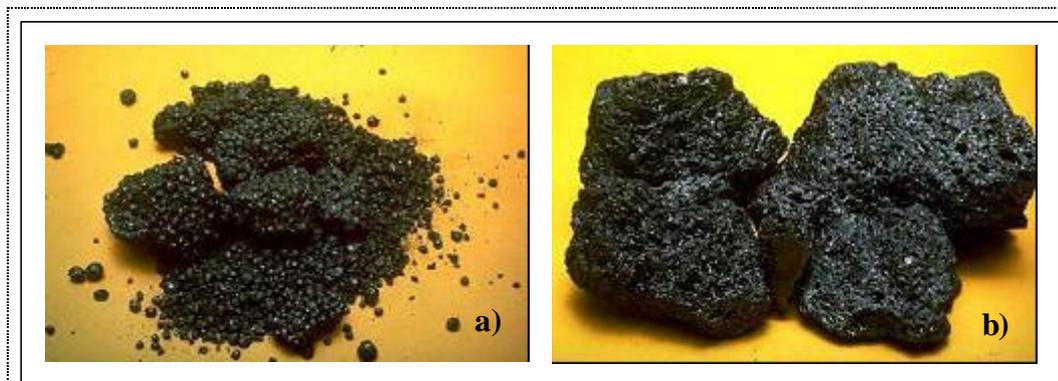


Fig.3.5.1: Muestras de los tipos de coque a) Perdigón y b) Esponja

3.5.1.1 Coque Esponja

El coque tipo esponja se produce a partir de alimentaciones con alto o moderado contenido resino-asfaltenos. Dependiendo del tipo de alimentación usado en su obtención, el contenido de impurezas, azufre y metales, puede ser alto (azufre mayor de 3% p y metales mayor de 700 ppm) o bajo (azufre menor del 3%p y metales menores de 700 ppm) [6]. Este coque esta formado por poros

pequeños y paredes muy gruesas, y como su nombre lo indica su apariencia es semejante al de una esponja (ver Fig. 3.5.1)

El coque de alto azufre y metales es usado principalmente como combustible y su precio es el mas bajo para los coques de petróleo (coque grado combustible).

Los coques de bajo contenido de azufre y metales tienen mayor valor comercial y son usados en la fabricación de ánodos para la industria del aluminio (coque grado ánodo). El coque esponja grado ánodo debe tener un porcentaje bajo de material volátil [6]. El contenido de metales y azufre, son controlados con la carga, pero el contenido de material volátil debe ser controlado con la operación. La temperatura en el tambor es la condición más crítica, junto con el tiempo de residencia y la presión del tambor. Largos tiempos de residencia a elevadas temperaturas ayudan a disminuir el material volátil. El aislamiento de las tuberías y el tambor de coque, especialmente en la sección superior, son importantes para obtener un coque con un bajo porcentaje de material volátil [12].

El coque esponja debe ser calcinado antes de que pueda ser utilizado en la fabricación de ánodos. La densidad del coque calcinado es crítica para la producción de ánodos de carbón, cuanto más alta es la densidad mas carbón se puede incorporar al ánodo. La menor densidad a granel del coque calcinado debe ser de 86 gr/100 cm³. La mejor característica que relaciona el coque verde con la densidad, es el Índice de Hardgrove Grindability (HGI). El coque verde debe tener un mínimo de 70 HGI para producir 86gr/100 cm³ de coque calcinado [12].

3.5.1.2 Coque Aguja [12]

El nombre aguja se deriva de su estructura cristalina elongada. Este se produce a partir de materias primas altamente aromáticas cuando la unidad de coquificación opera a presiones elevadas (>100 psig) y relaciones de reciclaje altas

(1:2). Este coque contiene poros elípticos de paredes finas y presenta estrías fuertemente definidas.

La producción de coque tipo aguja que es usada en la fabricación de ánodos de grafito, para los hornos de arco eléctrico en la industria del acero, requiere especiales alimentaciones, condiciones de operación y calcinación, para que cumpla con las propiedades óptimas necesarias. El principal requisito es el coeficiente de expansión térmica, el cual debe estar alrededor de 2, debe tener contenido de azufre bajo (<0.6%), buena densidad (>78 gr/100cm³), contenido de cenizas bajo (<0.3%), entre otras. Incluso, cumpliendo con todas las especificaciones necesarias, un fabricante de electrodos de grafito validará el coque aguja calcinado una vez que haya procesado una porción de ensayo en la planta.

3.5.1.3 Coque Colmena

Es también producido por alimentaciones de alto contenido resino-asfalteno. Tiene poros elipsoidales, uniformemente distribuidos, lo que da como resultado una estructura muy permeable. Este tipo de coque no es deseable, por tanto debe evitarse su producción [6].

3.5.1.4 Coque Perdigón

La producción de coque tipo perdigón en coquificación retardada requiere una alimentación con altas concentraciones de asfaltenos, turbulencia en el tambor de coque y altas temperaturas. Una materia prima con alto contenido de oxígeno también puede producir coque tipo perdigón. La actual tendencia en refinería es procesar crudo pesado con un contenido alto de asfaltenos, por lo tanto se ha incrementado la producción de este tipo de coque. El tener alimentaciones con alto contenido de aromáticos puede ayudar a eliminar la producción de coque perdigón. El resto de los métodos para eliminar la producción de coque tipo

perdigón, tales como disminución de la temperatura, incremento de la presión en el tambor y aumento de la relación de reciclaje, todos incrementarían el rendimiento de coque, lo cual no se desea.

El coque tipo perdigón tiene forma de esfera, tal como se muestra en la Fig. 3.5.1, que varían entre 1 y 6mm de diámetro, la superficie de la esfera está cubierta por una capa de coque tipo aguja. Este coque no puede ser utilizado en la fabricación de ánodos de aluminio porque la capa externa tiene un coeficiente de expansión térmica muy bajo mientras que el coeficiente de expansión térmica del interior de la esfera es muy alto, cuando éste se calienta rápidamente en un horno de calcinación, la capa externa se agrieta, esto da lugar a muchas ranuras entre la capa externa y la bola lo cual hace al ánodo quebradizo [12].

Adicionalmente se conoce que este coque es difícil de triturar, retarda la velocidad de enfriamiento en los tambores y tiende a aglomerarse en el fondo [13].

3.5.2 Calidad del Coque

La calidad del coque se determina en función de la composición y dureza del mismo. En este sentido, las características que son tomadas en cuenta son: contenido de cenizas, materia volátil, carbón fijo, azufre, nitrógeno, y los metales presentes en éste (vanadio, níquel y sodio). De éstos, los que tienen efecto sobre su comercialización son cuatro: contenido de azufre y metales, dureza y cantidad de materia volátil.

3.5.2.1 Índice de Molturabilidad (HGI)

Es una medida de la dureza del coque y su resistencia a ser molido o triturado, se calcula aplicando una fuerza a una muestra para determinar el incremento de su área superficial [6]. El Índice de Molturabilidad o HGI

(Hardgrove Grindability Index) es una medida relativa de la facilidad que tiene el coque para ser pulverizado, en comparación con coques de petróleo estándar. Los valores típicos de este índice están entre 40 y 70 [6]. Mientras mayor es el HGI el coque es más difícil de triturar.

3.5.2.2 Contenido de Materia Volátil

Es una medida de la cantidad de hidrocarburos pesados volátiles depositados en la matriz del coque. Los valores típicos de cantidad de materia volátil en el coque de petróleo están entre 10 y 12% en peso para el coque grado combustible, y de 7 a 10% para el coque grado ánodo. Esta es una propiedad muy importante, que afecta el precio de venta del coque para la fabricación de electrodos [6].

3.5.2.3 Contenido de Azufre y Metales

El contenido de azufre y metales tiene particular importancia desde el punto de vista ambiental por las emisiones de SO_x a la atmósfera y la producción de óxido de vanadio y óxido de níquel al quemar el coque de petróleo en la industria eléctrica y del cemento, donde se utiliza como combustible. La concentración de níquel y vanadio en el coque comercial debería ser menor de 1000 ppm y la de azufre menor de 4.5% en peso [6].

3.5.3 Características Microestructurales del Coque

El lecho de coque presenta diferentes características en función de la altura del mismo dentro del tambor. Esto se debe a los cambios de temperatura y la variación del tiempo de residencia en el tambor coquificador. Dichas condiciones hacen que el lecho de coque presente diferentes estructuras a lo largo del tambor las cuales se determinan con el Índice de Textura Óptica (ITO) y las propiedades superficiales: área superficial, volumen y distribución de poros en el lecho.

3.5.3.1 Porosidad [14]

Se define como la propiedad que poseen los materiales que contienen poros, los cuales son canales o espacios abiertos en un sólido. También este término se refiere al volumen total ocupado por los poros de un material por unidad de masa, por ejemplo cc/g.

La clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño es la siguiente:

- Microporos (< 2nm) y ultramicroporos (< 0.7 nm)
- Mesoporos (2 nm < tamaño < 50 nm)
- Macroporos (> 50 nm)

3.5.3.2 Área Superficial [15]

El área superficial de un sólido generalmente se refiere a la superficie externa del mismo. Sin embargo, el área superficial de un material poroso es el resultado de la contribución superficial de cada esfera o intersticio que forma parte de su estructura. Esta propiedad de los sólidos puede expresarse en área por unidad de peso o volumen.

3.5.3.3 Índice de textura Óptica [16]

El Índice de Textura Óptica (ITO) de los coques es una medida cuantitativa y arbitraria de la morfología óptica de los coques. Para su determinación se efectúa un conteo estadístico de estructuras presentes, los cuales se agrupan o clasifican según su forma y tamaño, como se muestra en la tabla 4.5.1, asignando a cada uno de estos grupos un nombre de carácter descriptivo y un número arbitrario dentro de una escala, también arbitraria, que varía desde cero, para los materiales ópticamente isotópicos (sin orden cristalográfico) hasta 30, para estructuras de gran tamaño y con orden cristalográfico de largo alcance. Ejemplos de algunas texturas de se ilustran en la Fig. 3.5.1.

Tabla 3.5.1: Nomenclatura para identificar las texturas ópticas en superficies pulidas de coque y el factor ITO asociado a las mismas. Fuente PDVSA-INTEVEP,2002

<i>Textura Óptica</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Tamaño</i>	<i>ITO</i>
Isotropía	I	Sin actividad Óptica	0
Mosaico fino	Mf	<1.5 μm	1
Mosaico medio	Mm	1.5-5 μm	3
Mosaico Grueso	Mc	5-10 μm	7
Supramosacios	Ms	Mosaicos en la misma dirección para dar un área de mosaicos isocromática	10
Pequeños Dominios	SD	10-60 μm	20
Dominios	D	> 60μm	30
Anisotropía Fluida media	MFA	< 30 μm longitud > 5 μm espesor	7
Anisotropía fluida gruesa	CFA	30-60 μm longitud 5-10 espesor	20
Dominios Fluidos	FD	> 60 μm longitud > 10 μm espesor	30

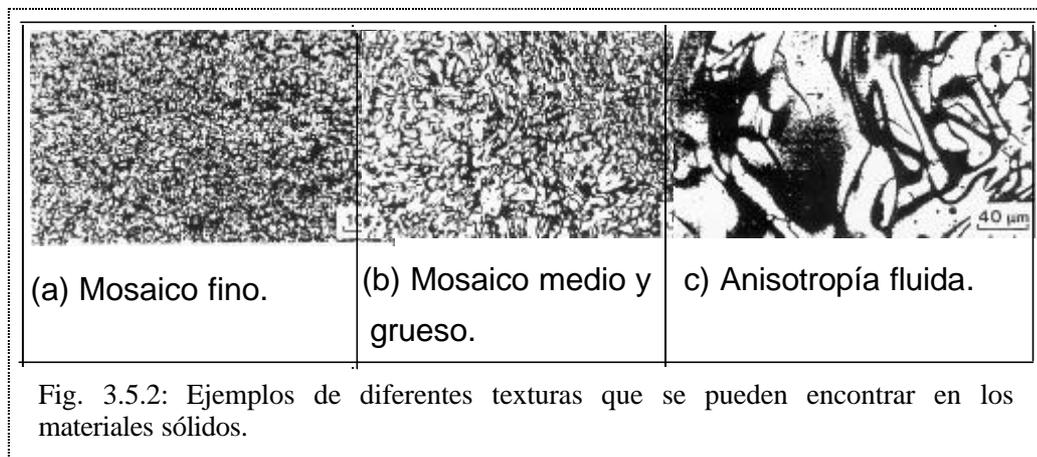
El índice de textura óptica para una estructura, que presenta diferentes tipos de texturas ópticas es el resultado del promedio ponderado de las estructuras presentes en el material, el cual está dado por la ecuación:

$$ITO = \sum X_i * ITO_i$$

Donde:

X_i : es el porcentaje de las estructuras del tipo i, presentes en el coque.

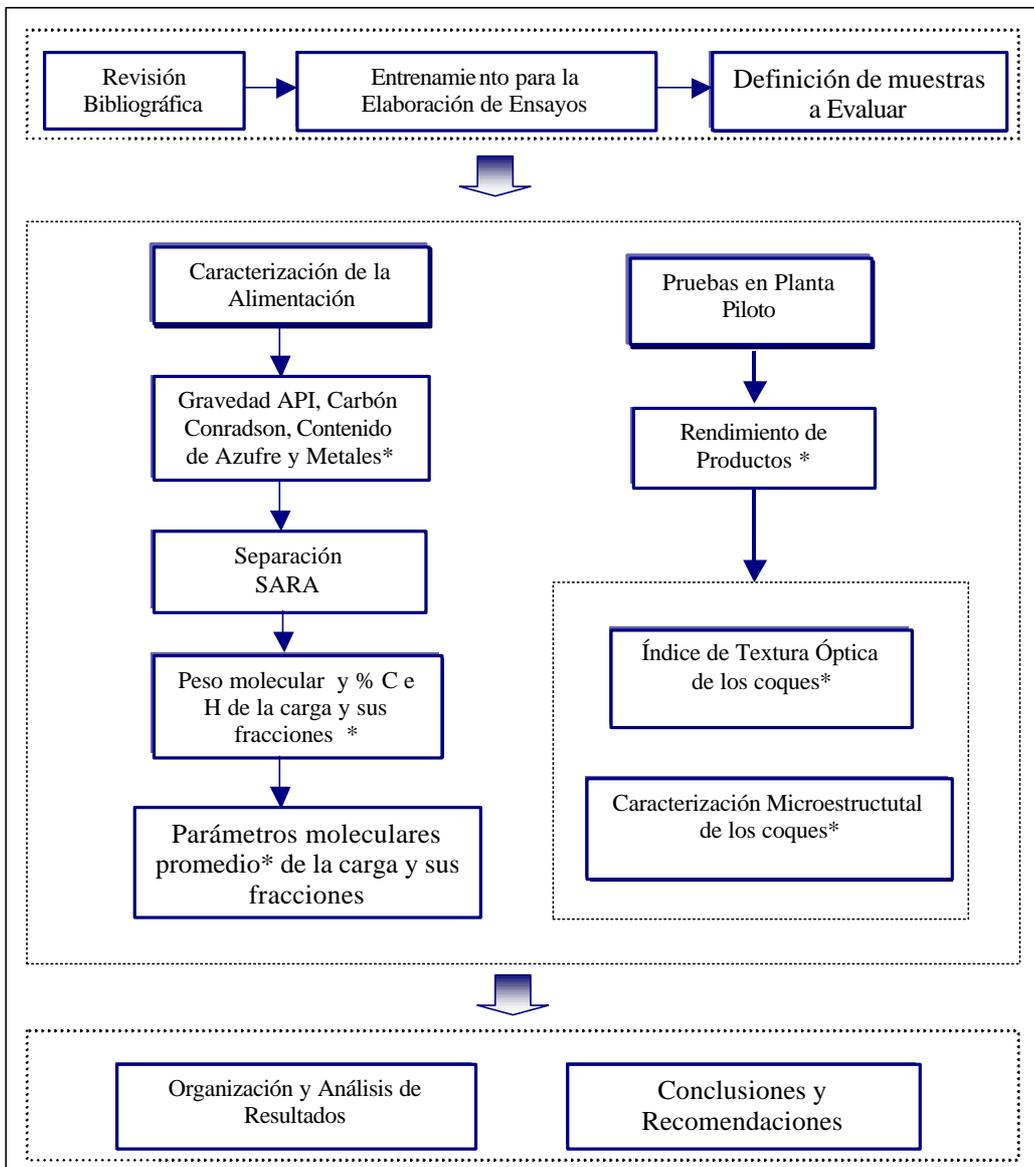
ITO_i : es el valor de Textura Óptica asignado a cada estructura particular.



Capítulo IV

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el procedimiento desarrollado para la elaboración de este trabajo de grado. A continuación se presenta el flujograma donde se señala de manera simplificada el procedimiento seguido:



*Estos ensayos por el personal de INTEVEP u otros entes externos.-

4.1 Búsqueda y Revisión Bibliográfica

Se realizó una revisión bibliográfica a objeto de sentar las bases teóricas necesarias para realizar los análisis de resultados. Para ello se cuenta con los informes técnicos, publicaciones y libros de texto que se encuentran disponibles en el Centro de Información Técnica (CIT) de INTEVEP o fueron facilitados por el personal que labora en la empresa. La información teórica incluyó los siguientes tópicos:

- Proceso de Coquificación Retardada.
 - Química involucrada en el proceso
 - Propiedades y características de la alimentación al proceso
 - Operación de la planta piloto
- Tipos de coque.
- Propiedades de los coques y cargas.
 - Conceptos básicos de caracterización Microestructural de los coques.
 - Conceptos básicos de parámetros moleculares promedio.
 - Índice de Textura Óptica.

4.2 Aprendizaje del Manejo de Equipos

En esta etapa del trabajo se conoció el manejo de los equipos que fueron utilizados para determinación del SARA y parámetros moleculares promedio. Este adiestramiento consistió en lo siguiente:

- Aprender a ejecutar el ensayo de separación de soluble e insolubles en n-heptano de acuerdo a la norma ATAE3-ME5012.96 para determinar el porcentaje de maltenos y asfaltenos presentes en las muestras de alimentación al proceso.

- Aprender a ejecutar el ensayo de separación de saturados, aromáticos y resinas por cromatografía líquida de alta presión, de acuerdo a la norma ATAE3-ME5006.96 para determinar el porcentaje de cada una de las fracciones SAR en la muestra.
- Adiestramiento en el uso de los programas mediante los cuales se determinan los parámetros moleculares promedio, tanto de la alimentación como de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos.

4.2.1 Descripción de Equipos

En esta sección se describe el equipo de Resonancia Magnética Nuclear, el Sistema Cromatográfico y el hidrojeto, con los cuales se realizaron los ensayos de Parámetros Moleculares Promedio, Separación SAR y resistencia a la penetración del lecho de coque, respectivamente.

4.2.1.1 Equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El espectro RMN de protones se realiza en un espectrómetro Bruker ACP-400, que se muestra en la Fig. 4.2.2a, a la frecuencia de 400 MHz. Este equipo está provisto de sistema automático de manejo de muestra (brazo mecánico), el cual puede procesar hasta un máximo de 60 muestras. La punta de detección de la señal de resonancia es de autosintonización. Esto quiere decir que el instrumento es capaz de sintonizar automáticamente entre diferentes núcleos, específicamente entre cuatro núcleos, H-1, C-13, P-31 y F-19.

El espectrómetro Bruker se encuentra conectado a un computador (ver figura 4.2.1b) donde se programa la cantidad de muestras a procesar y posteriormente registra las señales generadas por cada una de ellas.



Fig. 4.2.1 Equipo de Resonancia Magnética Nuclear a) Espectrómetro b) Procesador de Datos

4.2.1.2 Sistema Cromatográfico

El sistema cromatográfico (ver Fig. 4.2.2) está formado principalmente por tres columnas de acero inoxidable, los detectores de rayos UV e Índice de Refracción y un registrador de señales que generan dichos detectores. En este equipo los solventes se colocan en los recipientes de vidrio que se encuentran en la parte superior. Dichos solventes fluyen a través del sistema gracias a la energía suministrada por la bomba que está acoplada a un regulador de flujo. El solvente a utilizar se transfiere de los recipientes a las columnas, luego pasa a través de los detectores y finalmente se recuperan las fracciones diluidas en balones de capacidad apropiada.

Las tres columnas que se encuentran en el sistema están empacadas con gel de sílice y una de ellas posee funcionalidades terminales de nitrilo. Esta última se le llama columna de ciano y las restantes, columnas de sílica.

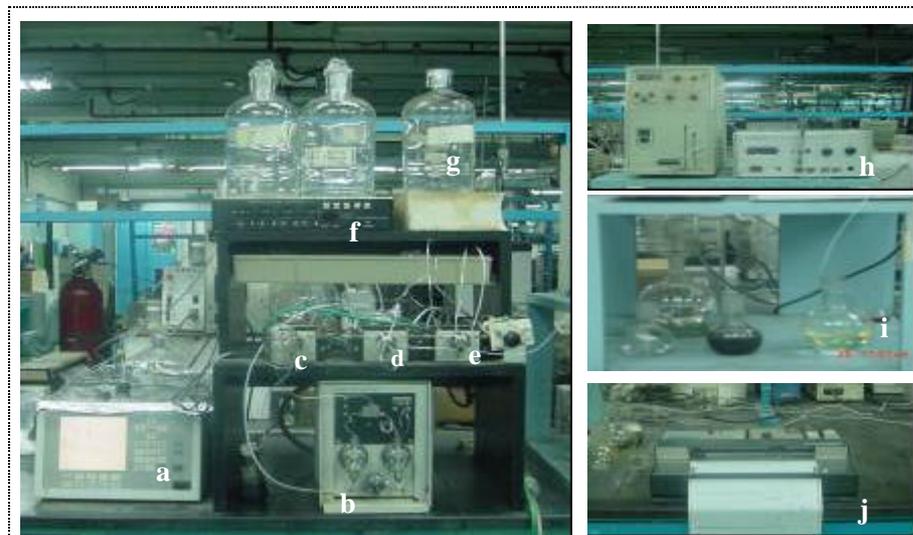


Figura 4.2.2: Sistema cromatográfico, el cual consta de: a) Controlador de flujo, b) bomba, c)d)e) Válvulas de seis puertos, f) Actuador digital, g) Recipientes para los solventes, h) Detectores, a la izquierda está el ultravioleta y a la derecha el de índice de refracción, i) recipientes colectores de los solventes y j) el registrador

5.2.1.3 Equipo de Penetración del Coque

El equipo para determinar la resistencia del lecho a ser penetrado por agua a alta presión se muestra en la Fig. 4.2.3. Este equipo está constituido por una bomba un tanque de almacenamiento, el hidrojeteo y una cabina que posee un soporte para el tambor de coque y para la herramienta de corte. Las paredes de vidrio que cubren el soporte tienen como finalidad resguardar la seguridad de los operadores que trabajen con el equipo.



Fig. 4.2.3: Herramienta usada para el ensayo de Penetración del Lecho de Coque

4.3 Muestras a Evaluar

El desarrollo de este estudio contempla la evaluación de 6 muestras de carga con sus respectivos coques. Estas fueron identificadas como: Amuay 2001, Amuay 2002, Cardón 2001, Cardón 2002, Petrozuata y Sincor. La dieta alimentada a la Unidad de Coquificación Retardada de Amuay y Cardón ha presentado variaciones por lo tanto se espera que las dos muestras tomadas en la misma unidad presenten diferentes características. Estas muestras de carga que provienen de diferentes refinerías del país se tomaron en la entrada al horno de las Unidades de Coquificación Retardada, lo que implica que la misma ya tiene incorporada el reciclaje.

Por otra parte las muestras de coque se obtuvieron de los lechos de coque producidos en refinerías nacionales y en la planta piloto de INTEVEP, como se ilustra en la Fig. 4.3.1.

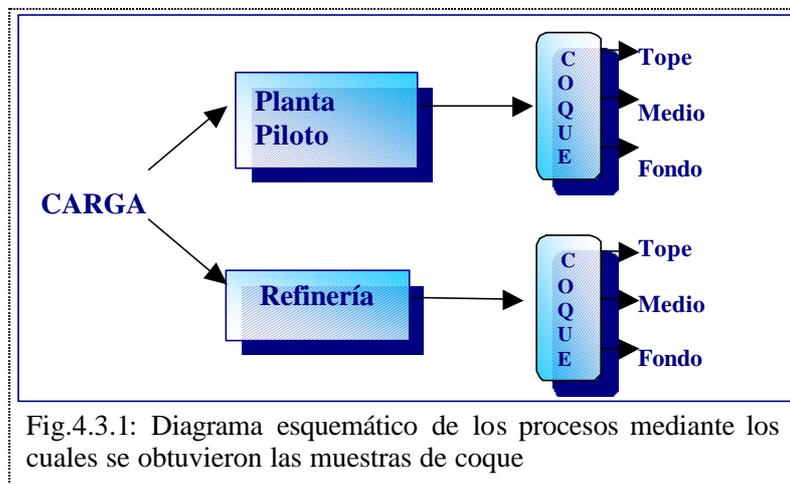


Fig.4.3.1: Diagrama esquemático de los procesos mediante los cuales se obtuvieron las muestras de coque

4.4 Plan Experimental

En esta sección se explica el proceso para la obtención de los datos a los cuales se realizaron los análisis necesarios para la elaboración de este proyecto. Los resultados se determinaron a partir de las muestras de carga, coques y las pruebas en planta piloto.

4.4.1 Caracterización de las Cargas

En esta sección se explicará de manera breve la manera en que se obtuvieron las propiedades de la carga. En la tabla 4.4.1 se señalan los análisis que se le realizaron a las muestras de carga.

4.4.1.1 Gravedad API

La determinación de la gravedad API se realiza, en los laboratorios de INTEVEP, de acuerdo a la norma ASTM-D1298.

La medición de la gravedad API de un residuo de vacío ó un hidrocarburo pesado se define con la lectura de un hidrómetro, sumergido en aproximadamente 80 ml de muestra, a cierta temperatura. Luego, a través de una tabla, se calcula el valor de la gravedad a 60 °F, que es la condición estándar para su medición.

Tabla 4.4.1: Ensayos realizados a cada una de las muestras de carga

Ensayo/Carga	Amuay 2001	Amuay 2002	Cardon 2001	Cardon 2002	Petrozuata	Sincor
°API	x	x	x	x	x	x
Peso molecular promedio	x	x	x	x	x	x
Carbón Conradson	x	x	x	x	x	x
Carbono*	x	x	x	x	x	x
Hidrógeno*	x	x	x	x	x	x
Azufre	x	x	x	x	x	x
Vanadio	x	x	x	x	x	x
Níquel	x	x	x	x	x	x
Parámetros moleculares promedio*	x	x	x	x	x	x

4.4.1.2 Contenido de Carbón Conradson (ASTM-D1296)

Este ensayo permite determinar el porcentaje de carbón residual que resulta al someter una muestra de hidrocarburo a elevadas temperaturas.

*Estos ensayos fueron realizados tanto a las cargas como a sus respectivas fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos.

El análisis consiste en pesar una muestra y, bajo una atmósfera de nitrógeno, calentarla hasta 500 °C a una velocidad controlada. El residuo carbonoso que permanece en el recipiente, donde se colocó la muestra, representa la cantidad de carbón presente en la misma, la cual llevada a porcentaje en peso respecto a la muestra inicial resulta en el porcentaje de Carbón Conradson. El porcentaje de Carbón Conradson correlaciona directamente con el rendimiento de coque producido.

4.4.1.3 Contenido de Azufre y Metales (Ni y V) [17]

Este método se basa en la excitación electrónica de iones mediante la absorción de rayos x, los cuales son transferidos a niveles mas altos de energía, tras un breve período el ion vuelve a su estado fundamental mediante una serie de electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación x (fluorescencia) y longitudes de ondas idénticas a las que resultan de la excitación producida por el bombardeo de electrones, estas longitudes de ondas son características de cada material, lo cual permite determinar el material presente y la cantidad del mismo se calcula con el numero de emisiones que se produzcan [17].

La determinación del contenido de azufre en los hidrocarburos se realiza de acuerdo a la norma ASTM 2622- 98. Para la determinación del contenido de metales (V, Ni) en muestras de hidrocarburos se toman en cuenta otras variables, por lo cual el procedimiento de calculo difiere al de contenido de azufre. Sin embargo, ambos se realizan con la técnica de fluorescencia de rayos X.

4.4.1.4 Separación de las fracciones de SARA

La separación de SARA se realiza combinando los ensayos de precipitación de asfaltenos en n-heptano y cromatografía líquida de alta presión (HPLC) o cromatografía líquida preparativa.

4.4.1.4.1 Separación de Solubles e Insolubles en n-heptano (ATAE3-ME501296) [18]

La determinación del contenido de asfaltenos (% peso) presente en la mezcla de hidrocarburos residuales se realiza por el método de separación de insolubles en n-heptano. A la parte soluble se le llama maltenos, la cual esta formada por las fracciones de compuestos saturados, aromáticos y resinas, mientras que los asfaltenos precipitan por ser insolubles en el medio.

La separación de maltenos-asfaltenos se realiza preparando una mezcla dispersa de una muestra del residuo a estudiar y n-heptano (disolvente). La parte insoluble se separa de la solución mediante filtración al vacío. El sistema de filtrado esta formado por un embudo de vidrio, papel de filtro N°1 (11 μ m) o N°2 (8 μ m) y un kitazato de capacidad adecuada. Los sólidos obtenidos se lavan con n-heptano caliente para extraer las parafinas y resinas, las cuales se incorporan a la solución de maltenos. En un rotaevaporador se elimina el n-heptano de la solución y la fracción de maltenos resultante se coloca en un recipiente previamente pesado y se lleva a una estufa de vacío, donde se mantiene a 60°C y a 20 pulg. de Hg. de vacío. Luego de eliminar todo el solvente se pesa nuevamente y se registra la masa.

Los asfaltenos, que se encuentran en el papel de filtro, se recuperan mediante sucesivos lavados con cloroformo caliente. Después, se evapora el solvente en el rotaevaporador, se culmina el secado de los asfaltenos en una estufa al vacío bajo las mismas condiciones de los maltenos, y finalmente se registra la masa de los mismos.

4.4.1.4.2 Separación de Saturados, Aromáticos y Resinas [9]

El procedimiento para la elaboración del ensayo de Cromatografía Líquida Preparativa, que también se conoce como Cromatografía Líquida de Alta Presión

(HPLC), se realiza de acuerdo a la norma ATAE3-ME5006,96, haciendo las siguientes consideraciones:

- Los solventes fueron reemplazados por hexano y diclorometano en lugar de ciclopentano y cloroformo.
- Todas las válvulas para el cambio de solvente y sentido del flujo del mismo operan de manera manual y no automática como se indica en dicha norma.

El ensayo de HPLC permite determinar cualitativa y cuantitativamente cada una de las fracciones SAR presentes en una muestra de maltenos.

La determinación del contenido de las fracciones SAR se realiza disolviendo una muestra de maltenos, previamente pesada, en hexano. Luego, esta solución se inyecta en el sistema cromatográfico, donde toma lugar la separación. La separación se lleva a cabo en un tres columnas, dos de las cuales se les llama columnas de silica y la tercera se le denomina columna de ciano. En cada etapa de separación el solvente utilizado (hexano, diclorometano o mezcla cloroformo/metanol) fluye a través de una o varias de estas columnas para obtener cada una de las fracciones.

En la primera etapa se utiliza hexano como solvente y se produce la separación de la fracción de saturados quedando atrapados tanto las resinas como los aromáticos. En esta primera etapa la solución de muestra inicia su recorrido atravesando la columna de ciano y posteriormente las dos de gel de sílice.

En la segunda etapa se separa una parte de la fracción de resinas, para lo cual las columnas de silica se aíslan del sistema y el diluyente fluye en sentido inverso (respecto a la primera etapa) solo a través de la columna de ciano. En este caso se utiliza una mezcla de Cloroformo/metanol como solvente.

En la tercera etapa se recuperan las fracciones de aromáticos y la de resinas restante. En este caso se comunican nuevamente las tres columnas que forman el sistema y el flujo de solvente pasa a través de las columnas de gel de sílice y finalmente por la de ciano. En primer lugar, empleando hexano como solvente, se recupera la fracción de aromáticos. Luego se cambia el solvente de hexano a diclorometano y se extrae el resto de las resinas que quedaron remanentes en las columnas.

Posteriormente, se elimina el solvente de todas las fracciones separadas en un rotaevaporador, se trasvasan a viales de 20 ml, previamente pesados, para colocarlos en una estufa a 60°C y a 20 pulg. de Hg. de vacío. Finalmente, se determina el porcentaje de cada una de las fracciones a través de un balance de masa.

4.4.1.5 Peso Molecular Promedio

El peso molecular promedio de las cargas y sus respectivas fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos se determina mediante el ensayo de osmometría de presión de vapor, de acuerdo a la norma ASTM D-2503. Esta prueba permite determinar el peso molecular promedio de una muestra a partir de un material de referencia de peso molecular promedio conocido, en este caso se utiliza el Di-Bencilo, para este cálculo se hace uso de la ley de Raoult.

4.4.1.6 Contenido de Carbono e Hidrógeno

Para la determinación del porcentaje de carbono e hidrógeno presentes en la muestra de carga y las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos se utiliza el método de combustión de una muestra, para obtener CO₂, H₂O, N₂ y SO_x, cuyas concentraciones se obtienen por un sistema de detección de IR.

4.4.1.7 Parámetros moleculares promedio de las cargas y sus fracciones de Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.[19]

Para la determinación de los parámetros moleculares promedio se utiliza la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN- H^+), en la cual una muestra se coloca en un campo magnético y es bombardeada con ondas de radiación de radiofrecuencia.

El principio básico de esta técnica es perturbar los espines magnéticos de los átomos que se encuentran en estado de equilibrio, y una vez excitados se registra cuanto tardan en recuperar su el equilibrio. Este tiempo es el que permite obtener información sobre el material que se esta estudiando.

Durante la relajación de los núcleos de los átomos se registran señales que resultan en un gráfico que se denomina Decaimiento libre de la Magnetización, un ejemplo del mismo se muestra en la Fig.4.4.1. Luego, esta señal se decodifica aplicando la trasformada de Fourier y se obtiene lo que se conoce como Espectro de Resonancia Magnética, al integrar este espectro se determinan las áreas bajo la curva de interés (ver Fig. 4.4.2).

Finalmente, los parámetros moleculares promedio se calculan utilizando un programa computarizado que relaciona las integrales, el porcentaje de carbono e hidrógeno de la muestra y el peso molecular de la misma.

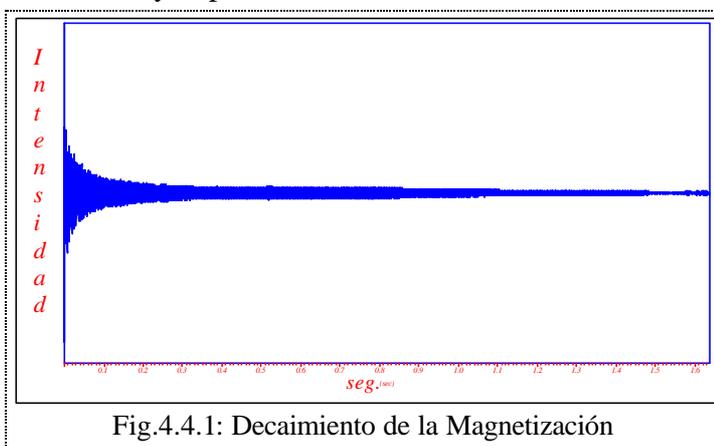


Fig.4.4.1: Decaimiento de la Magnetización

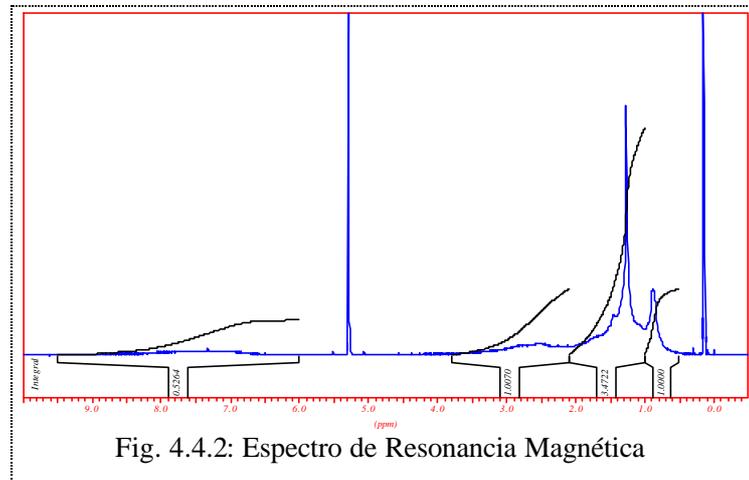


Fig. 4.4.2: Espectro de Resonancia Magnética

4.4.2 Determinación de las Propiedades de los Coques

En esta sección se describirán brevemente los ensayos que fueron realizados a los de coque. En la tabla 4.4.2 se nombran los análisis y se indican las muestras para las cuales se llevaron a cabo. Cada uno de los coques producido tanto en planta piloto como en refinería incluye muestras de las secciones de tope medio y fondo del tambor coquificador.

Tabla 4.4.2: Ensayos realizados a cada una de las muestras de coque.

Muestra /Ensayo	Índice de Textura Óptica	Área Superficial, Tamaño y Distribución de Poros
Amuay 2001 Refinería	X	X
Amuay 2002 Refinería	X	X
Cardón 2001 Refinería	X	X
Cardón 2002 Refinería	X	X
Petrozuata Refinería	X	X
Sincor Refinería	X	X
Amuay 2001 P. Piloto	X	X
Cardón 2001 P. Piloto	X	X
Petrozuata P. Piloto	X	X

4.4.2.1 Índice de Textura Óptica

La determinación del Índice de Textura Óptica se realiza mediante el ensayo de microscopía óptica. Este consiste en colocar una muestra, previamente preparada, en un microscopio de luz polarizada, el cual está acoplado a un computador donde se analizan las imágenes observadas en el microscopio a través de las cuales se realiza el conteo estadístico ponderado por el factor de textura correspondiente a cada estructura presente. Estos resultados permiten el estudio de la heterogeneidad del lecho y el arreglo de las texturas en el mismo.

4.4.2.2 Área Superficial, Tamaño y Volumen de Poros.

La determinación del área superficial, diámetro y distribución de poros en el lecho de coque se realiza mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) el cual se basa en la cantidad de nitrógeno que es absorbida a 298K, por una superficie porosa, la cual se cuantifica a través de un analizador acelerado de área superficial.

4.4.2.3 Dureza del Coque por Hidrojet.

Este ensayo se realiza sólo a los lechos de coques obtenidos en planta piloto. La prueba consiste en medir la profundidad de penetración de un flujo de agua a alta presión (2500psig), al lecho de coque, en un tiempo determinado. Esta longitud de penetración es medida para una misma severidad en diferentes puntos del mismo lecho.

Al producirse el contacto entre el flujo de agua y el lecho de coque, se crea un orificio en el cual se introduce un alambre para medir la longitud de la penetración el que se dimensiona a través de una cinta métrica. La realización de este ensayo tiene como finalidad comparar la resistencia que ofrecen los lechos producidos en planta piloto.

4.4.3 Pruebas en Planta Piloto

Las corridas en planta piloto se realizaron a todas las muestras de cargas, éstas permitirán obtener los rendimientos de productos de las diferentes cargas evaluadas. En la tabla 4.4.2 se muestran todas las cargas que fueron procesadas en la planta piloto de INTEVEP.

4.4.3.1 Rendimientos de Productos

La planta piloto de coquificación retardada que opera en INTEVEP reproduce los rendimientos de productos que se obtienen en la planta comercial. Así, a través del balance de masa que se elabora una vez finalizada la prueba en planta, se determinan los rendimientos de los productos líquidos, gases y coque que se producen. Para la realización del balance de masa se cuantifica la masa de la alimentación, la que queda retenida en las tuberías de transferencia de flujo, del tanque de almacenamiento de la alimentación al tambor coquificador, la masa de gases producidos y de coque.

Capítulo V

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se hará la presentación de resultados y los análisis sobre la base de ensayos realizados tanto a las cargas al proceso de coquificación retardada como a los coques obtenidos en dicho proceso, con el propósito de alcanzar los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado.

Previo al inicio de los análisis de los resultados, se consideró conveniente establecer como criterio que los gráficos que tienen una correlación mayor o igual que 0.7 son los que serán tomados en cuenta, ya que ello es un indicativo de que el 70% o más de los resultados se ajustan a una tendencia particular. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra a la cual pertenece cada punto de los gráficos que se presentan se ilustra en la Tabla 5.

Tabla 5: Identificación de cada una de las muestras en los gráficos.

Muestra	Identificación
Cardón 2001	C1
Cardón 2002	C2
Amauy 2001	A1
Amauy 2002	A2
Petrozuata	P
Sincor	S

5.1 Propiedades de las Cargas

El análisis comparativo de las diferentes muestras de carga se desarrolla de acuerdo a los resultados de la caracterización elemental de la misma, la separación SARA y los parámetros moleculares promedio.

5.1.1 Caracterización Elemental de la Carga

La Tabla 5.1.1 muestra la comparación entre la relación C/H, °API, concentración de azufre, metales pesados (Vanadio y Níquel) y el contenido de Carbón Conradson (CCR) de las cargas. Las diferencias que se observan en la relación C/H están asociadas a la aromaticidad que presentan las cargas, en vista de que un alto contenido de anillos aromáticos hace que la relación C/H se incremente debido a la deshidrogenación de la misma. Las muestras que tienen una mayor relación C/H deben favorecer el rendimiento a coque, como por ejemplo Sincor y Petrozuata.

Tabla 5.1.1: Comparación de las propiedades de las cargas que conforman parte de su caracterización elemental.

Muestra	C/H (p/p)	API	Azufre (p/p)	CCR	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
Cardón 2001	8.25	4.0	4.1	22.6	1136	121
Cardón 2002	7.73	6.6	3.2	23.9	790	93
Amuay 2001	7.96	6.8	3.4	20.7	710	80
Amuay 2002	7.80	6.9	3.4	20.4	608	65
Petrozuata	8.42	2.6	3.9	24.2	659	133
Sincor	9.37	2.4	4.3	23.9	698	157

De acuerdo con la gravedad API, como se observa en la Fig. 5.1.1, se puede diferenciar tres grupos en las muestras evaluadas: las que tienen un API mayor de 6 (Amuay 2001, Amuay 2002 y Cardón 2002), 4°API (Cardón 2001) y 2.5 ± 0.1 °API (Petrozuata y Sincor). De acuerdo con ello, se aprecia que el grupo que presenta menor relación C/H es el que tiene mayor gravedad API y menor contenido de azufre, relación que se cumple para las otras cargas. Adicionalmente, haciendo referencia a los valores de la tabla, se percibe que las cargas que tienen menor API son las que presentan mayor contenido de níquel.

La evaluación comparativa del contenido de carbón Conradson (CCR) de las cargas se muestra en la Fig. 5.1.2. Estos resultados indican que las cargas Sincor y Petrozuata tendrán una mayor tendencia a producir coque en comparación con el resto de las alimentaciones, debido a que se conoce que la

producción de coque es directamente proporcional al CCR, lo cual coincide con el análisis de la relación C/H. Como se observa, la carga cardón 2002 presenta un CCR comparable con las cargas provenientes de crudos de la faja (Sincor y Petrozuata) por tanto, se espera que su producción de coque sea similar a la de ellas. Igualmente, las cargas de Amuay no presentan grandes diferencias entre sí y por ende se espera que su rendimiento a coque se asemeje.

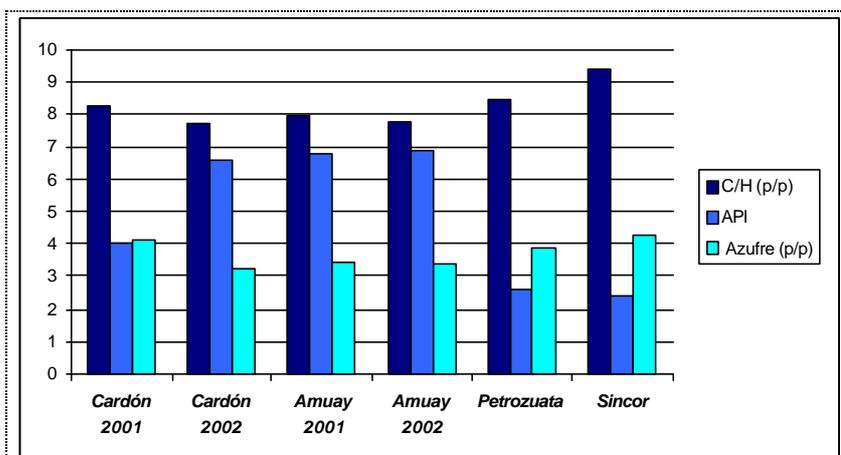


Fig. 5.1.1 Gráfico comparativo de la relación C/H, °API y contenido de azufre de las cargas estudiadas

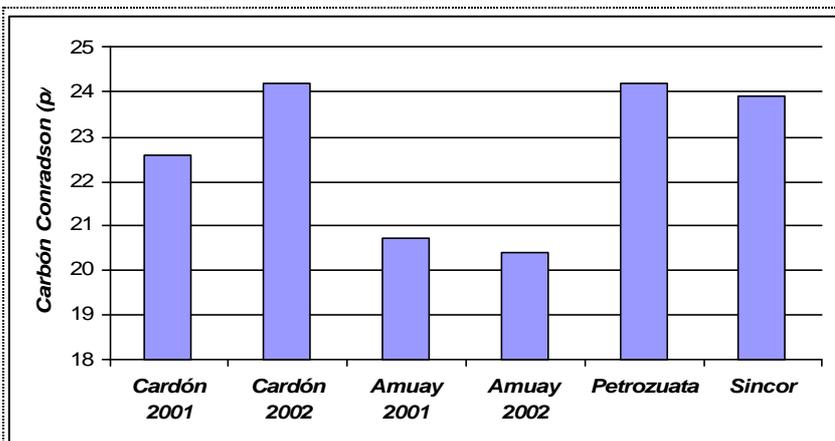


Fig. 5.1.2: Gráfico comparativo del contenido de carbón Conradson de las muestras de carga.

El contenido de metales, concretamente vanadio y níquel, se muestra en la Fig. 5.1.3. En el gráfico se observan diferencias entre cada una de las cargas, mas pronunciadas en la concentración de vanadio que en la de níquel. Sin embargo, se pueden estudiar en conjunto para evaluar su correlación con las propiedades de los

coques en vista de que se aprecian claras diferencias al sumar ambas propiedades. Los metales que se encuentran en la carga se van a concentrar en el coque, al ser procesadas en una planta de coquificación retardada; por ello pueden tener relevancia en las propiedades microestructurales de los coques.

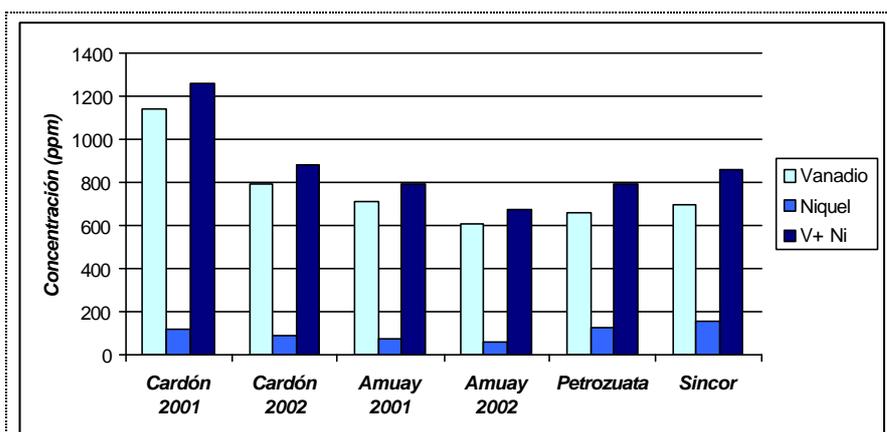


Fig. 5.1.3: Comparación entre el contenido de metales pesados en las muestras carga.

La distribución porcentual de las fracciones SARA de las cargas se muestra en la Tabla 5.1.2 y Fig. 5.1.4. En ellas se observa que las cargas Sincor y Cardón 2002 son las que poseen mayor cantidad de resinas y la proporción de asfaltenos entre ellas es semejante, tomando en cuenta que el error del método es $\pm 2\%$. Esta distribución común de las fracciones pesadas induce a pensar que el rendimiento a coque y las características microestructurales del coque podrían también ser análogos para dichas cargas. Además, presentan la mayor relación entre resinas y aromáticos (R/A), lo cual puede ser determinante en el proceso de formación de coque.

Tabla 5.1.2: Comparación entre la concentración en p/p del SARA, relación R/A y R/Asf, de las muestras de carga.

Muestra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	R/A	R/Asf
Cardón 2001	12.02	35.75	36.00	16.23	1.01	2.22
Cardón 2002	12.14	28.44	43.04	16.38	1.51	2.63
Amuay 2001	8.16	40.46	39.00	12.38	0.96	3.15
Amuay 2002	6.13	42.62	38.75	12.50	0.91	3.10
Petrozuata	9.09	37.85	36.99	16.07	0.98	2.30
Sincor	2.82	32.47	49.08	15.63	1.51	3.14

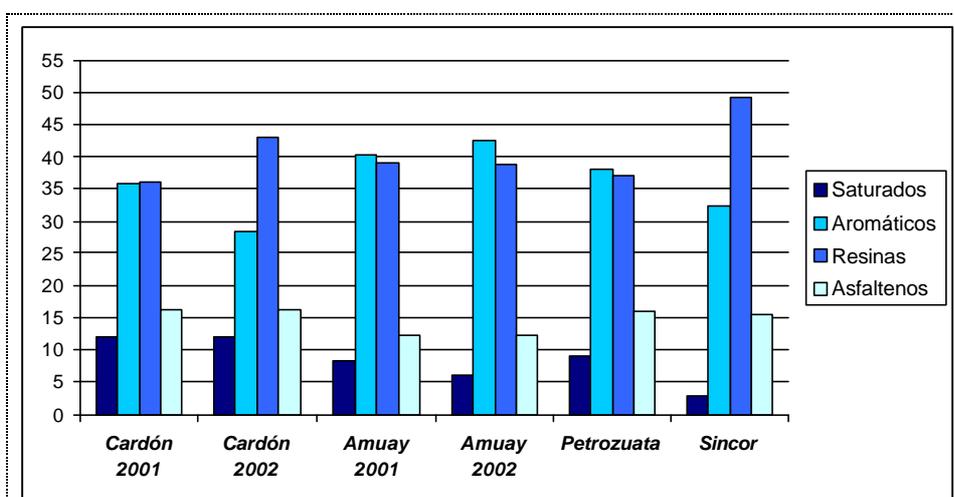


Fig. 5.1.4: Gráfico comparativo de la distribución SARA (p/p) de las cargas.

El cociente entre el porcentaje de resinas y asfaltenos (R/Asf) también puede ser una propiedad relevante en el proceso de formación de coque debido a que las resinas son las que mantienen a los asfaltenos en solución, y se considera que las cargas que presentan una mayor relación entre estas dos variables deberían producir coques más ordenados. Sin embargo, la similitud de las resinas con las moléculas de asfaltenos podrían generar reacciones semejantes, lo cual está asociado a las características estructurales de las moléculas. La relación R/Asf de Sincor y Amuay 2001 son las más altas en comparación con el resto y su correlación con las propiedades y al rendimiento a coque se estudiará en las secciones siguientes.

Es importante señalar que la fracción de aromáticos y resinas son las que se encuentran en mayor porcentaje en cada una de las cargas y la proporción de ambas en la alimentación se relacionan con la viscosidad y el factor de aromaticidad. Por ello el porcentaje de estas fracciones puede tener un efecto significativo en el proceso de formación de coque y por ende en las propiedades microestructurales que ellos presenten.

5.1.2 Parámetros Moleculares Promedio

El estudio comparativo de los parámetros moleculares promedio de las cargas y sus respectivas fracciones de resinas, aromáticos y asfaltenos, incluye el peso molecular promedio (PMP), el índice de condensación (IC), el factor de aromaticidad (fa), número de carbonos por sustitución y número de sustituciones por molécula promedio.

En la Tabla 5.1.3 se aprecian las diferencias entre los pesos moleculares promedio de las cargas y sus fracciones de asfaltenos, resinas y aromáticos. En ella se observa que la carga Amuay 2002 es la que tiene menor peso molecular promedio y esta característica persiste al comparar las fracciones de aromáticos y resinas, lo cual sugiere que sus moléculas son de menor tamaño y, por consiguiente, más propensas al craqueo y esto conlleva a un menor rendimiento a coque.

Tabla 5.1.3: Comparación entre los pesos moleculares promedio de las cargas y su respectiva fracción de aromáticos resinas y asfaltenos.

Peso Molecular Promedio				
Muestra	Carga	Asfaltenos	Resinas	Aromaticos
Cardón 2001	957	6275	1370	674
Cardón 2002	1004	7599	1152	701
Amuay 2001	931	6976	1149	708
Amuay 2002	706	4883	870	557
Petrozuata	1109	6262	1294	682
Sincor	1005	5897	1057	669

En la Fig. 5.1.5 la comparación del PMP de las cargas evidencia que las muestras de Cardón 2002 y Sincor tienen igual peso molecular, ya que se considera que las diferencias apreciables deben estar por encima de las 28 unidades, por el error asociado a la técnica, el resto de las cargas si difieren en sus pesos moleculares. También, la fracción de resinas y aromáticos de cada una de las muestras presentan diferencias importantes en cuanto a su peso molecular promedio, lo cual es favorable en el momento de evaluar su efecto en las propiedades de los coques. En especial, tiene particular importancia la fracción de

resinas debido a la semejanza de su estructura con la de los asfaltenos, ya que estos últimos son los principales precursores de coque.

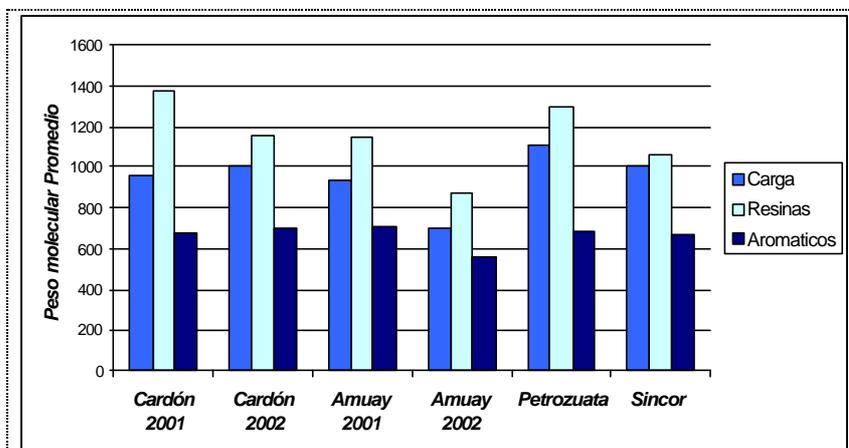


Fig. 5.1.5: Grafico comparativo de los PMP de las cargas y su fracción de aromáticos y resinas.

En cuanto al peso molecular promedio de la fracción de asfaltenos, como se muestra en la Fig.5.1.6, la carga cardón 2002 es la que contiene las moléculas de asfaltenos de mayor PMP y Amuay 2002 las de menor PMP. También se aprecia que los asfaltenos Cardón 2001 y Petrozuata tienen un peso molecular muy parecido. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los pesos moleculares de los asfaltenos se diferencian claramente, lo que indica que puede evaluarse el efecto del PMP de la fracción de asfaltenos sobre las propiedades de los coques y en el rendimiento de productos obtenidos en el proceso de coquificación, tomando en cuenta que las características de las moléculas juegan un papel importante en las reacciones que se llevan a cabo en el tambor de coquificación.

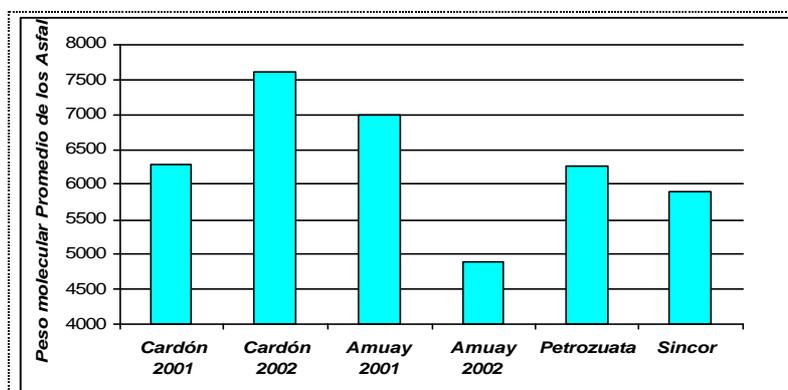


Fig 5.1.6: Grafico comparativo del peso molecular promedio de los asfaltenos.

En la técnica HPLC, mediante la cual se realizó la separación SARA los asfaltenos se disocian de la muestra por precipitación formando agregados de alto peso molecular, por ello se puede decir que las fracciones de asfaltenos que presentan mayor PMP tienen una elevada tendencia a agruparse y formar agregados, como por ejemplo Cardón 2002 y Amuay 2001.

El peso molecular promedio, en general puede variar por diversos factores: número de sustituciones en la periferia de las moléculas de aromáticos, aromaticidad, número de carbonos por sustitución, etc. La Tabla 5.1.4 muestra las variaciones del número de sustituciones y la Tabla 5.1.5 el número de carbonos por sustitución en la molécula promedio de cada una de las muestras. Particularmente, en las moléculas de resinas y asfaltenos el PMP está afectado por todos los factores antes mencionados y, adicionalmente, por la presencia de heteroátomos en su estructura. En las tablas se destaca el elevado número de sustituciones de los asfaltenos de *C2* y las resinas de *P*. Adicionalmente, se observa que la fracción aromática de *P*, *C2* y *AI* tienen largas ramificaciones en su estructura promedio. Si solo se comparan las muestras de *S* y *P* se aprecian grandes diferencias entre el número de sustituciones de la fracción de resinas y aromáticos y el número de carbonos por sustitución de la fracción de aromáticos.

Tabla 5.1.4: Comparación entre el número de sustituciones por molécula promedio de las diferentes muestras estudiadas.

Número de Sustituciones por Molécula Promedio						
Muestra	Cardón 2001	Cardón 2002	Amuay 2001	Amuay 2002	Petrozuata	Sincor
Carga	5.99	6.22	5.98	4.80	8.30	7.51
Asfaltenos	45.33	47.25	46.21	33.03	38.71	39.57
Resinas	8.79	8.25	8.55	6.65	10.06	7.37
Aromáticos	4.17	2.57	2.34	4.01	2.69	4.61

Tabla 5.1.5: Comparación entre el número de carbonos por sustitución de la molécula promedio de las muestras estudiadas.

Número de Carbonos por Sustitución						
Muestra	Cardón 2001	Cardón 2002	Amuay 2001	Amuay 2002	Petrozuata	Sincor
Carga	7.45	8.12	7.64	7.38	6.10	6.15
Asfaltenos	5.18	5.81	5.20	4.99	6.37	5.01
Resinas	5.44	5.89	6.14	5.41	5.75	5.37
Aromáticos	6.60	15.49	18.90	7.90	14.13	6.84

Al estudiar la influencia del número de sustituciones y el número de carbonos por sustitución, de la molécula promedio, sobre el PMP de cada una de las muestras, se hallaron tendencias interesantes, tal como se muestra en la Fig. 5.1.7. De acuerdo con estos resultados, se puede decir, que el PMP de las cargas y su fracción de asfaltenos correspondiente se incrementa linealmente en función de la cantidad de sustituciones que la molécula promedio presenta.

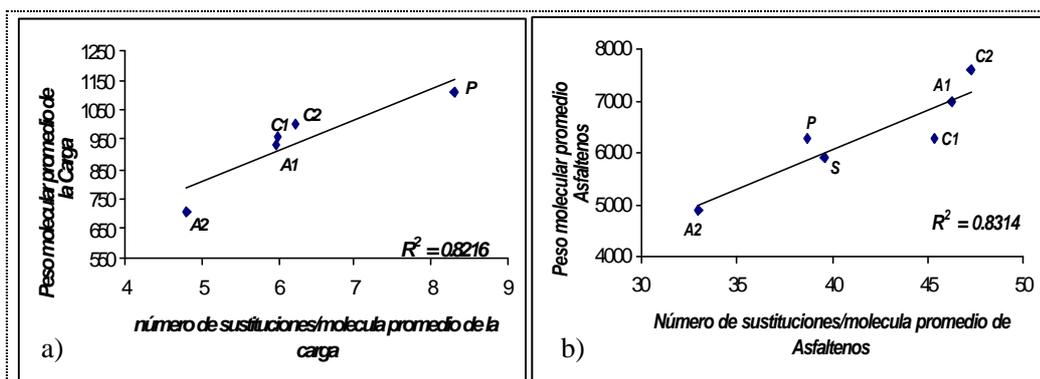


Fig. 5.1.7 Influencia del número de sustituciones por molécula promedio de a) la carga y b) fracción de asfaltenos.

El PMP de la fracción de resinas establece una relación lineal creciente con el número de sustituciones por molécula promedio, tal como se muestra en la Fig. 5.1.8. Por su parte, la evaluación de la fracción aromática indicó que la variable que mejor se relaciona con el PMP es el número de carbonos por sustitución, como se muestra en la Fig. 5.1.9. Esta indica que la longitud de las cadenas saturadas en las ramificaciones de la malla aromática, es un parámetro que influye directamente sobre el peso molecular de los aromáticos evaluados.

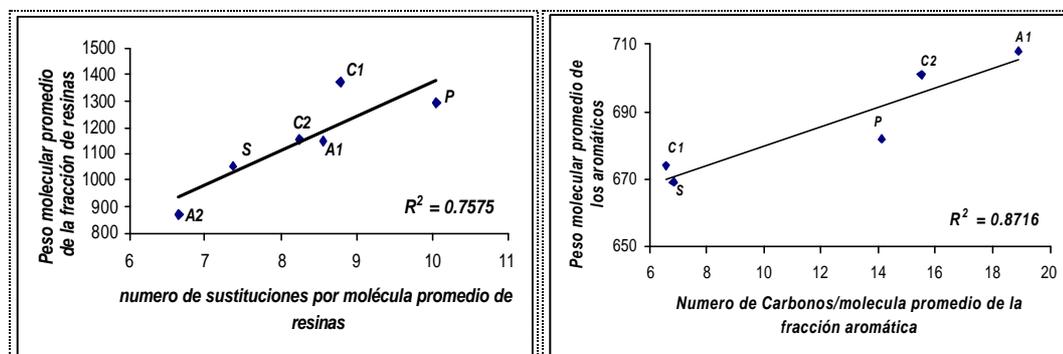


Fig. 5.1.8 Influencia del número de sustituciones por molécula promedio de resinas sobre el PMP de esta fracción.

Fig. 5.1.9 Influencia del número de carbonos por sustitución de la molécula promedio sobre el PMP de la fracción aromática.

Con relación a la variación de los pesos moleculares promedio de cada una de las fracciones, los resultados indican que la parte saturada de las moléculas promedio tienen una influencia importante sobre esta propiedad, lo cual no excluye los otros parámetros que se mencionaron anteriormente. Por ello es recomendable hacer la representación gráfica de la molécula promedio de cada muestra, donde se observen todos los factores en conjunto.

La comparación entre la aromaticidad (fa) de las cargas y sus fracciones se ilustran en la Fig. 5.1.10. y en la Tabla 5.1.6. En este gráfico se observan diferencias entre la aromaticidad de las cargas y cada una de sus fracciones, en la mayoría de las muestras. Sin embargo, la carga Cardón 2001 presenta una condición particular ya que la aromaticidad de la fracción de asfaltenos y resinas presentan gran similitud. Por su parte, los asfaltenos son los que poseen mayor aromaticidad que el resto de las fracciones, lo cual es consecuencia de una elevada proporción de anillos aromáticos en su estructura. No obstante, los valores se encuentran alrededor de 0.5 lo cual indica que las moléculas de asfaltenos poseen cerca de 50% de carbonos saturados en su composición.

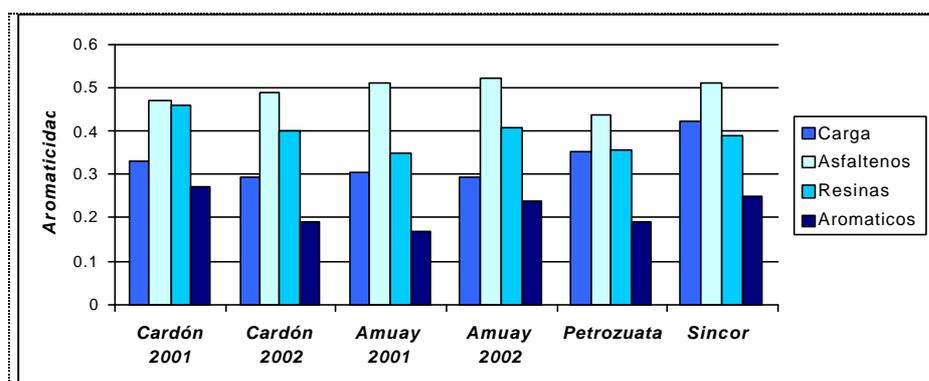


Fig.5.1.10: Gráfico Comparativo de la Aromaticidad de las Cargas a Coquificación Retardada y sus Fracciones de Asfaltenos, Resinas y Aromáticos

Al comparar la aromaticidad de cada una de las muestras se piensa que este parámetro podría generar relaciones con las propiedades de los coques porque éstos están constituidos por mallas aromáticas de alto peso molecular. Es importante señalar que en este parámetro también se aprecian diferencias entre *S* y *P*, ya que la aromaticidad de *S* para todas las muestras es más alto que la de *P*.

Tabla 5.1.6: Comparación de la aromaticidad de las cargas y de sus fracciones de asfaltenos, resinas y aromáticos.

Valores de Aromaticidad				
Muestra	Carga	Asfaltenos	Resinas	Aromáticos
Cardón 2001	0.333	0.468	0.460	0.270
Cardón 2002	0.294	0.489	0.403	0.190
Amuay 2001	0.305	0.511	0.351	0.170
Amuay 2002	0.295	0.520	0.410	0.240
Petrozuata	0.353	0.436	0.356	0.190
Sincor	0.420	0.510	0.390	0.250

La correlación de la aromaticidad de las cargas y su fracción de asfaltenos se muestra en la Fig. 5.1.11a, donde se observa que la mayoría de los puntos se ajusta a una línea recta de pendiente negativa, por lo cual se puede decir que estos tienen una relación inversa. Las fracciones de resinas y aromáticos no establecieron relación con la aromaticidad de su carga, un ejemplo de ello se ilustra en la Fig. 5.1.11b.

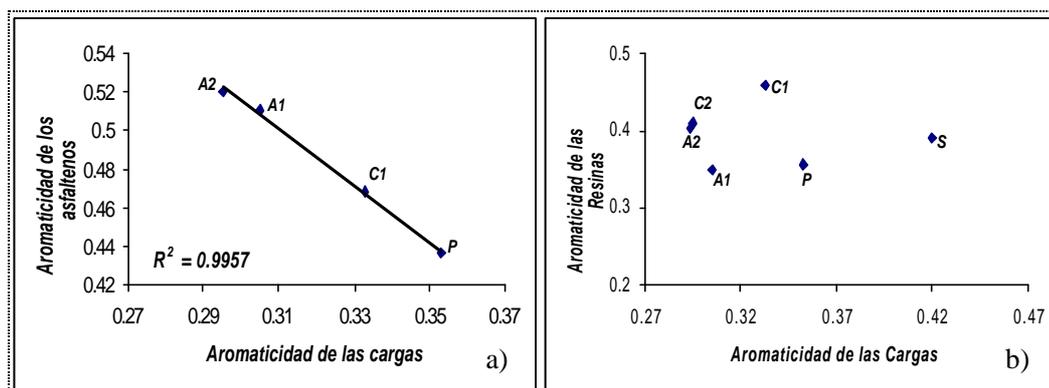


Fig. 5.1.11 Correlaciones entre la aromaticidad de las cargas y su fracción de a) Asfaltenos y b) Resinas.

El índice de condensación (IC) de las cargas y sus fracciones se ilustra en la Tabla 5.1.7 y Fig. 5.1.12. En ella se muestran marcadas diferencias entre los valores de las cargas y las fracciones de asfaltenos y resinas. La fracción de aromáticos presenta más similitud en este parámetro, pudiéndose agrupar las muestras de Amuay 2001, Cardón 2002 y Petrozuata con un IC de 0.18 ± 0.01 , y las de Amuay 2002, Cardón 2001 y Sincor, en un segundo grupo que tiene el IC de 0.22 ± 0.01 .

Tabla 5.1.7: Comparación entre el Índice de condensación tanto de las cargas como de sus fracciones de asfaltenos, resinas y aromáticos.

Muestra	Índice de condensación			
	Carga	Asfaltenos	Resinas	Aromáticos
Cardón 2001	0.84	1.34	1.24	0.22
Cardón 2002	0.42	1.15	0.79	0.18
Amuay 2001	0.65	1.18	0.55	0.18
Amuay 2002	0.48	1.19	0.49	0.23
Petrozuata	0.81	1.88	0.67	0.17
Sincor	1.3	2.06	0.84	0.23

Los resultados que se muestran en la Fig. 5.1.12 indican que en las moléculas de asfaltenos los anillos aromáticos se encuentran más unidos entre sí que en el resto de las muestras, destacándose el IC de los asfaltenos de Petrozuata y Sincor, lo cual puede estar asociado a un elevado rendimiento a coque o la formación de coque tipo perdigón. Sin embargo, al comparar solo estas dos cargas se observa que el IC de *S* siempre es mayor que el de *P*. En esta figura también se destaca que la fracción de asfaltenos y las resinas de la carga Cardón 2001 tienen muy poca diferencia en el IC, comparada con el resto de las alimentaciones y ello también puede favorecer la producción de coque.

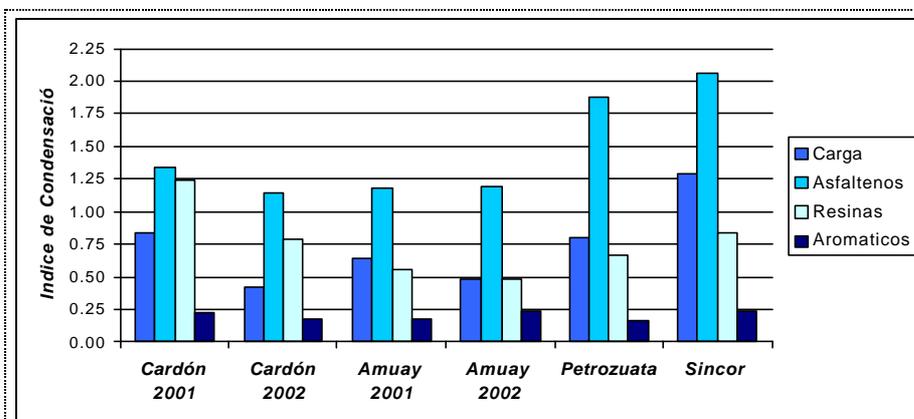
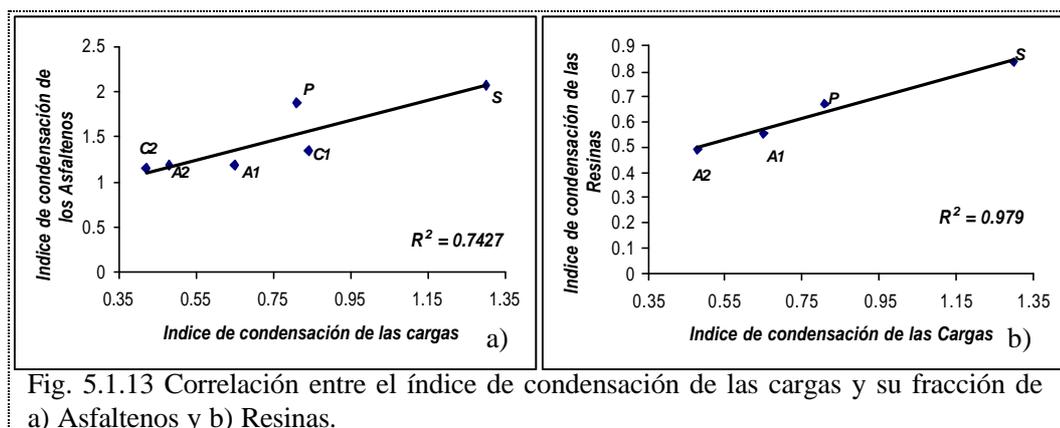


Fig 5.1.12 Índice de Condensación de las cargas a Coquificación Retardada y sus fracciones de Asfaltenos, Resinas y Aromáticos.

La correlación entre el índice de condensación de la carga y sus fracciones se muestra en la Fig. 5.1.13 Esta figura ilustra dos ejemplos de que el IC de las fracciones se incrementa al aumentar el IC de las cargas, lo cual se cumple para las tres fracciones que fueron estudiadas. Sin embargo, se puede observar que para la fracción de resinas son solo cuatro puntos los que se ajustan a la relación lineal y esto se repite para la fracción de aromáticos.



El índice de condensación y la aromaticidad se pueden correlacionar, para tener una idea del arreglo que tienen los anillos aromáticos en cada una de las muestras estudiadas. La Fig. 5.1.14 muestra la relación existente entre la aromaticidad e índice de condensación de las cargas. En ella se evidencia que al aumentar la aromaticidad el índice de condensación se incrementa, esto quiere decir que las cargas que poseen mayor proporción de anillos aromáticos presentan mayor unión entre ellos.

Al correlacionar el IC y la aromaticidad de los asfaltenos se obtiene la Fig.5.1.15. En ella se observa que los asfaltenos de Sincor presentan un comportamiento particular por presentar un factor de aromaticidad alto y que estos anillos se encuentren bien agrupados entre sí, mientras que los parámetros moleculares de los asfaltenos de las otras cargas se ajustan a una tendencia decreciente al aumentar la aromaticidad. Esto indica que, en los asfaltenos, a medida que la carga tiene mayor número de anillos aromáticos en su estructura, ellas se encuentran mas dispersas entre sí. Otro punto de vista, muy general, del análisis de la fracción de asfaltenos, es el de los dos planos que se ilustran; de acuerdo a ello, los asfaltenos que provienen de los crudos de la faja se ubican en un plano de índice de condensación próximo a 2, y los crudos procesados en el occidente que se localizan en un índice de condensación entre 1.34 y 1.15, lo cual sugiere que las cargas que provienen de los crudos de la faja son más propensas a producir coque tipo perdigón que las cargas originadas de los crudos del occidente.

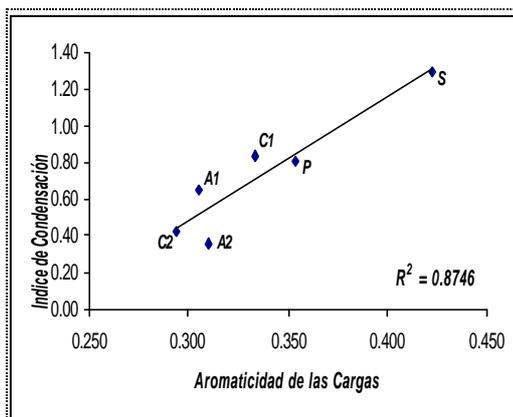


Fig. 5.1.14 Relación entre la aromaticidad y el índice de condensación de las cargas

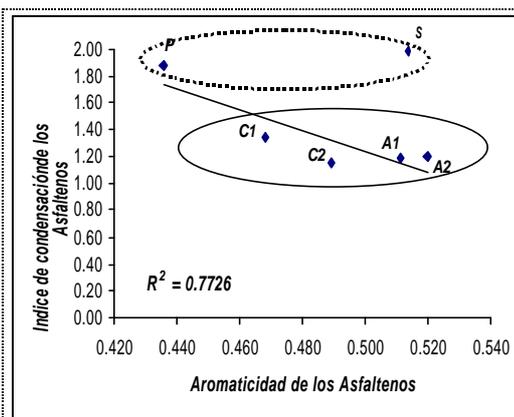


Fig. 5.1.15 Relación entre la aromaticidad y el índice de condensación de los asfaltenos.

La Fig. 5.1.16 muestra la variación del índice de condensación en función de la aromaticidad para las moléculas de la fracción de resinas. En este grafico se observa que al aumentar la aromaticidad el IC también se incrementa de manera lineal. Sin embargo, las resinas de Amuay 2002 no se ajustan a la relación lineal hallada, lo cual indica que las resinas presentes en esta carga están constituidas por anillos aromáticos dispersos, en comparación con los de Cardón 2002 y Sincor que son los que tienen una aromaticidad similar.

En la Fig. 5.1.17 se muestra, nuevamente la variación de índice de condensación en función de la aromaticidad, pero esta vez se estudian las moléculas de la fracción de aromáticos, de lo cual resulta una correlación lineal que describe un incremento del IC en función de la aromaticidad.

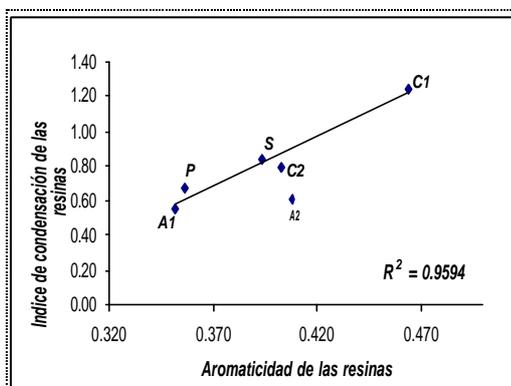


Fig 5.1.16: Relación entre el Índice de condensación y la aromaticidad de las resinas.

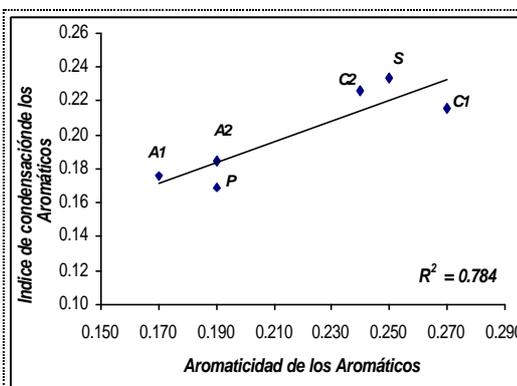


Fig 5.1.17: Relación entre el Índice de condensación y la aromaticidad de los aromáticos.

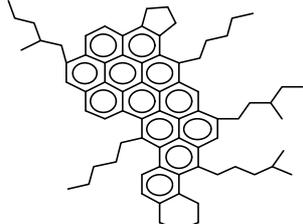
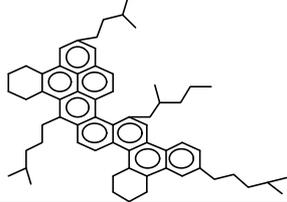
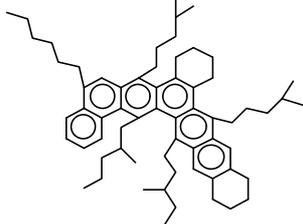
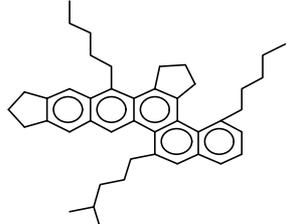
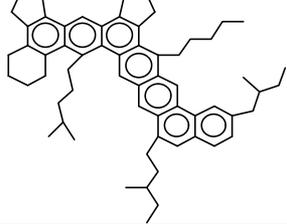
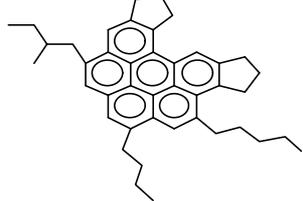
La Tabla 5.1.8 muestra las moléculas promedio de la fracción de resinas de cada una de las cargas. En ella se observan los parámetros moleculares promedio en conjunto y puede notarse cómo las resinas de Cardón 2001 tienen un alto contenido de anillos aromáticos bien condensados entre sí, lo cual trae como consecuencia que ésta presente el más alto peso molecular. En la tabla también se destaca la diferencia entre la molécula promedio de la fracción de resinas de Sincor y Petrozuata considerando que ambas cargas provienen del crudo Zuata cuyos yacimientos se encuentran uno al lado del otro. Sin embargo, estas diferencias estructurales entre las moléculas promedio de resinas se le atribuyen al crudo, ya que en los procesos aguas abajo de coquificación retardada no hay alteraciones en la estructura molecular porque el objetivo de las unidades de destilación atmosférica y de vacío es la separación de productos livianos por diferencia de puntos de ebullición. En general, las comparaciones entre los parámetros moleculares promedio de todas las muestras, evidencian que *S* y *P* tienen marcadas diferencias estructurales entre ellos.

De acuerdo con los gráficos obtenidos al correlacionar el índice de condensación y el factor de aromaticidad de las moléculas promedio de las cargas y sus fracciones, se puede decir que los asfaltenos de las muestras presentan una tendencia contraria al resto. Además, la fracción de asfaltenos de las cargas originadas en la faja presentan un índice de condensación elevado, que las diferencia del resto. Adicionalmente, si se observan las correlaciones que se plantearon entre la aromaticidad de las cargas con el factor de aromaticidad de sus respectivas fracciones (Fig. 5.1.10) e igualmente los gráficos de IC (Fig. 5.1.12), se puede concluir que cada una de las muestras debe estudiarse de manera particular ya que no siempre siguen un mismo patrón de comportamiento.

El estudio de los parámetros moleculares promedios de las cargas y sus respectivas fracciones indican que las moléculas presentes en cada una de las muestras son distintas, lo cual puede influir en el proceso de formación de coque en el tambor, por lo tanto se deben estudiar individualmente. En la comparación

entre los parámetros promedio, destaca la carga Cardón 2001 por presentar pequeñas diferencias entre el IC y el fa en las fracciones de asfaltenos y resinas, en comparación con el resto.

Tabla 5.1.8: Comparación entre las estructuras moleculares promedio de la fracción de resinas en cada una de las cargas.

Carga	Estructura promedio de la fracción de Resinas
CARDON 2001	
CARDON 2002	
AMUAY 2001	
AMUAY 2002	
PETROZUATA	
SINCOR	

En relación con la caracterización de las cargas, de acuerdo a los resultados obtenidos, la relación C/H, el °API, el contenido de azufre y carbón Conradson no presentan un rango de valores considerable, por ello se recomienda ampliar el número de muestras de tal forma que se pueda evaluar el efecto de estas variables sobre las propiedades de los coques y el rendimiento de productos.

La concentración de metales como vanadio y níquel puede generar una relación con las propiedades microestructurales de los coques ya que al formarse el coque en el tambor dichos metales se van a concentrar en el coque. Además, los resultados muestran diferencias significativas entre las cargas por lo cual sería apropiado el estudio de su influencia en la formación de coque.

Para finalizar con la caracterización de las cargas, es necesario hacer énfasis en las muestras de Sincor y Amuay 2002, ya que éstas presentan características relevantes respecto a las demás cargas. La porción de resinas de Sincor, por ejemplo, constituye el 50% de su composición mientras que el porcentaje de resinas en las otras cargas es inferior a 44%. Además, los parámetros moleculares promedio de los asfaltenos de Sincor presentan un comportamiento particular, por tener una alta aromaticidad e índice de condensación. En cuanto a las características de Amuay 2002 se destacan que el peso molecular promedio de las cargas y sus fracciones es muy bajo en comparación con las demás. Adicionalmente, el punto Amuay 2002 está alejado del ajuste encontrado entre el índice de condensación y la aromaticidad de las cargas, como se muestra en la Fig. 5.1.14.

5.2 Propiedades de los Coques

Las propiedades microestructurales de los coques que fueron evaluadas para elaborar este trabajo fueron las siguientes: Índice de Textura Óptica (ITO), Área Superficial, Diámetro y Volumen de poros de las muestras de tope, medio y fondo del tambor de coquificación de las unidades comerciales.

Tomando en cuenta que el error de la técnica para determinar el índice de textura óptica es ± 0.5 (ver Tabla 5.2.1) se puede decir que los lechos de coque de Cardón 2002 y Sincor son los que presentan el mismo orden en cada uno de los niveles del tambor. Por su parte, los coques de Cardón 2001 y Petrozuata tienen un mismo orden para las secciones de tope y medio, y en la sección de fondo el ITO aumenta en comparación con las de mayor altura. La Tabla 5.2.1 muestra los valores obtenidos al promediar las tres secciones del tambor, comparando este valor con el ITO de cada una de las secciones donde se observa que la sección media es la indicada para hacer una evaluación promedio del ordenamiento en el lecho. Este comportamiento puede estar asociado a las condiciones de tiempo de residencia y temperatura intermedios en esta sección del tambor. Sin embargo, si se desea estudiar derrumbes del lecho en la etapa de decoquificación de los tambores el ITO de la sección de fondo es importante ya que se maneja la hipótesis de que un coque formado por estructuras de poco desarrollo es más propenso a derrumbarse al retirar la brida en el fondo del tambor de coquificación.

Tabla 5.2.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques obtenidos en la sección de tope, medio y fondo del tambor de coquificación.

Índice de Textura Óptica				
Muestra	Tope	Medio	Fondo	Promedio
Cardón 2001	6.6	6.3	7.9	6.9
Cardón 2002	8.9	9.1	9.5	9.2
Amuay 2001	5.4	6.3	9	6.9
Amuay 2002	14.1	12.6	10.7	12.5
Petrozuata	8.6	8.6	9.6	8.9
Sincor	6	5.4	4.9	5.4

El gráfico mostrado en la Fig. 5.2.1 representa la comparación del índice de textura óptica de las muestras de coque que fueron procesadas en cada una de las refinerías que allí se indican. De acuerdo con estos resultados el coque obtenido al procesar la carga Amuay 2002 es el que produce un coque con mayor orden, disminuyendo el ITO del tope al fondo del tambor. Por el contrario los coques que se obtuvieron al procesar la carga Amuay 2001 presentan mayor heterogeneidad en cada una de las muestras y por ello resulta un coque más desordenado, y el orden aumenta del tope al fondo del tambor. Los coques de

Amuay 2002 pueden tener una alta resistencia a ser cortado, por su alto ITO en comparación con las otras cargas. Lo que también se evidencia claramente es que, el ITO de los coques de Amuay difieren claramente en cada una de las secciones del tambor.

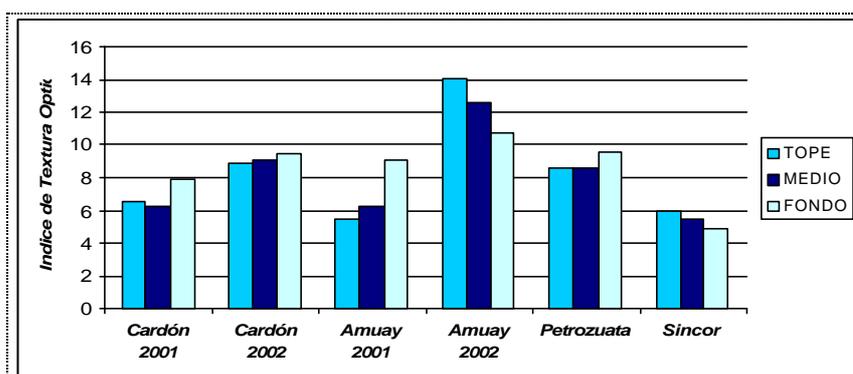


Fig. 5.2.1: Gráfico comparativo del índice de textura óptica de los lechos de coque obtenidos en refinería.

Es importante señalar que el índice de textura óptica no sigue un patrón de comportamiento en las diferentes secciones del tambor, ya que en unos casos aumenta del tope al fondo y en otros la tendencia es contraria. Por ello, se piensa que el ITO no solo depende del tiempo de residencia y del perfil de temperaturas que se desarrolla en el tambor, sino que también es consecuencia de las características de la alimentación; sin descartar que la geometría del tambor también pudiera ejercer una influencia sobre esta propiedad.

El coque producido en Sincor es el que presenta menor ITO lo cual es consecuencia de que su textura está constituida básicamente por mosaicos (estructuras pequeñas). En el Apéndice “A” se ilustra detalladamente las texturas que se encontraron en las muestras de este coque. Esto podría estar relacionado con la particular característica de los asfaltenos de la carga Sincor, los cuales son altamente aromáticos y tienen un elevado índice de condensación, o estar influenciado por la cantidad de resinas que están presentes en la carga; debido a que estas características podrían favorecer la formación de coque con estructuras de poco desarrollo ya sea por precipitación de asfaltenos o por polimerización de las moléculas de resinas, tomando en cuenta que la carga está constituida en un

65% por estas fracciones de alto peso molecular. Por el contrario, la carga de Amuay 2002 es la que presenta menor peso molecular promedio en cada una de sus fracciones y tiene el mayor contenido de aromáticos siendo esta la que presenta mayor homogeneidad en el lecho, por ello el PMP y el SARA son dos factores importante que son analizado en las secciones posteriores.

Las Tablas 5.2.2, 5.2.3, 5.2.4 y la Fig. 5.2.2 muestran comparativamente los resultados del área superficial volumen y diámetro promedio de poros para los coques de tope, medio y fondo producidos en refinería.

Tabla 5.2.2: Comparación del área superficial de los coques de tope medio y fondo producidos en el tambor de coquificación.

Area Superficial (m ² /g)			
Muestra	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	2.100	2.835	2.317
Cardón 2002	37.339	24.121	29.432
Amuay 2001	4.445	3.444	1.035
Amuay 2002	1.446	3.119	3.183
Petrozuata	4.164	2.243	2.691
Sincor	75.794	16.044	19.602

Tabla 5.2.3: Comparación entre el volumen total de poros de los coques de tope, medio y fondo producidos en el tambor de coquificación

Volumen de Poros (cc/g)			
Muestra	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	0.005	0.005	0.002
Cardón 2002	0.015	0.011	0.012
Amuay 2001	0.007	0.003	0.005
Amuay 2002	0.001	0.002	0.001
Petrozuata	0.009	0.009	0.006
Sincor	0.041	0.028	0.030

Tabla 5.2.4: Comparación de los diámetros de poros de los coques de tope medio y fondo producidos en el tambor de coquificación.

Diametro de Poros (A)			
Muestra	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	76.547	56.887	21.830
Cardón 2002	17.874	16.274	14.698
Amuay 2001	83.254	27.954	137.217
Amuay 2002	19.949	18.263	18.867
Petrozuata	77.892	119.514	70.707
Sincor	20.736	68.935	35.310

En las mencionadas Tablas y Figuras se observa que el área superficial de las muestras de coques evaluadas se pueden dividir en dos grupos, los coques que tienen muy baja área superficial, por ejemplo menor de $10\text{m}^2/\text{g}$ (Cardón 2001, Amuay 2001, Amuay 2002 y Petrozuata) y los que tienen un área superficial por encima de $10\text{m}^2/\text{g}$. No obstante, el volumen y diámetro promedio de poros son dos características que debido a su rango de variación, tomando en cuenta que el error de medición es $\pm 10\%$ del valor, son las más apropiadas para tratar de establecer relaciones.

El área superficial de los coques de Sincor y Cardón 2002 es mucho mayor al compararlo con las demás muestras, e igualmente, el volumen de poros de ellas se destaca sobre los otros. Los resultados indican que el volumen total de poros

de los coques producidos a partir de estas cargas, es el que contribuye a que el área superficial sea mayor, ya que el diámetro promedio de los poros no presenta un comportamiento particular respecto a las demás. Esto puede estar relacionado con el alto

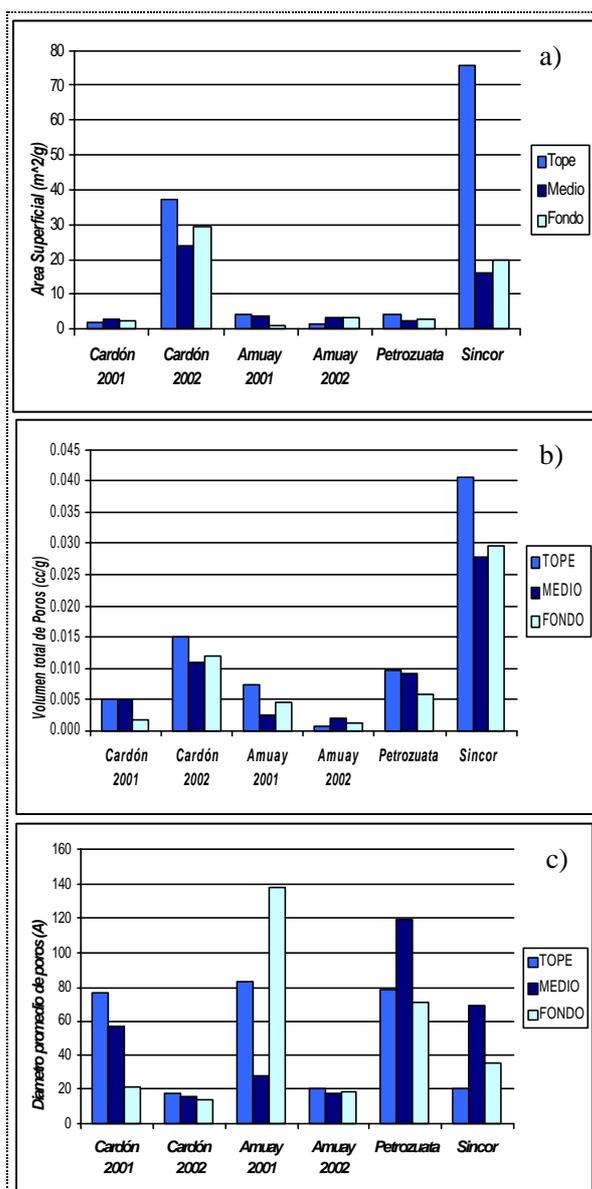


Fig. 5.2.2 Comparación entre a) área superficial, b) Volumen y c) Diámetro de poros de los coques de tope, medio y fondo producidos en el tambor de coquificación.

porcentaje de resinas y el elevado peso molecular promedio que se destaca en ambas cargas, ya que se considera que dichas características favorecen la formación de coque tipo perdigón y al arreglarse dentro del tambor de coquificación dejan espacios vacíos en el lecho.

Si solo se comparan los coques producidos en Cardón se aprecia que las diferencias en estas propiedades físicas son consecuencia de las características de las cargas ya que las condiciones de operación y geometría del tambor permanecen constantes en este caso. Las diferencias más notables entre ellas que pudieran relacionarse con la densidad y diámetro de poros, es la relación R/A y el índice de condensación de las resinas de Cardón 2002, los cuales están 0.5 y 0.45 por encima de Cardón 2001. Estas dos características también pueden asociarse a la producción de coque perdigón.

5.3 Estudio de la Influencia de las propiedades de la carga sobre las propiedades de los coques.

Esta sección se desarrolla basándose en el análisis comparativo de los resultados obtenidos de las propiedades de las cargas y los coques, tratando de hallar tendencias entre ellas que permitan estudiar el efecto de las características de la carga sobre la formación de coque en el tambor.

Fundamentado en los valores de las propiedades de las cargas cuyos análisis se realizaron en las secciones anteriores, el contenido de metales, la distribución SARA y los parámetros moleculares promedio son las características de las cargas que presentan mayor variabilidad en sus valores, lo que permite evaluar su efecto sobre las propiedades de los coques. Sin embargo, es importante señalar que al ampliar los datos se debe evaluar el efecto de las otras propiedades sobre las características de los coques, porque con los datos que se manejan no es posible llegar a una conclusión al respecto. Entre las características de los coques, se destacan: índice de textura óptica, volumen y diámetro de poros. No obstante,

no se descartó el área superficial, por formar parte de los objetivos del presente Trabajo Especial de Grado.

La Fig. 5.3.1 muestra el resultado al correlacionar el contenido de metales pesados (vanadio y níquel) con el índice de textura óptica de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación. En dicha figura se observa que los gráficos obtenidos de las secciones de tope y medio del tambor, a) y b), no presentan una tendencia congruente con sus respectivos contenidos de metales. Sin embargo, ésta para la sección de fondo (Fig. 5.3.1-c), resulta una relación lineal decreciente entre el índice de textura óptica y el contenido de metales, excluyendo el resultado de la muestra Sincor. Esto induce a pensar, que el aumento de la concentración de metales de la carga, disminuye el ITO, lo cual podría asociarse con que

una alta concentración de metales puede favorecer la formación de coque por precipitación debido al alto peso molecular de los mismos, y por ello se forman mosaicos como texturas predominantes en el coque. Es importante señalar

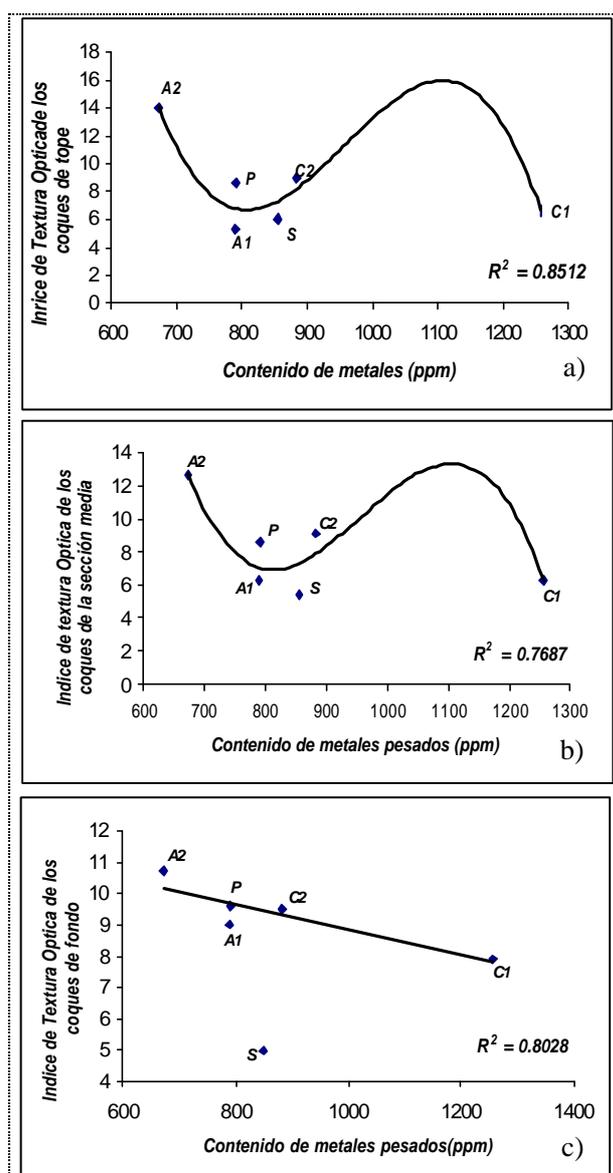


Fig. 5.3.1 Influencia del contenido de metales pesados sobre el índice de textura óptica de los coques obtenidos en la secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

que aunque la tendencia que presentan los coques de fondo no se reproduce en las otras dos secciones, los puntos extremos, **A2** y **S**, representan el ITO mayor y menor, respectivamente lo cual se mantiene en las tres secciones. En el Apéndice “**A**” se indica la proporción de cada una de las texturas encontradas en las muestras de coque.

El resultado de correlacionar el contenido de metales con volumen y diámetro de poros de los coques producidos en cada una de las secciones del tambor, se ilustra en la Fig. 5.3.2. Estos ejemplos indican que no hay una tendencia definida entre los valores graficados, y ello se repite con el área superficial, en el Apéndice “**B**” se aprecian estos resultados.

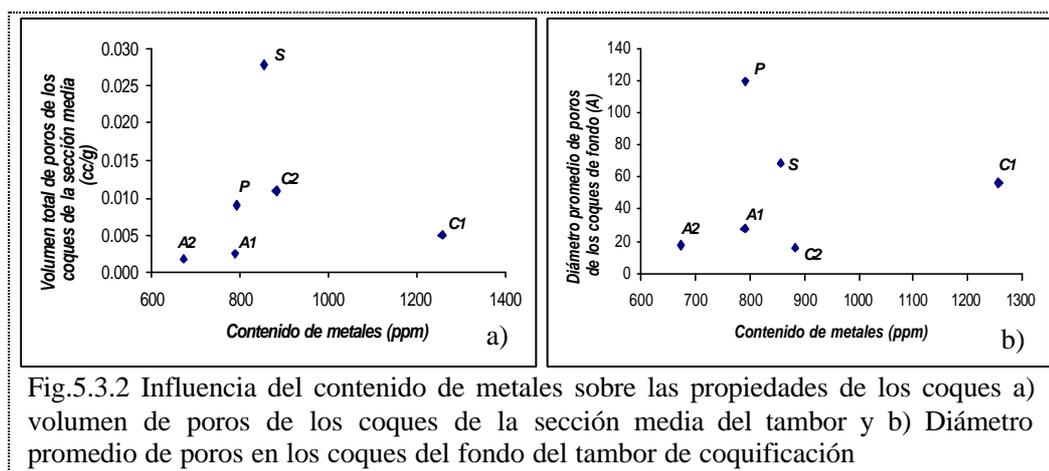


Fig.5.3.2 Influencia del contenido de metales sobre las propiedades de los coques a) volumen de poros de los coques de la sección media del tambor y b) Diámetro promedio de poros en los coques del fondo del tambor de coquificación

El porcentaje de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y el cociente entre estos dos últimos, son las siguientes característica de la carga que se estudiarán para tratar de hallar relaciones entre ellas y las propiedades de los coques. Adicionalmente, se dividió el SARA en dos grupos, fracción liviana, que incluye los saturados y aromáticos; y fracción pesada, que agrupa las resinas y asfaltenos, para evaluar su efecto de estas fracciones en conjunto ya que esto se considera relevante en el proceso de formación de coque.

El porcentaje de saturados y asfaltenos de las cargas no presentaron correlación con las propiedades de los coques (Ver Apéndice “**C**”). Al evaluar la influencia del porcentaje de aromáticos sobre las propiedades de los coques, se

halló una tendencia entre el porcentaje de aromáticos y el índice de textura óptica de los coques de las secciones tope y medio y fondo del tambor de coquificación, como se muestra en la Fig. 5.3.3. En dicha figura se aprecia que los gráficos describe un comportamiento parabólico respecto al porcentaje de aromáticos que se encuentran en la carga, en el rango de valores estudiado, presentando un valor mínimo. No obstante, el punto que define el comportamiento de la curva es el Cardón 2002, puesto que, en las tres secciones del tambor, este coque tiene un ITO mayor que Sincor, saliéndose de la tendencia a disminuir con el porcentaje de aromáticos. También se observa que la muestra de tope y medio de Amuay 2001 presentó un comportamiento particular ya que tiene un alto porcentaje de aromáticos y su ITO es bajo en relación con el resto,

lo cual hace que este punto esté fuera del ajuste, como se observa en la Fig. 5.3.3 a y b. Un alto contenido de aromáticos favorece la formación de coque por el mecanismo de polimerización ya que los radicales libres en la periferia de los anillos aromáticos son

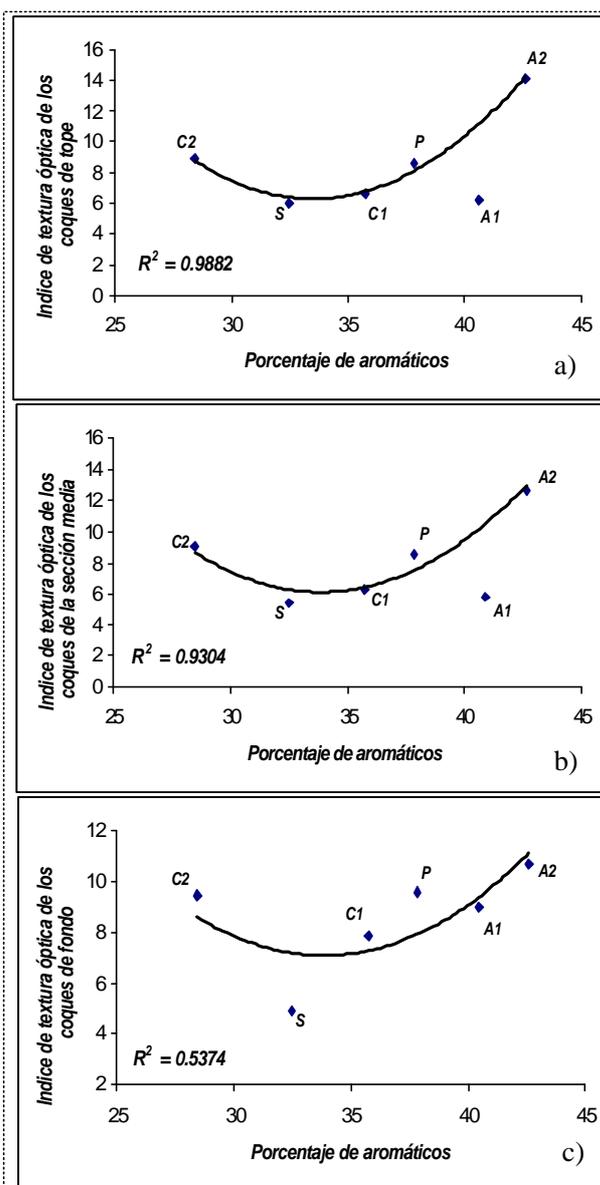
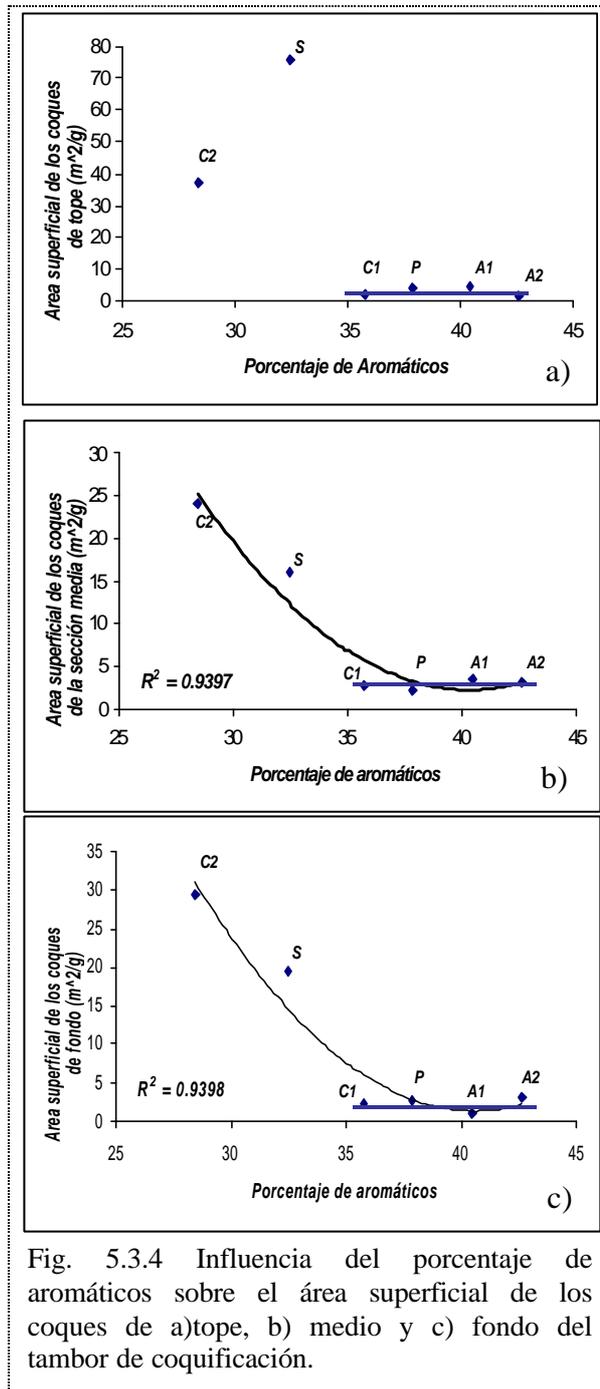


Fig. 5.3.3 Influencia del porcentaje de aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques de a)Tope, b)medio y c)fondo del tambor de coquificación.

altamente reactivos y pueden producir estructuras mas desarrolladas formando mallas aromáticas de alto peso molecular, lo cual se evidencia en el ITO de Amuay 2002. Al descender la cantidad de aromáticos, el ITO disminuye y para la muestra de Cardón 2002, que tiene 28% de aromáticos, aumenta nuevamente el ITO. La muestra Cardón 2002, a pesar de tener menor cantidad de aromáticos, su fracción de saturados es mucho mayor que la de Sincor (ver Tabla 5.1.2) y es posible que por ello resulte que al procesar la carga Cardón 2002 el coque presente estructura de mayor desarrollo. Debido a que estas condiciones pueden disminuir la viscosidad de la mesofase previa a la formación de coque en el tambor de coquificación. Es importante señalar que en las tres secciones del tambor se observa el valor mínimo en el ITO se encuentra alrededor de 33% de aromáticos.

La Fig.5.3.3-c, corresponde a la correlación de los aromáticos con el ITO y la curva nuevamente describe una parábola. Sin embargo, el ajuste es de 0.54 por lo que se recomienda repetir el ensayo de índice de textura óptica para la muestra de fondo de Sincor.

La Fig. 5.3.4 ilustra los resultados obtenidos al correlacionar el porcentaje de aromáticos con el área superficial, de lo cual resulta que al aumentar la cantidad de aromáticos disminuye el área superficial en el medio y fondo del tambor de coquificación. En dichos gráficos se observa que a partir de 35% de aromáticos en la carga, el área superficial de los coques tiene un comportamiento lineal. Es decir, se puede considerar que para las cargas que presentan un porcentaje de aromáticos mayor de 35% el área superficial de los coques tienden a ser muy bajas ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$), tal como se muestra en el gráfico. Las muestras que tienen mayor área superficial (*S Y C2*), son las que tienen menor porcentaje de aromáticos y mayor contenido de resinas y, por tanto, tienen una alta fracción de moléculas pesadas en su composición. Esto, puede favorecer la formación de coque tipo perdigón, lo cual podría relacionarse con la generación de espacios intersticiales durante su formación y por ende el área superficial es mayor.



Los resultados obtenidos al correlacionar el porcentaje de aromáticos con el volumen y diámetro de poros fueron puntos dispersos que no guardan relación entre si. Estos se ilustran en el Apéndice “C”.

Al relacionar el porcentaje de resinas con las propiedades de los coques se hallaron varias correlaciones que serán discutidas a continuación. La Fig.5.3.5 muestra que se halló relación entre el ITO y el porcentaje de resinas, excluyendo la muestra Amuay 2001 en las secciones de tope y medio. Los gráficos indican que el índice de textura óptica, presenta un comportamiento parabólico respecto a la cantidad de resinas que se encuentran en la carga, con un máximo cerca del 40% de resinas. En dicha se figura evidencia que para valores entre 35 y 40% de resinas en la carga, el índice de textura óptica de los coques aumenta y, luego, el ITO desciende acentuadamente cuando la concentración de resinas se acerca al 50%. Cabe destacar que la concentración resinas en la carga tiene un comportamiento inverso a la concen-

tracción de aromáticos en la carga (ver Fig.5.3.3). El efecto de la relación Resinas/Aromáticos sobre el índice de textura óptica se muestra en la Fig. 5.3.6. En ella se observa una tendencia a disminuir el ITO con el incremento de la relación R/A, lo cual puede estar vinculado a la viscosidad de la mesofase, que las fracciones pesadas aumentan la viscosidad e impiden la movilidad libre de las moléculas y por tanto el coque resultante tiene un ITO inferior a los que presentan un porcentaje mayor de aromáticos.

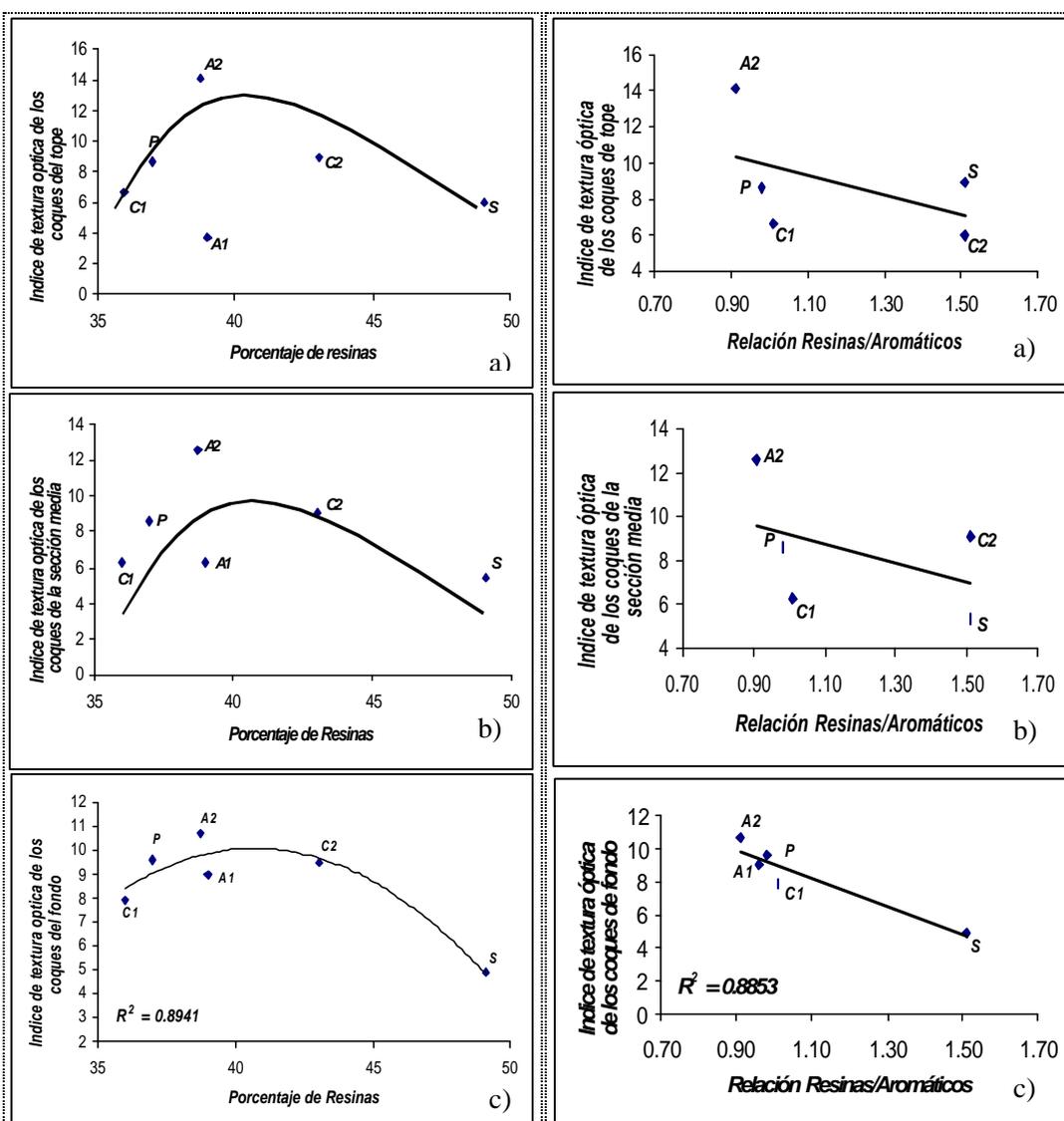


Fig. 5.3.5 Efecto del porcentaje de resinas sobre el índice de textura óptica de los coques producidos en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor coquificador.

Fig. 5.3.6 Efecto de la Relación Resinas/Aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques producidos en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor coquificador.

El efecto del contenido de resinas sobre el área superficial y el volumen de poros, se muestra en las Fig. 5.3.7 y 5.3.8, respectivamente. El aumento del contenido de resinas en la carga evidencia un incremento en la porosidad de los coques en las tres secciones del tambor, lo cual trae como consecuencia el aumento del área superficial. El volumen de poros se incrementa por la cantidad de espacios vacíos que se encuentran en los coques, esto se debe a que al combinarse las moléculas de resinas se produce un rápido incremento de su peso molecular, tanto por el tamaño característico de sus moléculas como por

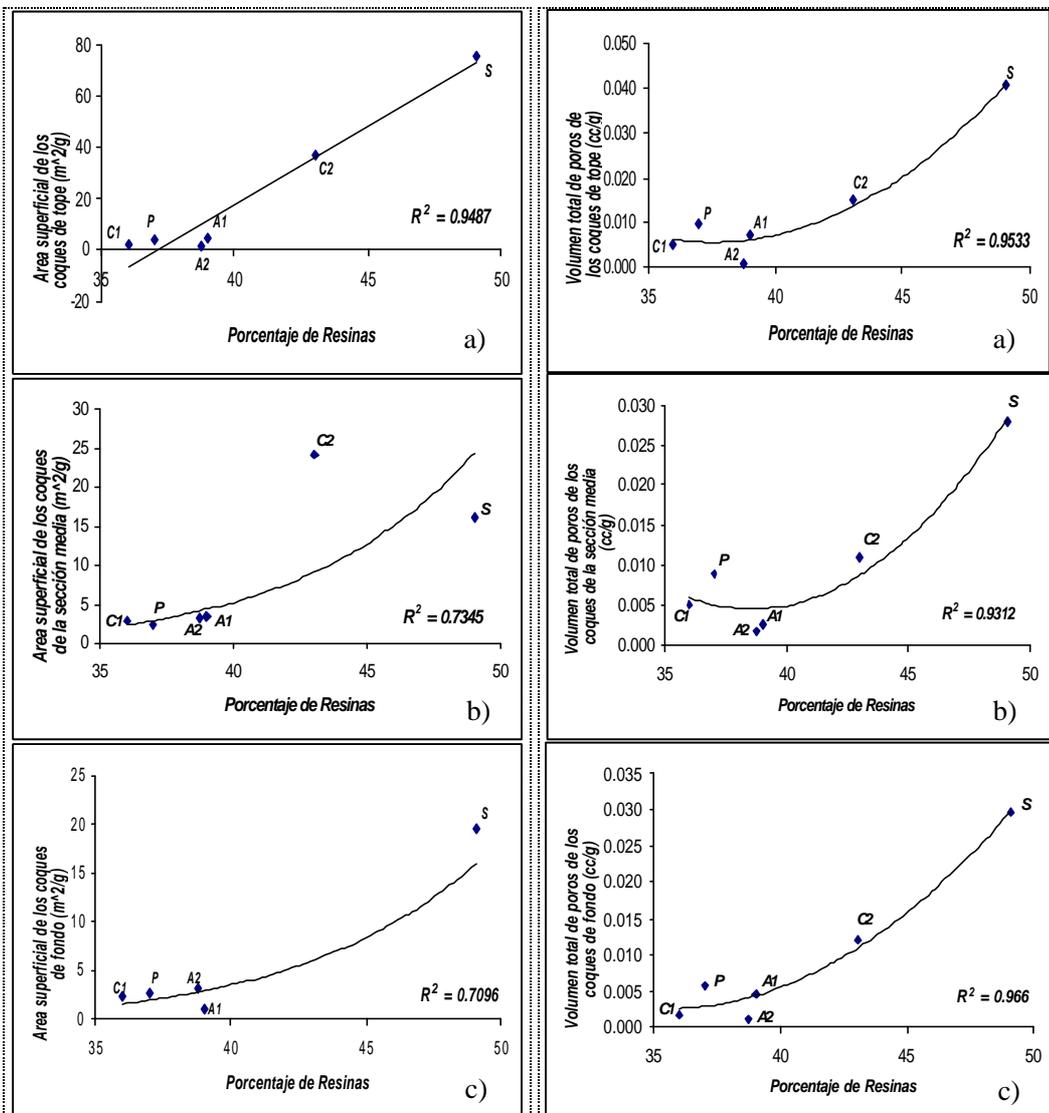


Fig. 5.3.7 Efecto del contenido de resinas sobre el área superficial de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Fig. 5.3.8 Efecto del contenido de resinas sobre el volumen de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

la presencia de heteroátomos en las mismas, por consiguiente puede producirse la formación de coque por precipitación dejando intersticios entre las estructuras formadas.

La correlación del contenido de resinas con el diámetro de poros se muestra en la Fig.5.3.9 lo cual evidencia que no hay una tendencia congruente entre los puntos resultantes, por lo que se puede decir que el área superficial y el volumen de poros de los coques es mas correlacionable con el porcentaje de resinas que el diámetro promedio de poros.

Al correlacionar el porcentaje de fracción liviana (saturados + aromáticos) de la carga y las propiedades de los coques se obtuvieron relaciones lineales con el volumen total de poros de los coques producidos en las tres secciones del tambor y con el

área superficial del coque producido en la sección de tope. Dichas relaciones decrecen al aumentar el porcentaje de livianos, tal como se muestra en la Fig. 5.3.10a y 5.3.11. Las cargas que tienen mayor proporción de moléculas pesadas favorecen la producción de coque tipo

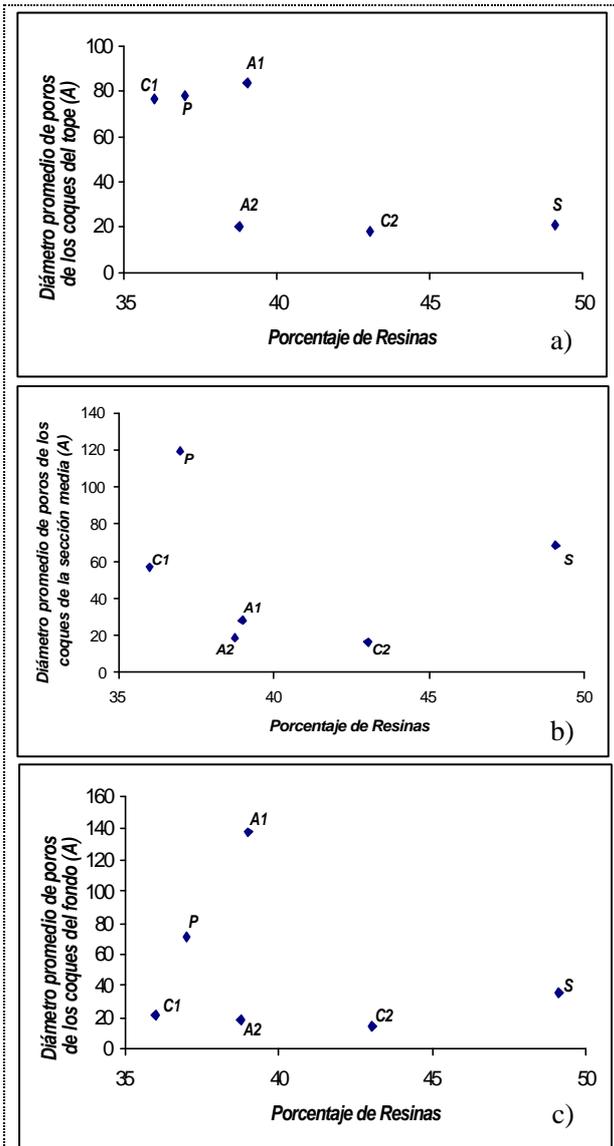


Fig. 5.3.9 Efecto del contenido de Resinas sobre el diámetro de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

perdigón y las esferas, que se arreglan unas sobre otras, dejan los espacios vacíos que forman los poros. El aumento de la fracción de livianos favorece la producción de coque tipo esponja, lo cual da lugar a lechos de coques que presentan estos dos tipos de estructuras (perdigón y esponja) y esto disminuye el volumen total de poros porque se presenta mayor ITO. Al correlacionar la fracción pesada (resinas+asfaltenos) con las propiedades de los coques se hallaron las mismas relaciones que con la fracción liviana pero con tendencia contraria. Es

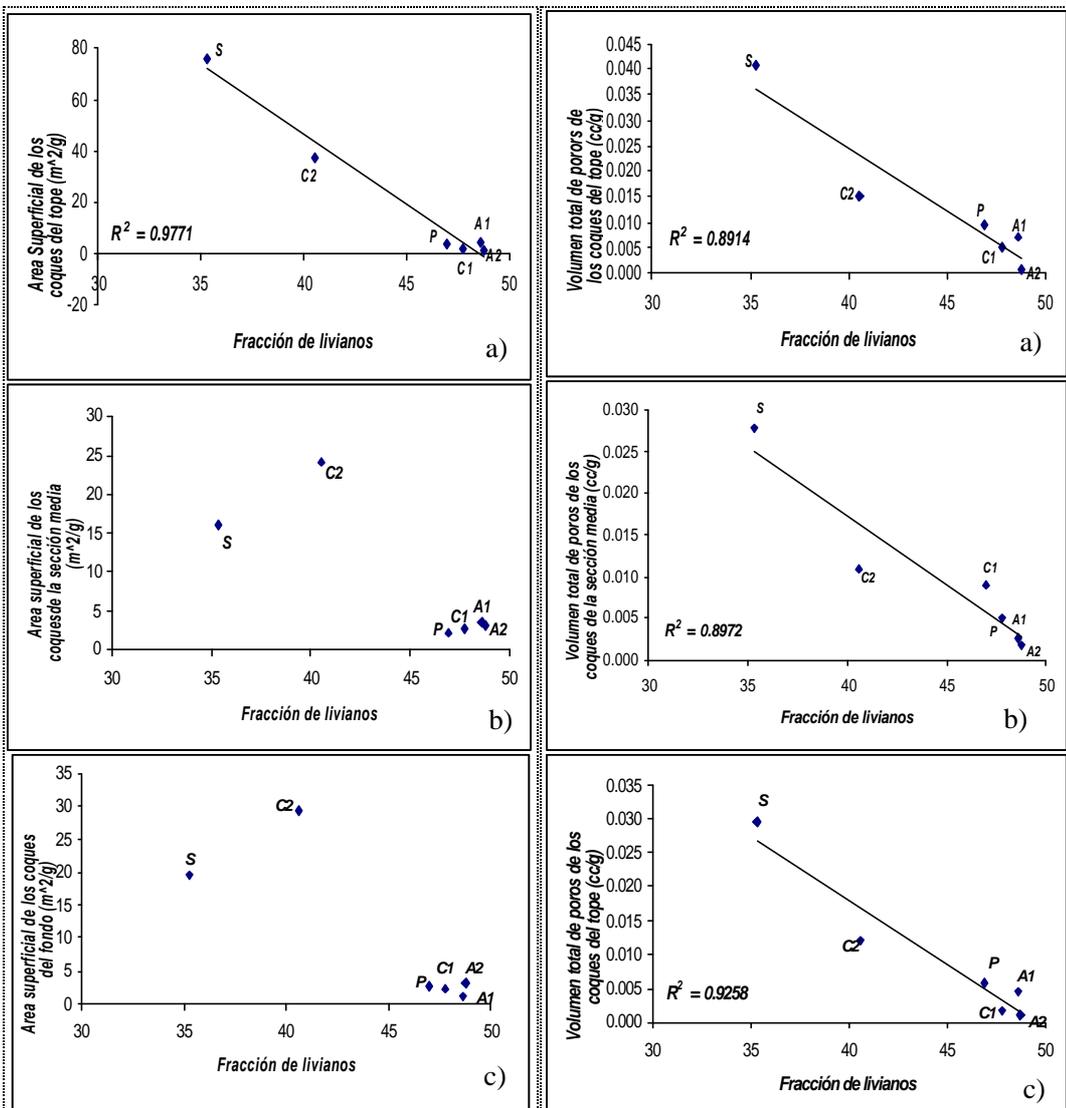


Fig. 5.3.10 Efecto del contenido de livianos sobre el área superficial de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Fig. 5.3.11 Efecto del contenido de livianos sobre el volumen total de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Es decir, la pendiente de las rectas para la fracción liviana es negativa y para la fracción pesada positiva. Las correlaciones con la fracción pesada se encuentran en el Apéndice “C” y los valores correspondientes a cada una de las fracciones mencionadas se muestran en la Tabla 5.3.1.

Tabla 5.3.1 Fracción liviana y pesada de cada una de las muestras de carga

Muestra	Livianos (%)	Pesados (%)
Cardón 2001	47.77	52.23
Cardón 2002	40.58	59.42
Amuay 2001	48.62	51.38
Amuay 2002	48.75	51.25
Petrozuata	46.94	53.06
Sincor	35.29	64.71

El efecto de la relación resinas/asfaltenos sobre el ITO de los coques se muestran en la Fig.5.3.12. En estos graficos se describe un parábola que presenta un máximo cerca 2.7, a partir del cual el indice de textura optica disminuye. Esto puede explicarse de la siguiente manera: a medida que aumenta la relación R/Asf, los asfaltenos se mantienen en solución por mas tiempo permitiendo un mayor orden en las texturas que forman el coque. pero a partir del valor maximo las moleculas de resinas polimerizan y condensan, produciendo coques de menor ITO. También se puede observar que esta tendencia se conserva en los tres niveles del tambor de coquificación. Los otros graficos, donde se estudia el efecto de la relación R/Asf sobre el area superficial, volumen y diámetro de poros, no presentaron correlaciones y se muestran en el Apéndice “C”.

El estudio de la influencia del peso molecular promedio (PMP), tanto de las cargas como de sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos, sobre las propiedades de los coques, es el siguiente parámetro a evaluar. Los resultados obtenidos, con el PMP de las cargas, resinas y asfaltenos, indican que no se halló relación entre esta característica de la alimentación al proceso de coquificación retardada y las propiedades de los coques producidos a partir de ellas, en el Apéndice “D” se muestran los gráficos obtenidos. Se recuerda que en la primera sección de este capítulo se indicó que el PMP de la carga Amuay 2002 y el de sus

fracciones es muy bajo comparado con el resto, por ello este valor no se encuentra en la mayoría de los gráficos.

Las curvas obtenidas al graficar el peso molecular promedio de los aromáticos y el índice de textura óptica de los coques de tope, medio y fondo del tambor se muestran en la Fig.5.3.13. Sin incluir el punto correspondiente a **A2** los

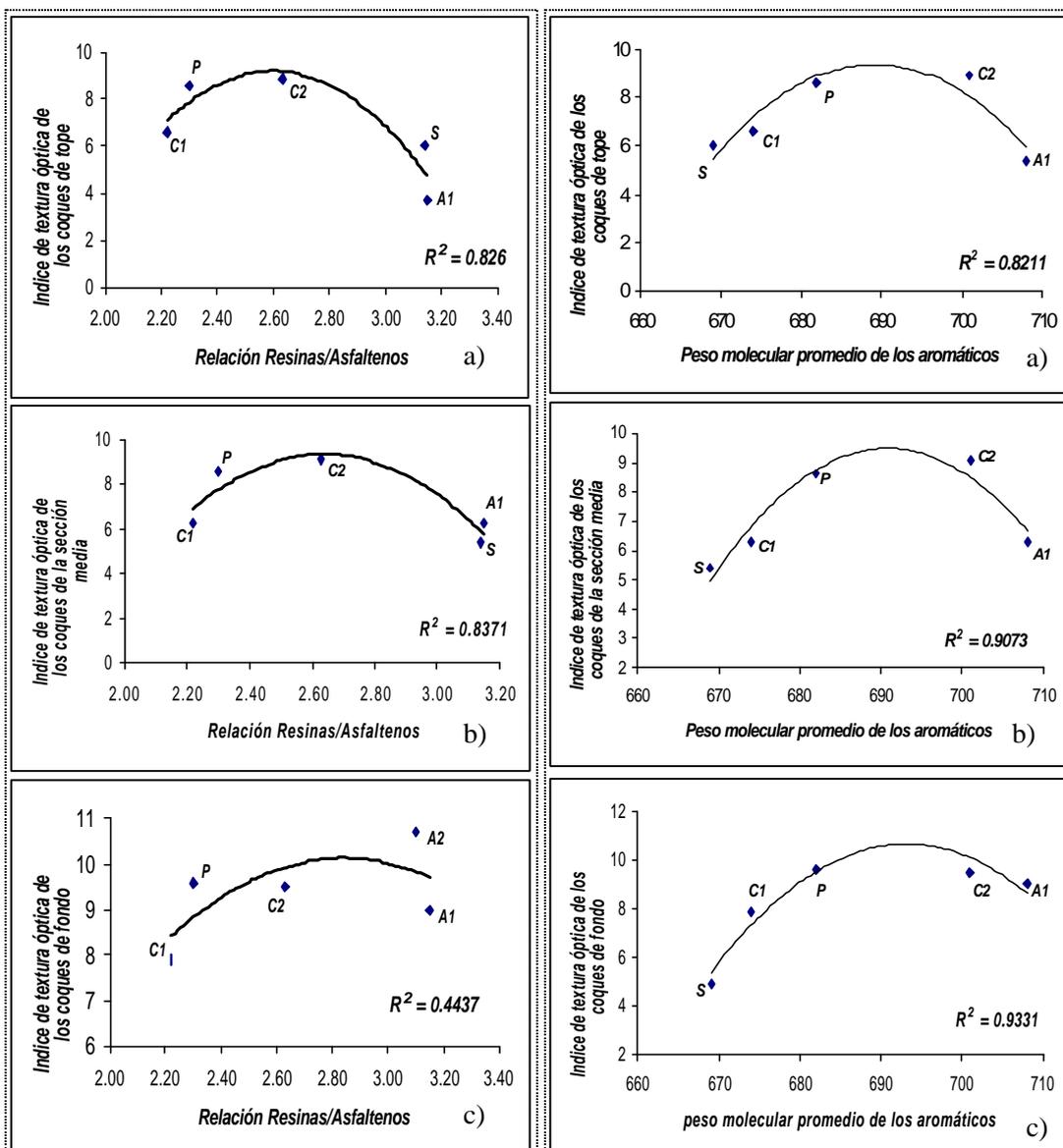


Fig. 5.3.12 Efecto de la relación Resinas/Asfaltenos sobre el índice de textura óptica de los coques de a) Tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Fig. 5.3.13 Influencia del peso molecular promedio de los aromáticos en el índice de textura óptica de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

puntos se ajustan a una parábola que presenta un máximo. De acuerdo a estos resultados, al aumentar el PMP de los aromáticos el ITO aumenta hasta que el PMP dicha fracción alcanza el máximo de las curvas, 690 aproximadamente y partir de este valor el ITO desciende. Sin embargo, la curva descrita en el gráfico esta determinada por el punto Amuay 2001, ya que para los puntos restantes el ITO aumenta con el PMP de los aromáticos.

Se conoce que el PMP de los aromáticos aumenta con el número de carbonos por sustitución (ver Fig. 5.1.8) y particularmente la carga Amuay 2001 tiene 18,9 carbonos por sustitución y también tiene el menor numero de sustituciones por molecula promedio. El tener menor cantidad de ramificaciones la hace menos propensa a formar radicales libres en la periferia de las moleculas aromáticas y puede ser que por ello el coque de la carga Amuay 2001 resulte menos ordenado que el de Cardón 2002 que tiene un PMP similar.

De las correlaciones que se plantearon para relacionar el IC y la fa con las propiedades de los coques se obtuvieron varios ajustes que se presentarán a continuación.

El índice de textura óptica de los coques de fondo presenta una relación lineal con el índice de condensación tanto de la carga como con la fracción de resinas, como se muestra en la Fig.5.3.14. En ambos casos, al aumentar el IC disminuye ITO de las estructuras que forman el coque. Esto quiere decir, que las moleculas aromáticas de las resinas y la carga, al estar más dispersas favorecen el ordenamiento, lo cual puede asociarse con el hecho de que al producirse el craqueo térmico se generan mayor actividad porque la ruptura de los enlaces y la producción de radicales de libres se facilita, y puede darse en mayor proporción, por consiguiente, ayuda a la formación de coque por polimerización.

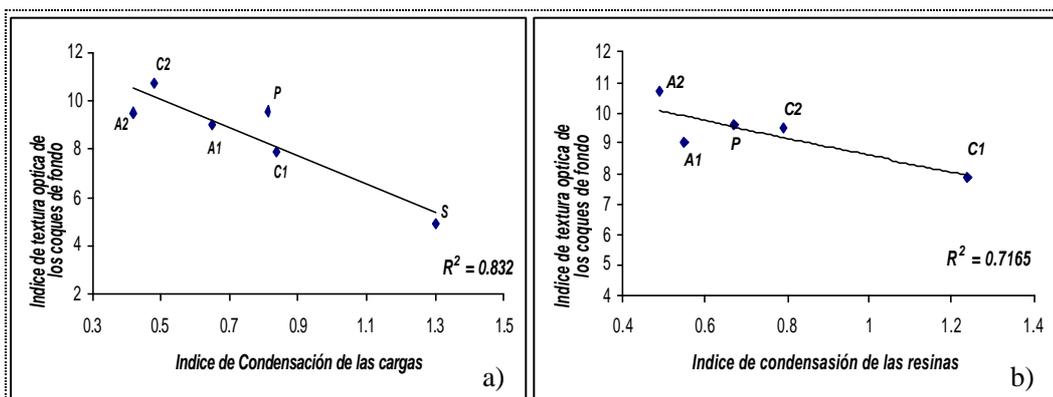


Fig. 5.3.14 Influencia del índice de condensación de las a) cargas y b) resinas sobre el índice de textura óptica de los coques de tope del tambor de coquificación.

El IC de las resinas también presentó relación con el volumen total de poros de los coques de tope, medio y fondo del tambor de coquificación, la Fig. 5.3.15, es un ejemplo de la tendencia, los otros dos graficos se aprecian en el Apéndice “E”. Ella indica que al aumentar el índice de condensación de las resinas se incrementa el volumen total de poros de los coques. Esto puede deberse a que un índice de condensación elevado induce la formación de coque por precipitación dejando espacios vacios en los arreglos.

De las correlaciones con el IC de los asfaltenos se obtuvo una relación con el diámetro promedio de poros de los coques de la sección media del tambor de coquificación. Como se aprecia en la Fig.5.3.16 el diámetro de poros aumenta al incrementarse el índice de condensación de los asfaltenos. Esto coincide con lo explicado en el parrafo anterior, donde se dijo que un elevado IC podría inducir la

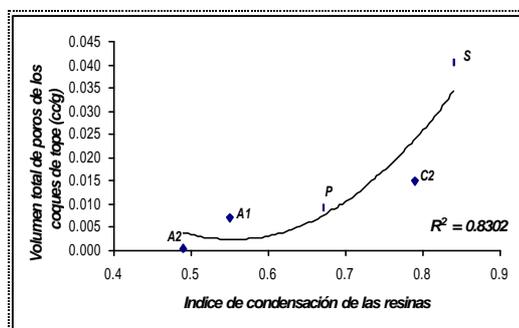


Fig. 5.3.15 Influencia del índice de condensación de las resinas sobre el volumen de poros en los coques de tope del tambor de coquificación

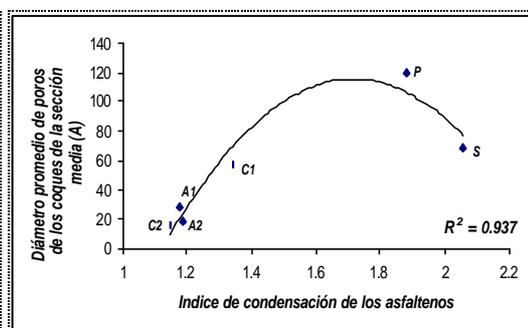


Fig. 5.3.16 Influencia del índice de condensación de los asfaltenos sobre el Diámetro promedio de poros en los coques de la sección media del tambor

formación de coque por precipitación y ello da lugar a espacios intersticiales al integrarse las estructuras de los coques, y a medida que el IC aumenta también se incrementa el tamaño de estos poros, de acuerdo con los resultados obtenidos. El resto de los gráficos entre con el IC y aromaticidad para los casos donde no se encontró correlación entre los puntos obtenidos se muestran en el Apéndice “E”.

La aromaticidad de las cargas generó buenas correlaciones con: el índice de textura óptica de los coques de fondo, el diámetro promedio de poros de los coques de la sección media y con el volumen total de poros en las tres secciones del tambor, los cuales se presentan a continuación.

La Fig. 5.3.17 muestra el gráfico obtenido al correlacionar el ITO con el factor de aromaticidad de los coques de fondo. Dicha figura evidencia que al aumentar la aromaticidad de las cargas disminuye el ITO que forman el coque, es decir que hay una mayor proporción de mosaicos en los mismos. Esto se debe a que las cargas que presentan menor aromaticidad, al craquearse tendrán mayor cantidad de radicales libres debido a la ruptura del enlace carbono-carbono en la periferia de la malla aromática, lo cual promueve la polimerización molecular y la formación de estructuras más desarrolladas, lo que se traduce en un ITO más alto, respecto a las cargas que presentan una mayor aromaticidad. Este análisis es congruente con la correlación lineal que se obtiene al graficar el fa con el diámetro promedio de poros, Fig. 5.3.18, ella indica que al aumentar la aromaticidad

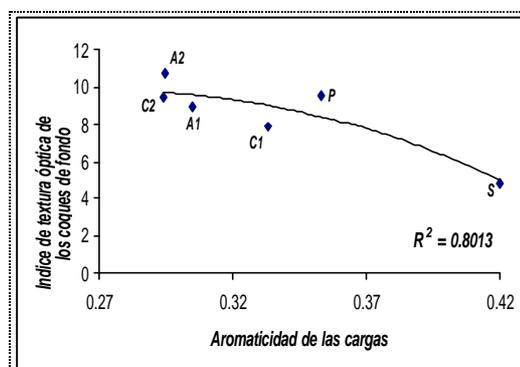


Fig. 5.3.17 Influencia del fa de las cargas sobre el índice de textura óptica de los coques de fondo del tambor.

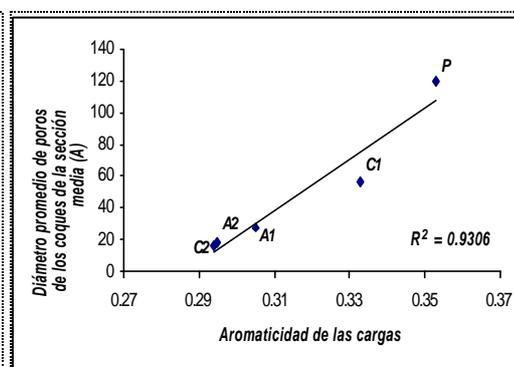


Fig. 5.3.18 Influencia del fa de las cargas sobre el diámetro de poros de los coques de la sección media del tambor.

también se incrementa el diámetro promedio de poros. Si se obtienen estructuras más ordenadas se disminuye la cantidad de espacios vacíos entre ellas, lo cual también se evidencia en la relación entre la aromaticidad de las cargas y el volumen de poros de las tres secciones del tambor se muestra en la Fig. 5.3.19.

De los resultados obtenidos al graficar las propiedades de los coques con la aromaticidad de la fracción de resinas, aromáticos y asfaltenos, solo se halló relación con el diámetro promedio de poros de los coques en distintas secciones del tambor. La Fig.5.3.20 muestra la relación hallada con la fracción de resinas y aromáticos y la Fig.5.3.21 ilustra las relaciones con la fracción de asfaltenos. En todos los casos se mantiene la tendencia a disminuir el diámetro de poros con el aumento de la aromaticidad, lo cual es

contradictorio a la relación con la carga en general, ver Fig. 5.3.18. Esto quiere decir que la fa de las fracciones en conjunto presenta un comportamiento completamente distinto al de cada una de las fracciones por separado.

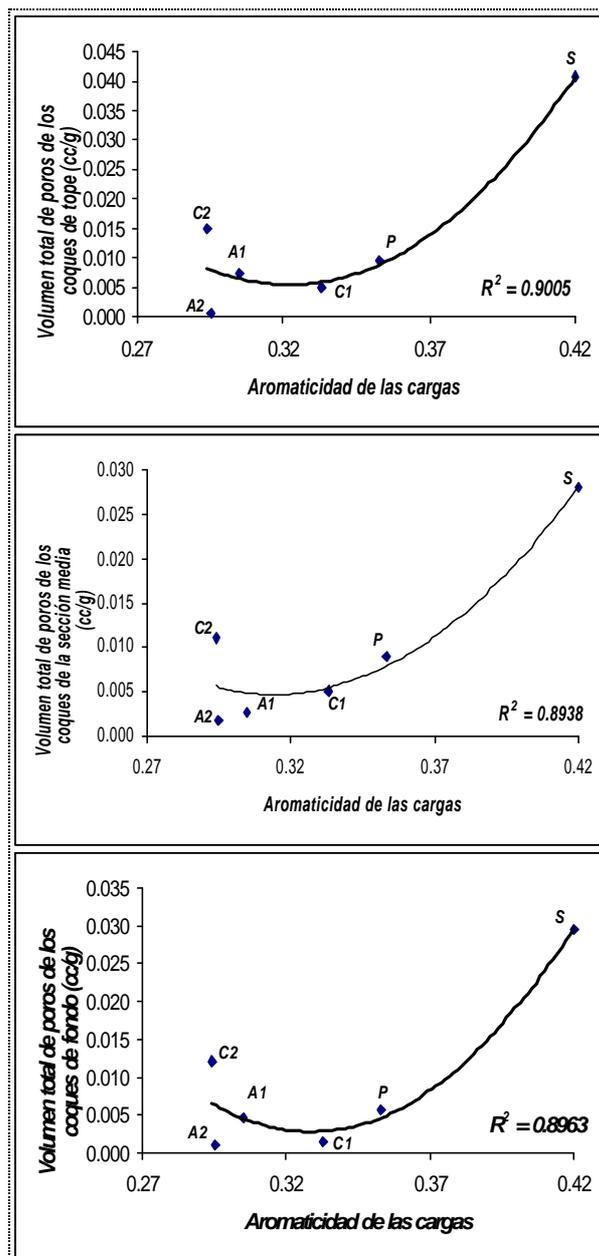


Fig. 5.3.19 Relación entre la aromaticidad de las cargas y el volumen total de poros de los coques de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Al comparar los gráficos de volumen y diámetro promedio de poros se puede observar que la muestra sincor es la que tiene mayor volumen de poros. Sin embargo, el diámetro promedio de los mismos es uno de los menores, lo cual indica que el volumen total de poros es elevado debido a la cantidad y no al tamaño de ellos.

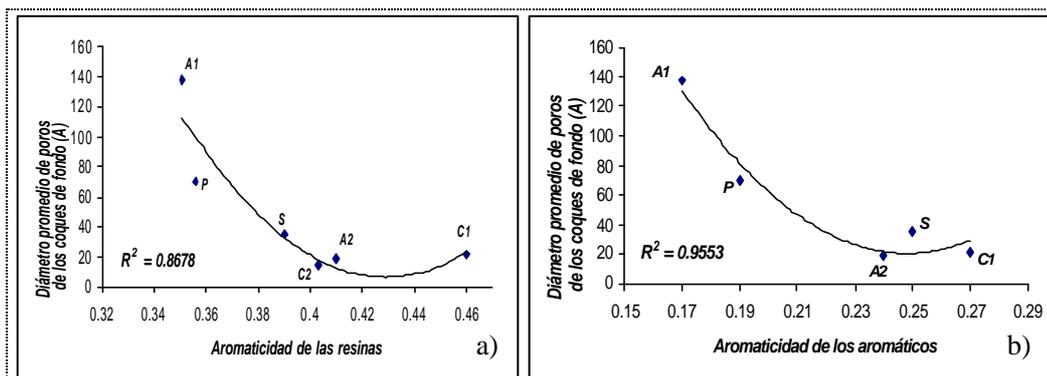


Fig.5.3.20 Relación entre el diámetro promedio de poros de la sección de fondo con la aromaticidad de a) las resinas y b) aromáticos.

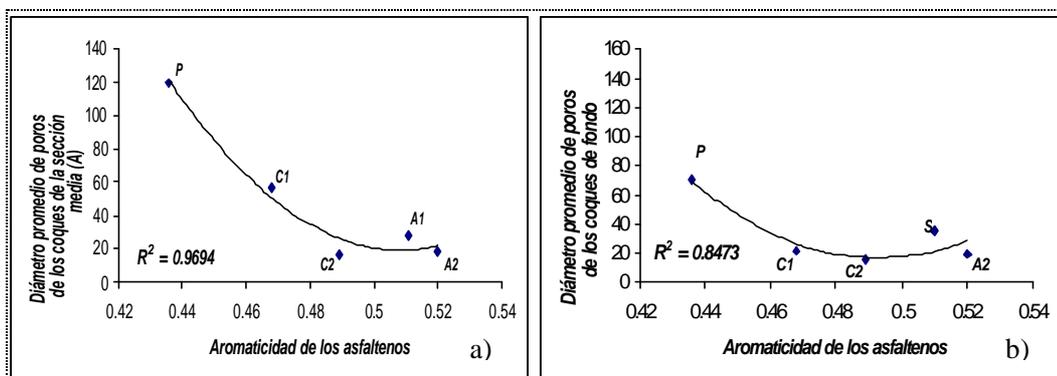


Fig. 5.3.21 Influencia de la aromaticidad de los asfaltenos sobre el Diámetro promedio de poros de los coques de la sección a) media y b) fondo del tambor de coquificación.

De las correlaciones que fueron planteadas entre la carga y el índice de textura óptica de los coques se hallaron numerosas relaciones con el coque formado en el fondo del tambor de coquificación. Entre ellas se encuentran: el contenido de metales pesados de la carga, la relación R/Asf, el porcentaje de resinas y aromáticos, y algunas tendencias con los parámetros moleculares promedio. Se puede explicar que las relaciones se dieron específicamente con la sección de fondo del tambor debido al elevado tiempo de residencia que

permanece el coque en esta sección, el cual permite desarrollar estructuras bien definidas y mantener un patrón de comportamiento en el ITO. Mientras que, en la secciones de medio y tope el tiempo de residencia y por ello fueron pocas las relaciones que se hallaron entre las propiedades de la carga y el ITO para dichos niveles del tambor de coquificación. Adicionalmente, las condiciones de operación hacen que la temperatura en el fondo del tambor sea mayor y que esta disminuya con la altura del mismo, lo cual también puede ayudar a la consolidación de las texturas en dicha sección.

En cuanto a la distribución SARA, destaca la relación R/Asf y el contenido de aromáticos de la carga, ya que este definen una parábola en las tres secciones del tambor, al relacionarlo con el ITO. La relación R/Asf presenta un máximo alrededor de 2.7 y el contenido de aromáticos presenta un mínimo cercano al 33% de aromáticos en las tres curvas. Igualmente, la relación entre el ITO de los coques y el PMP de los aromáticos también describe una parábola, en este caso, con un máximo próximo a 690, el cual se conserva en cada una de las secciones del tambor. Estas correlaciones indican que tanto la cantidad de aromáticos como las características de ellos tienen un efecto constante sobre el ITO en el lecho de coque.

El área superficial de los coques presentó relación con el porcentaje de aromáticos, resinas y fracción liviana (saturados + aromáticos). Estos resultados indican que la distribución SARA de la carga influye sobre el área superficial de los coques, específicamente la fracción de aromáticos y resinas, que son las que se encuentran en mayor proporción. Al aumentar la fracción de resinas se incrementa el área superficial y la tendencia es contraria con la fracción de aromáticos, es decir, que si la cantidad de resinas supera la de aromáticos el coque resultante presenta mayor área superficial que aquellos que provienen de cargas que tienen mayor cantidad de aromáticos que resinas. Se considera que estas dos fracciones son las que tienen mayor impacto sobre el área superficial porque la fracción

liviana solo presentó relación con el tope del tambor, mientras que las resinas y aromáticos correlacionaron con la mayoría de las secciones (5 de 6).

El volumen total de poros presentó relación con la fracción liviana y el porcentaje de resinas, como era de esperarse las correlaciones son contrarias entre sí. Es decir, al aumentar la fracción de livianos disminuye el volumen de poros, y al incrementarse el contenido de resinas en la carga aumenta el volumen total de poros en las diferentes secciones del lecho de coque. Este comportamiento induce a pensar que las fracciones pesadas de las cargas están favoreciendo la formación de coque por precipitación dejando gran cantidad de espacios vacíos entre los perdigones formados.

La aromaticidad de las cargas y el volumen de poros, es otra de las correlaciones que destaca, ya que la tendencia a incrementarse del volumen total de poros con la aromaticidad de las cargas se mantiene en las tres secciones del tambor. Como el factor de aromaticidad de las cargas mantiene una relación directamente proporcional con el índice de condensación, se considera que la densidad de poros esta asociada a la formación de coque tipo perdigón.

De las correlaciones entre las propiedades de la carga con el diámetro promedio de poros cabe destacar que la aromaticidad fue la propiedad que mantuvo un patrón de comportamiento con el tamaño promedio de poros en el medio y fondo del tambor, para las fracciones de resinas, aromáticos y asfaltenos. Ellas describen una curva que decrece al aumentar la aromaticidad. Sin embargo, la relación entre la aromaticidad de la carga y el diámetro promedio de poros tiene una tendencia contraria, lo cual no se puede explicar con los resultados que se manejan.

5.4 Estudio del Influencia de las Características de la Carga Sobre el Rendimiento de los Productos que se Obtienen en el Proceso de Coquificación Retardada.

El desarrollo de esta sección se basa en el análisis de las correlaciones planteadas entre las propiedades de las cargas a coquificación, específicamente el SARA y los parámetros moleculares promedio, con el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación, en este caso los resultados considerados fueron generados en las pruebas realizadas en la planta piloto de INTEVEP, los cuales se muestran en la Tabla 5.4.1. En este sentido, se determinará si el porcentaje de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos influyen de manera individual en el rendimiento de gas, líquidos, LPG y coque. Así mismo, se evaluarán tendencias, entre el peso molecular promedio, índice de condensación y aromaticidad con dichos rendimientos. Es importante señalar, que los valores de los rendimientos, por ser obtenidos de la planta piloto de INTEVEP, corresponden a condiciones de operación similares. También, cabe destacar, que esta planta piloto reproduce de manera aceptable los patrones de rendimiento que se generan a escala comercial.

Tabla 5.4.1: Comparación entre los rendimientos de los productos obtenidos al procesar cada una de las cargas en la planta piloto de coquificación retardada

Producto/Carga	Amuay 2001	Amuay 2002	Cardón 2001	Cardón 2002	Petrozuata	Sincor
Gas (C ₂ -)	5	5.1	5.1	5.2	6.4	6.9
LPG(C ₃ -C ₄)	2.8	2.4	2.9	3.1	3.6	2.4
Líquidos(C ₅ +)	63.8	65.0	61.1	61.2	59.3	57.6
Coque	28.4	27.4	30.9	30.5	30.7	33.0

La evaluación de los rendimientos respecto al contenido SARA de la carga condujo a encontrar tendencias que relacionan el contenido de aromáticos y resinas con los rendimientos de coque, como lo muestra la Fig. 5.4.1. Sin embargo, el ajuste de la curva para el contenido de resinas es inferior a 0.7, por lo tanto no se harán inferencias respecto a este resultado.

La Fig 5.4.1-a) muestra que al incrementarse el contenido de aromáticos en la carga el rendimiento de coque disminuye, de manera lineal, lo cual podría asociarse a que estas fracciones al ser de bajo peso molecular más propensas a craquearse y pasar a formar parte de los vapores en el proceso de coquificación.

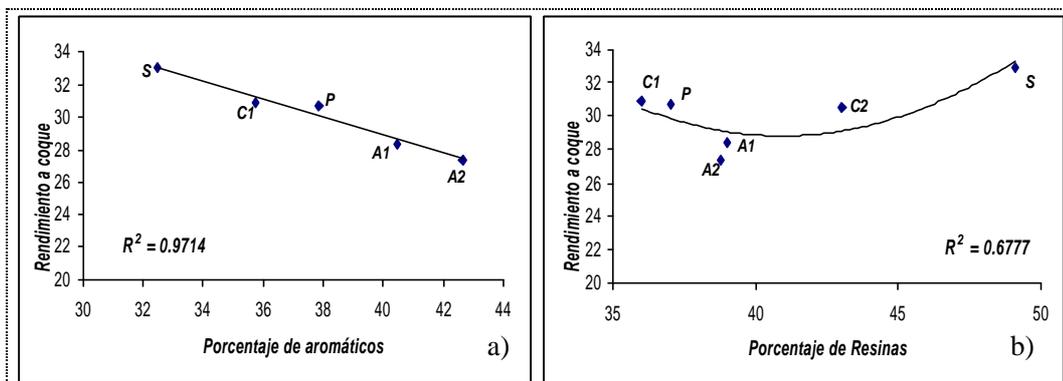


Fig. 5.4.1 Influencia del porcentaje de a) Aromáticos y b) Resinas, de la carga, sobre el rendimiento de coque.

El resto de las correlaciones que se plantearon, entre el SARA, fracción liviana y pesada, y los rendimientos de productos no presentaron concordancia entre los puntos, por ello no se hallaron tendencias, como se evidencia en las Fig. 5.4.2 y 5.4.3, los demás gráficos se encuentran en el Apéndice “F”. De acuerdo con estos resultados se infiere que son múltiples los factores que influyen en el rendimiento de los productos en el proceso de coquificación, ya que la carga es una mezcla de hidrocarburos de diferentes características, y cada una de las estructuras que presentan estas moléculas juega un papel importante en las reacciones que se producen en el tambor de coquificación. Por ello se recomienda realizar un análisis multivariable que involucre la influencia de la distribución SARA y los parámetros moleculares promedio en el rendimiento de productos.

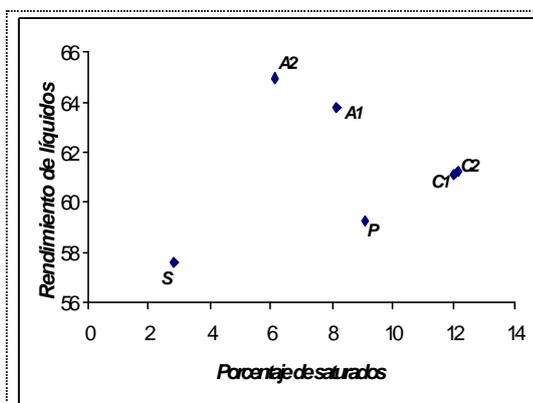


Fig.5.4.2 Influencia del porcentaje de saturados sobre el rendimiento de líquidos obtenidos en el proceso de coquificación

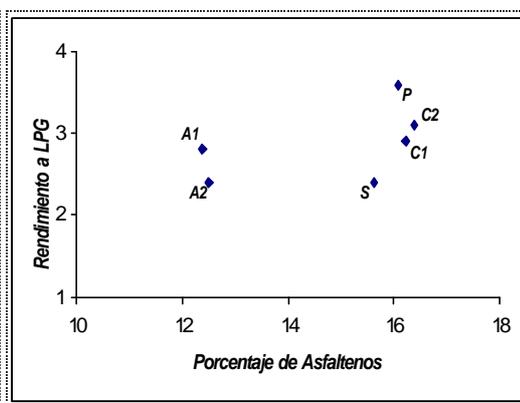


Fig. 5.4.3 Influencia del porcentaje de asfaltenos sobre el rendimiento de LPG obtenido en el proceso de coquificación

La Fig. 5.4.4 ilustra las tendencias halladas al graficar los rendimientos de productos en función de la relación Resinas/Asfaltenos (R/Asf) concentrados en la carga. En ella se observa que el rendimiento a coque mayor cuando el cociente R/Asf es bajo. Esto se debe a que se tiene una mayor concentración de asfaltenos en la carga y ellos se transforman en coque durante el proceso de coquificación. Mientras que, las carga que presentan un mayor contenido de resinas, en comparación con el porcentaje de asfaltenos, tienen menor rendimiento a coque y se ve favorecido el rendimiento de productos líquidos. Todo lo antes expuesto, induce a pensar que las resinas que se craquean en el proceso de coquificación pasan a formar parte de los productos líquidos, ya que el rendimiento de gas y LPG decrece al aumentar la relación R/Asf.

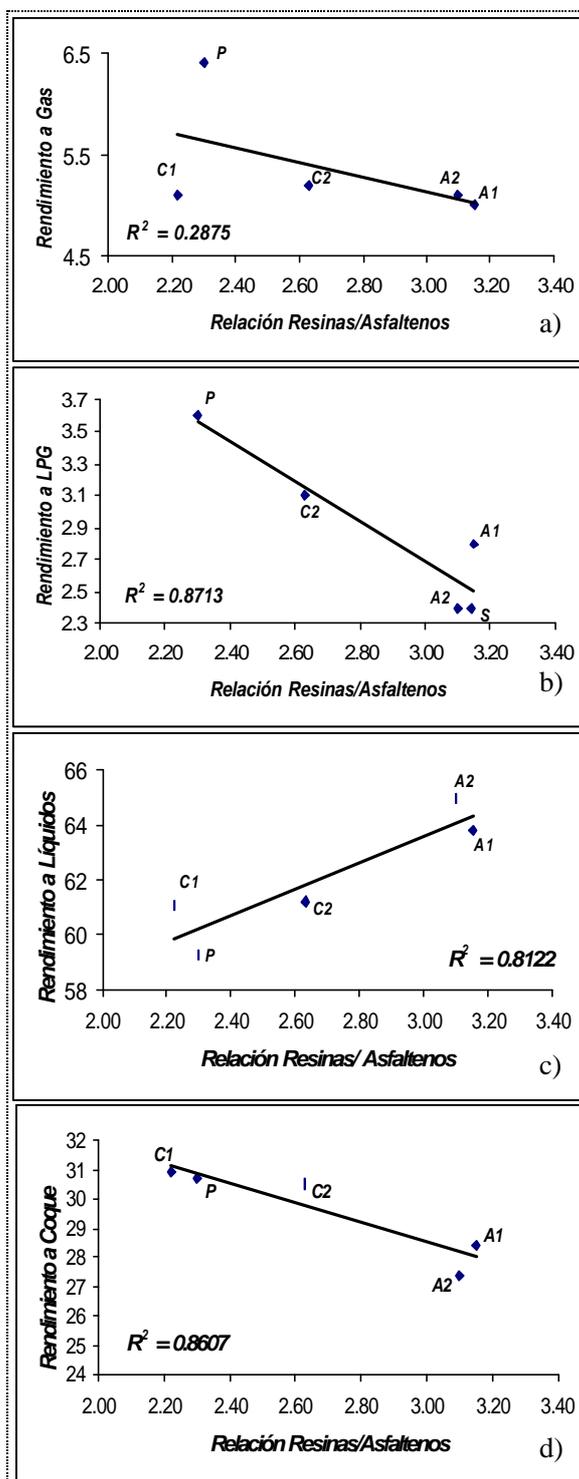


Fig. 5.4.4 Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) líquidos y d) coque, en función de la relación Resinas/Asfaltenos de la carga.

El peso molecular promedio de las cargas y sus fracciones, al graficarlos con los rendimientos de productos, se obtuvieron varias tendencias que serán discutidas a continuación. Los gráficos que no forman parte del análisis de resultados se encuentran en el Apéndice “G”. En la mayoría de los casos el punto correspondiente a Amuay 2002 generó una desviación en los ajustes por tener un peso molecular muy bajo en comparación con las otras muestras, por ello este valor no fue considerado en algunos gráficos.

Al correlacionar los rendimientos del proceso con el peso molecular de las cargas se encontró un ajuste lineal con la producción de LPG, tal como se muestra en la Fig. 5.4.5. En ella se observa que al aumentar el PMP de las cargas el rendimiento de LPG se incrementa, este comportamiento podría estar asociado a que el peso molecular se incrementa debido al número de sustituciones que presentan las moléculas de dichas cargas, aunque también puede estar relacionado con el porcentaje de resinas y asfaltenos que conformen las cargas. Sin embargo, no se halló concordancia entre los puntos, al correlacionar el porcentaje de fracción pesada y el PMP de las cargas. Se considera que el número de sustituciones, más que otras características como porcentaje de naftenos o anillos aromáticos, influye directamente sobre el PMP de las cargas por el resultado que fue mostrado en la Fig. 5.1.7, donde se evidencia que el PMP de las cargas se incrementa en función de la cantidad de sustituciones. De esta forma se explica que se incremente el rendimiento de LPG con el PMP de las cargas, porque las

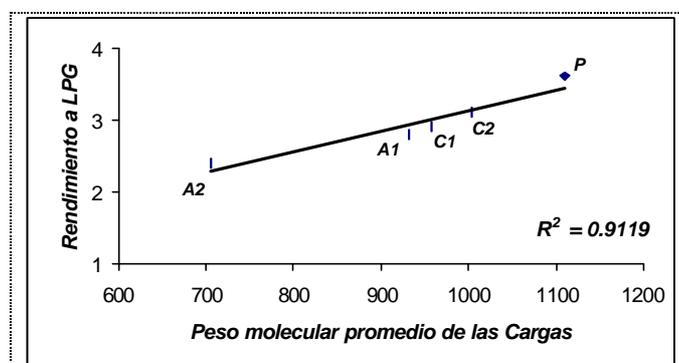


Fig. 5.4.5 Influencia del peso molecular promedio de la carga sobre el rendimiento de LPG

ramificaciones saturadas son las más propensas a craquearse y a transformarse en molecular de menor tamaño como las que conforman el gas licuado de petróleo.

El PMP de las resinas presenta una correlación lineal creciente con el rendimiento de LPG y coque, tal como se muestra en la Fig. 5.4.6 a) y b), respectivamente. El rendimiento a LPG esta relacionado con la parte saturada de las moléculas de resinas que al separarse de los anillos aromáticos pueden generar productos de bajo peso molecular. Por otra parte, se podría decir, que el rendimiento de coque se incrementa al aumentar el PMP de las moléculas de resinas porque las mallas aromáticas de su estructura, serian las más propensas a formar coque, por su similitud con la de los asfaltenos, y al presentar altos pesos moleculares estarían acercándose aun más a las características de los asfaltenos. Por ello, de acuerdo con los resultados, se piensa que un elevado PMP de las moléculas de resinas se debe fundamentalmente a dos: el número de sustituciones y al numero de anillos aromáticos, la parte saturada favorece la producción de LPG y la aromaticidad la formación de coque.

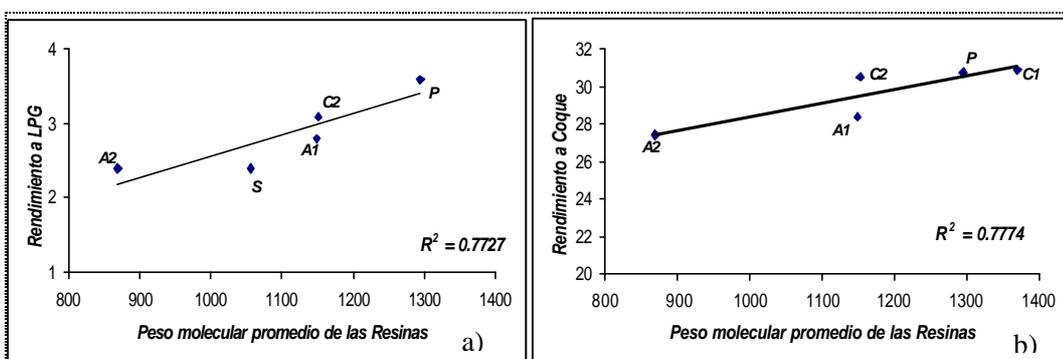


Fig. 5.4.6 Influencia del peso molecular promedio de las resinas sobre el rendimiento de a) LPG y b) Coque, al procesar la carga en la planta piloto de coquificación.

La influencia del PMP de los aromáticos sobre el rendimiento de productos en el proceso de coquificación tiene una relación parabólica con la producción de LPG y una relación lineal decreciente con el rendimiento de coque, como lo muestran las Figuras 5.4.7 a) y 5.4.8, respectivamente. Se puede considerar que el rendimiento a LPG puede estar asociado con el porcentaje de naftenos en la fracción aromática ya que, como se ilustra en la Fig. 5.4.7 b), al

relacionar el peso molecular promedio de la fracción aromática con el porcentaje de naftenos se obtiene nuevamente una parábola y, además, los naftenos son los terceros, después de las parafinas y olefinas de cadenas rectas, más propensos al craqueo térmico y pueden formar cadenas parafínicas de bajo peso molecular. Por otra parte, El rendimiento de coque disminuye al aumentar el peso molecular promedio de los aromáticos, porque, de acuerdo con los resultados (ver Fig.5.1.8), el incremento del peso molecular promedio de la fracción aromática es directamente proporcional a la cantidad de carbonos por sustitución presentes en las mismas. Si se tienen largas cadenas de saturados, como ramificaciones en las moléculas de aromáticos se va a favorecer la producción de vapores en reactor, más no la formación de coque.

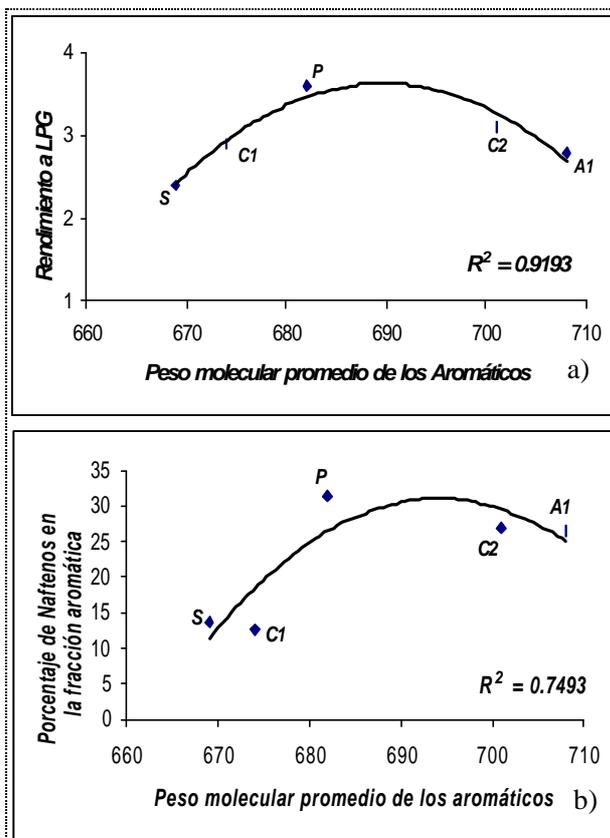


Fig. 5.4.7 Relación entre el PMP de los aromáticos y a) el rendimiento de LPG ,b) Porcentaje de naftenos en la fracción aromática

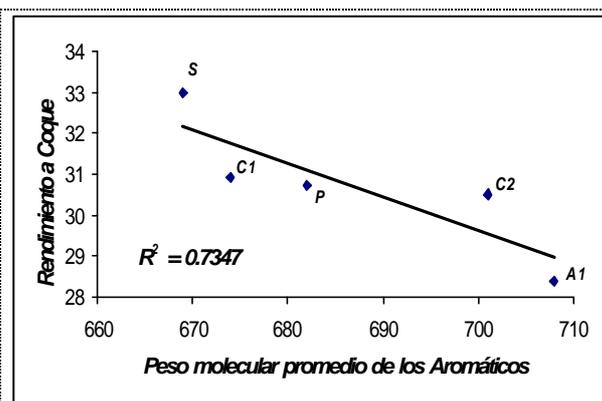


Fig. 5.4.8 Influencia del Peso molecular promedio de los aromáticos sobre el rendimiento a coque.

El PMP de los asfaltenos correlaciona de manera decreciente con el rendimiento de coque (excepto para la carga de Cardón 2002)

El PMP de los asfaltenos correlaciona de manera decreciente con el rendimiento de coque y gas (excepto para la carga de Cardón 2002) ver Fig. 5.4.9. Se puede considerar que el PMP de los asfaltenos aumenta debido a la cantidad de sustituciones que presenta la molécula promedio, tal como se evidencia en la Fig. 5.1.7 b). Por ello el rendimiento de coque debe disminuir con el incremento del PMP de los asfaltenos, como ocurre en la mayoría de los casos. Sin embargo, la carga Cardón 2002 produce mayor cantidad de coque que la carga Amuay 2001, a pesar de tener el mas elevado PMP de asfaltenos, se supone que esto se debe a que esta carga posee cerca de un 60% de moléculas pesadas en su composición (ver Tabla 5.3.1) y ello favorece la formación de coque. Estos resultados inducen a pensar que las sustituciones presentes en las moléculas de asfaltenos pasan a formar parte del LPG o los productos líquidos, en su mayoría. Por ello el PMP de los asfaltenos presenta la misma tendencia para los gases y coques.

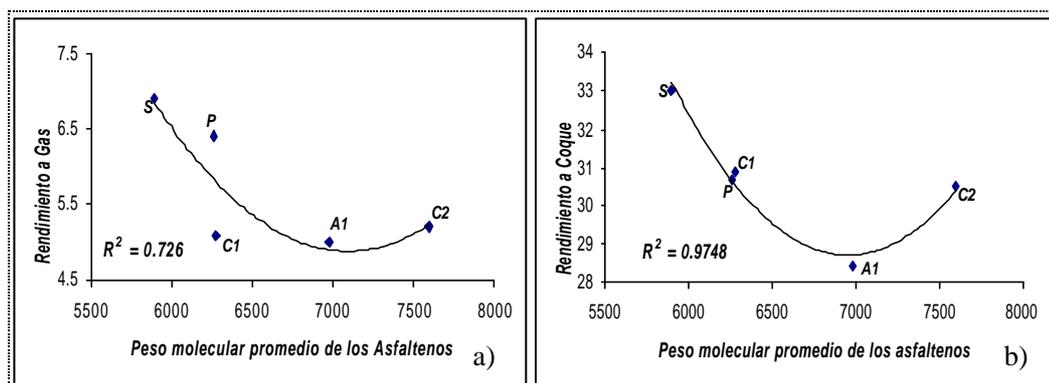


Fig.5.4.9 Efecto del peso molecular promedio de los asfaltenos sobre el rendimiento de a) Gas y b) Coque

El índice de condensación de las cargas al correlacionarlo con el rendimiento de productos presentó relación con la producción de gas, líquido y coque, tal como se muestra en la Fig. 5.4.10. Esta figura ilustra que el rendimiento de coque se incrementa a medida que aumenta el índice de condensación de las cargas. Se presume que esto ocurre porque las estructuras moleculares más compactas tienen menor tendencia a craquearse y transformarse en livianos, que las que presentan estructuras abiertas. Es decir, cuando una molécula presenta anillos aromáticos muy unidos, ellas tienen mayor tendencia a formar coque que las que tienen los anillos aromáticos más separados.

La Fig.5.4.10b muestra como disminuye el rendimiento de líquidos al incrementarse el índice de condensación de las cargas y la Fig.5.4.10a tiene la tendencia contraria, es decir, se incrementa el rendimiento de gas al aumentar el IC de las cargas. Ambos gráficos inducen a pensar que el craqueo térmico que pueda ocurrir en la periferia de las mallas aromáticas, tiene mayor tendencia a formar productos líquidos que gases. Estas mismas tendencias se observan al correlacionar la aromaticidad con el rendimiento de productos, lo cual se muestra en la Fig.5.4.11. La similitud entre ambas tendencias se debe a que la aromaticidad presenta una relación lineal creciente con el índice de condensación de las cargas, lo cual se evidencia en la Fig. 5.1.11.

De acuerdo la Fig 5.4.12 se puede decir que las

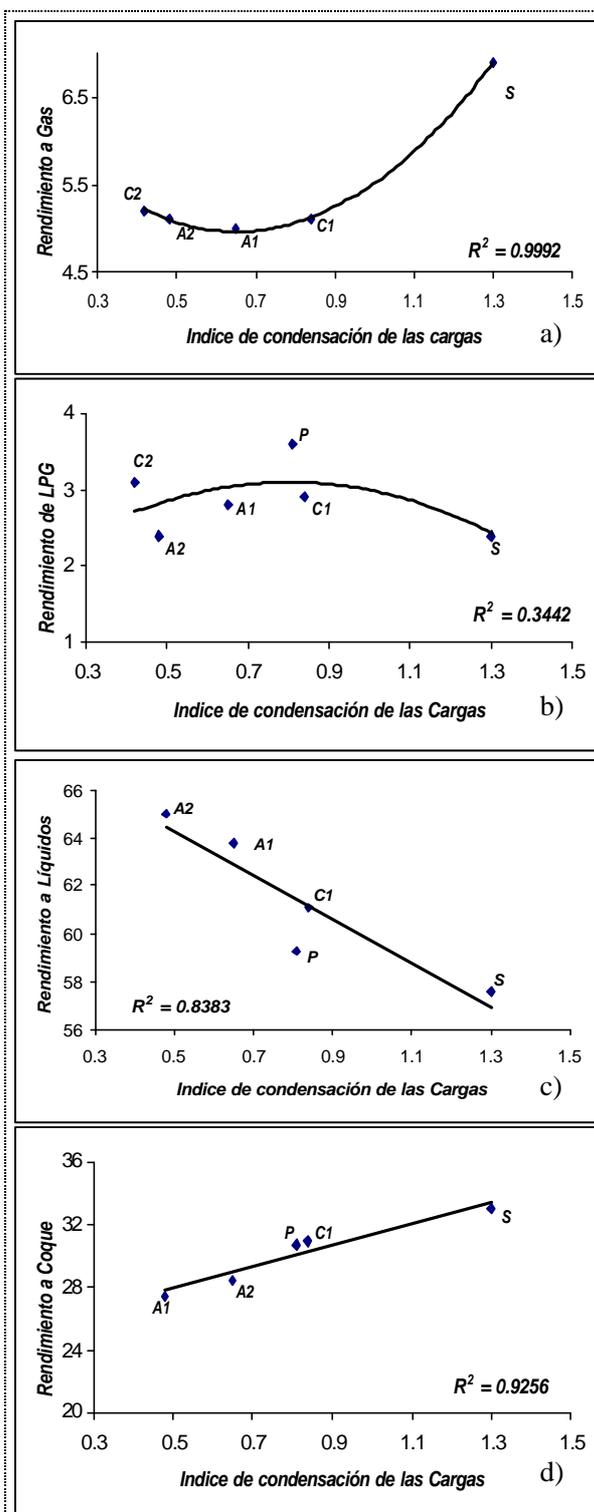


Fig. 5.4.10 Influencia del índice de condensación de las cargas sobre el rendimiento de a) Gas, b) LPG, c) Líquidos y d) Coque, obtenidos durante el proceso de coquificación.

cargas que presentan estructuras con mayor cantidad de carbonos parafínicos tienen a formar productos líquidos y, por el contrario, los que tienen anillos se transforman en gases y coque. Esto se podía explicar, porque la aromaticidad guarda una relación lineal decreciente con la longitud de cadena de las ramificaciones que presenta la molécula promedio, como se muestra en la Fig. 5.4.12. Estos resultados inducen a pensar que las cadenas de mayor tamaño, tienden a formar productos líquidos, mientras que las moléculas que poseen cadenas más pequeñas producen mayor cantidad de gas. Por otra parte, el rendimiento de coque aumenta al incrementarse la aromaticidad, debido a que el IC también se incrementa.

El IC de las resinas al correlacionarlo con el rendimiento de productos, muestra

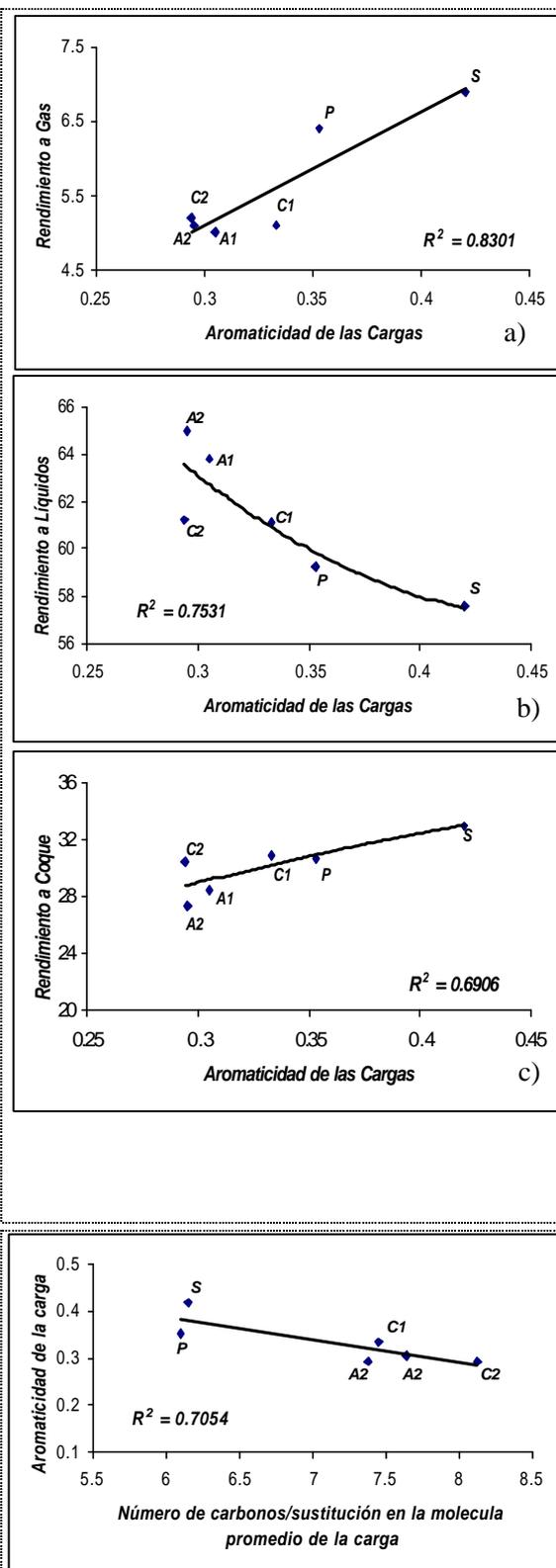


Fig. 5.4.12 Influencia del número de carbonos por sustitución de la molécula promedio de la carga sobre la aromaticidad de la misma.

una relación con la producción de LPG, líquido y coque, tal como se muestra en la Fig. 5.4.13. El comportamiento parabólico de la Fig 5.4.13a pudiera estar asociado al porcentaje de naftenos y el numero de sustituciones, los cuales no son tomados en cuenta en el calculo del IC. La Tabla 5.4.2 evidencia que tanto el número de sustituciones como el porcentaje de naftenos en la fracción de resinas coinciden con el comportamiento del LPG, lo cual explica la correlación encontrada, ya que el incremento de estos dos parámetros puede favorecer la producción de LPG.

En la Fig. 5.4.13b y c, se observa que al incrementarse el IC el rendimiento de líquidos disminuye, mientras que el rendimiento de coque aumenta. Esto se debe a que la separación de los anillos aromáticos hace que

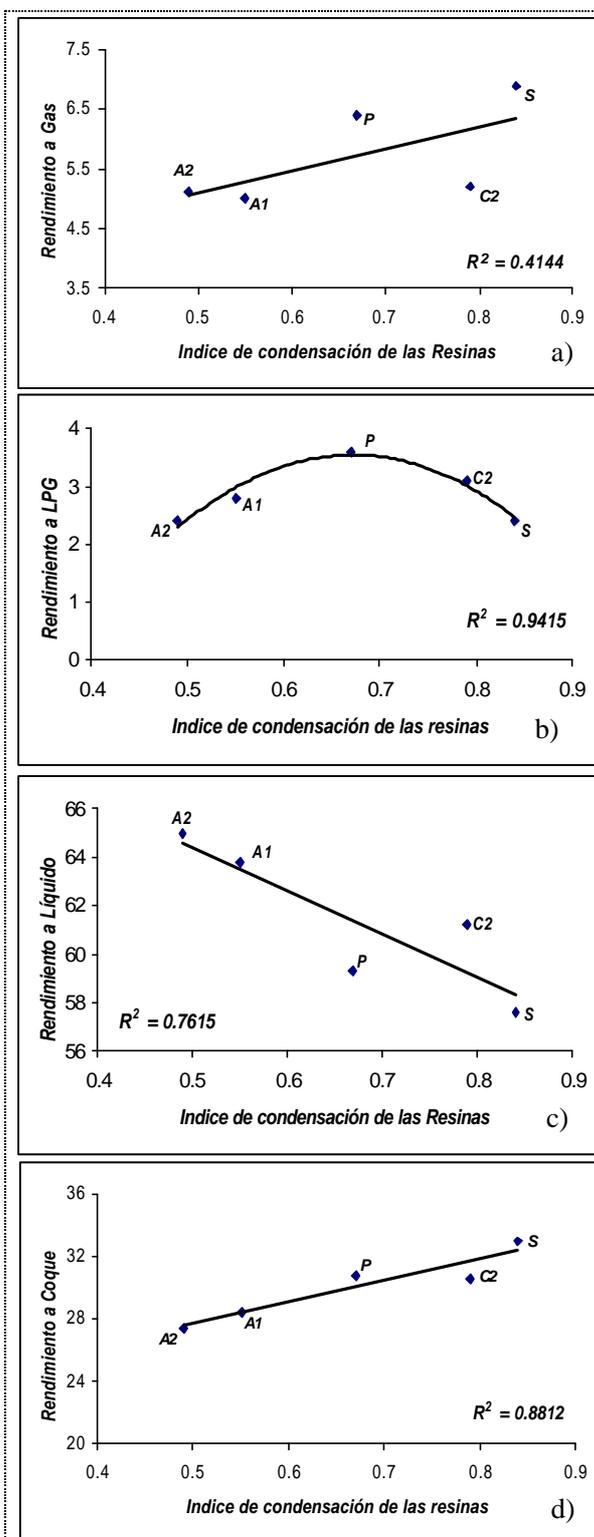


Fig. 5.4.13 Influencia del índice de condensación de las resinas sobre el rendimiento de a) Gas b) LPG, c) Líquidos y d) Coque.

ellos sean más propensos a craquearse y transformarse en moléculas livianas, y en este caso la producción de líquidos se incrementa, de acuerdo a los resultados. Adicionalmente, se conoce que el IC se incrementa con la aromaticidad de las moléculas en la fracción de resinas, como se muestra en la Fig. 5.1.13. Es decir, que las cargas que producen mayor rendimiento a coque tienen más moléculas aromáticas que saturadas y a su vez estos aromáticos se encuentran unidos entre sí, todas estas características dificultan el craqueo de dichas estructuras y favorecen la formación de coque.

Tabla 5.4.2: Comparación del porcentaje de naftenos y el número de sustituciones por molécula en la fracción de resinas.

Parámetro	Amuay 2002	Amuay 2001	Petrozuata	Cardón 2002	Sincor
% Naftenos	7.87	8.79	9.03	7.89	7.06
#sustituciones/ molécula	6.65	8.55	10.06	8.25	7.37

La curva que describe la influencia del IC de los aromáticos con el rendimiento de LPG, se muestra en la Fig 5.4.14. En ella se observa como el incremento del IC disminuye la producción de LPG, esto se explica por la relación lineal creciente que tiene el IC con la aromaticidad de la fracción aromática (ver Fig.5.1.14). Es decir, si la molécula presenta mayor cantidad de anillos aromáticos y estos se encuentran unidos entre sí, de acuerdo al IC, pero la aromaticidad también indica que hay una menor proporción de carbonos parafínicos respecto a la cantidad de carbonos aromáticos. Por lo tanto, a menor índice de condensación de las moléculas aromáticas presentan mayor proporción de cadenas saturadas en su composición y por lo tanto son más propensas a la formación de livianos, en este caso incrementan la producción de LPG. Es importante señalar que la aromaticidad de Sincor es igual a la de Amuay 2002 y, en ambos casos se produce el mismo porcentaje de LPG, por lo tanto los puntos se encuentran uno sobre otro, en la Fig. 5.4.14.

La Fig. 5.4.15 muestra la influencia del IC de los asfaltenos en el rendimiento a gas, en la planta de coquificación. Ella indica que al incrementarse el índice de condensación aumenta el rendimiento a gas, esto podría explicarse porque el índice de condensación y la aromaticidad tienen una relación inversa (ver sección 5.1.2), tal como se muestra en la Fig.5.1.12. Es decir, las moléculas de asfaltenos que tienen sus anillos aromáticos bien unidos, también presentan menor proporción de aromáticos respecto a la cantidad de carbonos parafínicos. Entonces, estas cadenas parafínicas favorecen la producción de gas en el proceso de coquificación, de acuerdo a los resultados obtenidos.

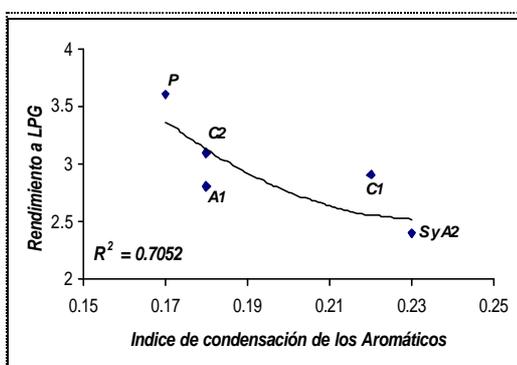


Fig. 5.4.14 Influencia del índice de condensación de los aromáticos sobre el rendimiento de LPG.

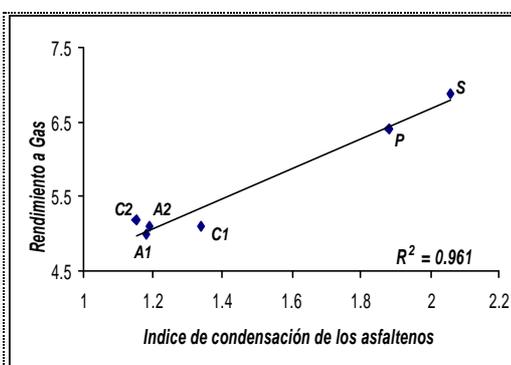


Fig. 5.4.15 Influencia del índice de condensación de los asfaltenos sobre el rendimiento de Gas.

La aromaticidad de los asfaltenos es el único parámetro molecular promedio que correlaciona linealmente con los rendimientos de todos los productos que se obtienen en el proceso de coquificación, tal como se muestra en la Fig. 5.4.16.

La Fig.5.4.16 muestra que el aumentar la aromaticidad de la fracción aromática disminuye el rendimiento de coque, gas y LPG, mientras que se incrementa el rendimiento de productos líquidos. Se puede decir que el rendimiento de coque disminuye con el incremento de la aromaticidad porque, a pesar de tener mayor cantidad de anillos aromáticos, en la estructura promedio de la molécula, ellos se encuentran dispersos (Ver Fig.5.1.12) y son más propensos a craquearse, favoreciendo la producción de livianos durante el proceso de coquificación.

El rendimiento de productos líquidos se incrementa con la aromaticidad (ver Fig. 5.4.16 c), lo cual también lo podemos asociar a que la proporción de anillos aromáticos disminuye a medida que se incrementa la cantidad de carbonos saturados en la molécula promedio de asfaltenos, de acuerdo con la Fig. 5.4.17. Es decir, se presume que la producción de líquidos se incrementa tanto por la separación de los anillos aromáticos como también por la longitud de las cadenas saturadas. Sin embargo, la producción de gas y LPG disminuye a medida que aumenta la aromaticidad, lo cual se puede asociar a que, si la aromaticidad aumenta cuando las cadenas parafínicas son de menor tamaño. Estas pequeñas cadenas tienden a transformarse en gas y LPG, mientras que las muestras que, en promedio, tienen cadenas más largas tienen a formar mayor cantidad de líquidos.

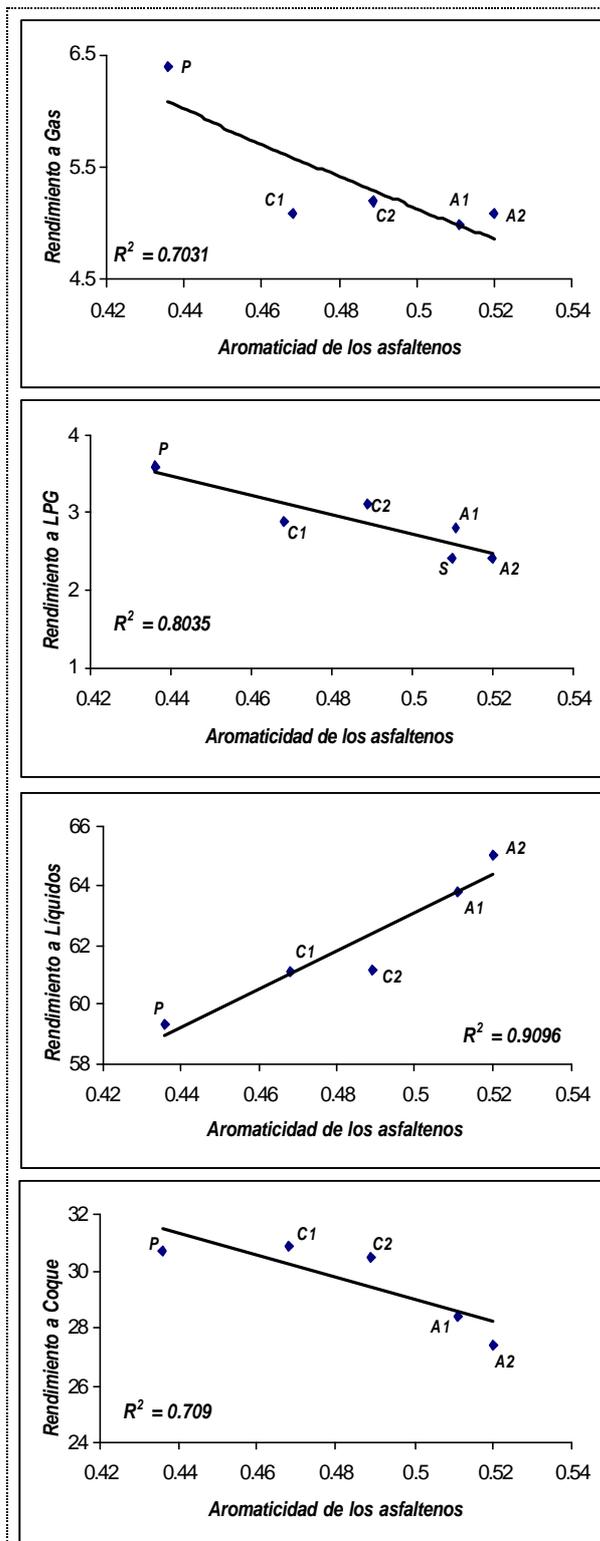


Fig. 5.4.16 Influencia de la aromaticidad de los asfaltenos en el rendimiento de a) Gas, b) LPG, c) Líquidos y Coque.

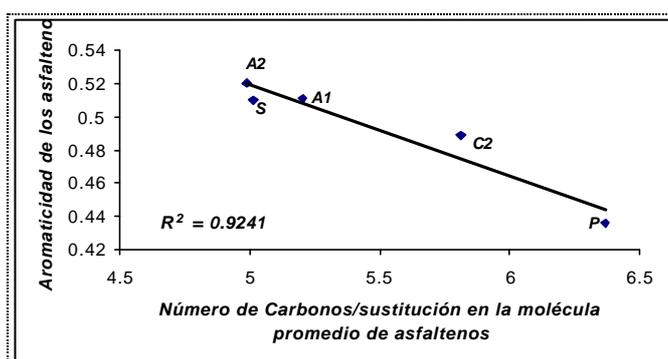


Fig.5.4.17 Influencia del número de carbonos por sustitución en la aromaticidad de la molécula promedio de la fracción de asfaltenos

Los gráficos que no mostraron correlación entre el índice de condensación y el factor de aromaticidad de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos con los rendimientos de productos se ilustran en el Apéndice “H”.

En general, de esta sección se puede concluir que la proporción de la fracción aromática en la carga tiene una relación lineal decreciente con el rendimiento de coque, lo cual se cree que está asociado al PMP de las mismas. Es decir, la fracción aromática es la más liviana, después de los saturados, por ello se considera que un elevado porcentaje de aromáticos en carga hace que el rendimiento a coque disminuya ya que estos pasan a formar parte de los vapores que salen por el tope del tambor de coquificación. Las otras fracciones no establecieron relación con el rendimiento de productos.

La relación Resinas/Asfaltenos (R/Asf) estableció tendencias lineales con el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación, donde el rendimiento de coque, gas y LPG son inversamente proporcionales a la relación (R/Asf) y el rendimiento de líquidos se favorece al aumentar esta relación.

Por su parte, el peso molecular promedio generó numerosas relaciones con los rendimientos. Sin embargo, no se observó un patrón de comportamiento constante al comparar las tendencias de las cargas y cada fracción en particular, por ejemplo al aumentar el PMP de las resinas el rendimiento de coque se incrementa y, para los aromáticos y asfaltenos el rendimiento de coque tiende a

disminuir al incrementarse el PMP en dichas fracciones. Esto se debe a las características particulares que tiene cada fracción, es decir, en las fracciones de aromáticos y asfaltenos el PMP se incrementa con el número de carbonos por sustitución y por el número de sustituciones que presenta la molécula promedio, respectivamente; de acuerdo con los resultados obtenidos, lo cual no excluye que haya otros factores que también influyan sobre el PMP. No obstante, estas características explican porque disminuye el rendimiento de coque con el incremento del PMP de los asfaltenos y aromáticos, ya que las ramificaciones presentes tienden a craquearse y formar moléculas livianas. De lo antes expuesto se deduce que la estructura de las moléculas que constituyen la carga al proceso de coquificación es determinante en el rendimiento de coque.

El índice de condensación y la aromaticidad también generaron numerosas relaciones con los rendimientos de productos. En general, se puede decir que los rendimientos dependen tanto de la cantidad de anillos aromáticos como del arreglo que tengan ellos en las moléculas que conforman la carga al proceso de coquificación retardada.

De acuerdo con los resultados, el rendimiento de gas se incrementa al aumentar el IC de los asfaltenos y carga (ver Fig. 5.4.15 y 5.4.10 a), lo cual indica que cuando los anillos aromáticos encuentran más unidos entre sí, las ramificaciones que tenga la molécula producirá mayor cantidad de gases y la parte aromática se considera que favorece la producción de coque, basándose en las relaciones entre IC de las cargas y resinas, con el rendimiento a coque (ver Fig. 5.4.10 c y 5.4.13 c).

La aromaticidad de las moléculas generó tendencias contrarias al relacionar el rendimiento de productos con el factor de aromaticidad de las cargas y los asfaltenos. Es decir, al aumentar la aromaticidad de las cargas se observa incremento en la producción de gas y coque, mientras que el rendimiento de líquidos decrece. Estas relaciones resultaron completamente contrarias con la

fracciones de asfaltenos. Esto se debe a que la aromaticidad de las cargas guarda una relación inversa con el factor de aromaticidad de sus fracciones. El aumento de la aromaticidad se asocia con un incremento de la producción de coque pero, de acuerdo a los resultados, esto se cumple cuando los anillos aromáticos están bien condensados entre sí, ya que cuando ellos están separados disminuye el rendimiento de coque. Esto también es válido para el rendimiento de líquidos, pues una menor aromaticidad se cree que incrementaría la producción de vapores en el tambor de coquificación. Pero, esto es cierto cuando los anillos aromáticos se encuentran separados entre sí pues si están bien unidos son menos propensos al craqueo y, de acuerdo a los resultados, se favorece la producción de gas, por lo que se explicó en el párrafo anterior.

5.5 Comparación entre las Propiedades de los coques Producidos en Planta Piloto.

En esta sección se realizará la comparación de los coques de las secciones tope, medio y fondo producidos en la planta piloto de INTEVEP al procesar las cargas Cardón 2001, Amuay 2001 y Petrozuata con similares condiciones de operación. Este análisis tiene como objetivo determinar si en la planta piloto se aprecian diferencias en cada una de los niveles del reactor, para posteriormente compararlos con los coques producidos en refinería. Es importante señalar que este análisis es muy preliminar por ello el número de muestras no permitirá establecer conclusiones respecto a las propiedades de los coques.

La Tabla 5.5.1 muestra los resultados del índice de textura óptica de los coques de tope, medio y fondo producidos en la planta piloto de INTEVEP. En ella se puede observar como se diferencia el ITO los coques en la mayoría de las secciones del tambor, lo cual se ilustra gráficamente en la Fig. 5.5.1. Los valores de ITO que pueden considerarse iguales, de acuerdo con el error de medición (± 0.5), son el de la sección de tope y media de la muestra Cardón 2001 y Petrozuata, por consiguiente se podía decir que ITO se establecen diferencias en

la sección de tope y fondo o medio y fondo, pero no entre las tres secciones del reactor de planta piloto. También se aprecia que cada una de las cargas produce un lecho de coque de diferente ITO la carga Amuay 2001 es la que tiene mayor °API, la concentración de asfaltenos y el PMP de la fracción de resinas es el más bajo. Todas estas características permiten una mayor movilidad de las especies químicas en el reactor y por ello el coque presenta estructuras mas desarrolladas que las otras muestras.

La Tabla 5.5.1 muestra el promedio del ITO de la sección de tope, medio y fondo del tambor de planta piloto y este resultado da indicios de que el promedio puede estar representado por la sección media. Sin embargo, los datos que se manejan son pocas para establecer conclusiones al respecto.

Tabla 5.5.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques producidos en planta piloto.

Índice de textura Óptica				
Carga	Tope	Medio	Fondo	Promedio
Cardón 2001	7.9	7.5	4.9	6.8
Amuay 2001	11.3	8.4	5.5	8.4
Petrozuata	8.2	9	3.9	7.0

En la Fig. 5.5.1 se puede observar que el ITO tiende a disminuir al comparar los coques de tope y fondo. Se piensa que el ITO de los coques de planta piloto presentan mayor ITO en el tope, porque las condiciones de operación permiten la difusión de las moléculas más livianas hacia el tope del

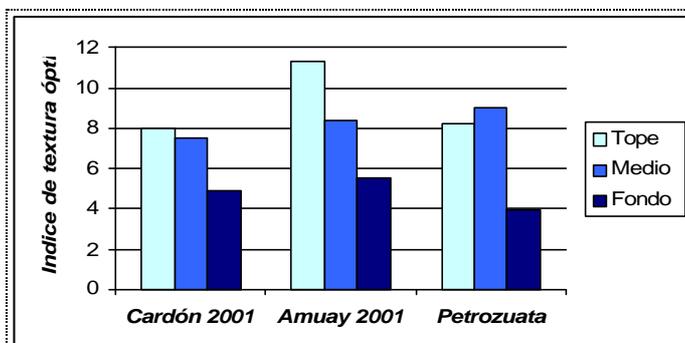


Fig. 5.5.1 Comparación entre el ITO de los coques de tope, medio y fondo producidos en planta piloto.

reactor, unas pasan a formar vapores al producirse el craqueo y otras se convierten en coque. Como se cree que en esta sección se puede tener mayor fracción liviana, el coque se genera por polimerización y por ello es mas ordenado que el coque que se encuentra en el fondo del tambor donde se considera que existe una concentración de fracción pesada de la carga al proceso.

Los resultados del área superficial de los coques de tope, medio y fondo del tambor de planta piloto se muestran en la Tabla 5.5.2. Tomando en cuenta que el error de la técnica es del 10 %, se puede decir que, los coques de tope y fondo de la muestra Amuay 2001 presentan similitud en el área superficial e igualmente para los coques de tope y medio de la muestra Petrozuata.

Tabla 5.5.2: Comparación del área superficial de los coques producidos en planta piloto.

Área superficial de los coques (m ² /g)			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	1.43	0.6412	3.7939
Amuay 2001	0.6866	0.4002	0.7664
Petrozuata	3.8417	3.09222	0.6906

El gráfico comparativo del área superficial en las tres secciones del tambor (Fig. 5.5.2) ilustra que no se sigue un patrón de comportamiento que pueda relacionarse con las con la forma en que se produce el coque en la planta piloto. Adicionalmente la comparación entre las propiedades de la carga no presentó indicios que puedan argumentar la variación que se observa en el área superficial.

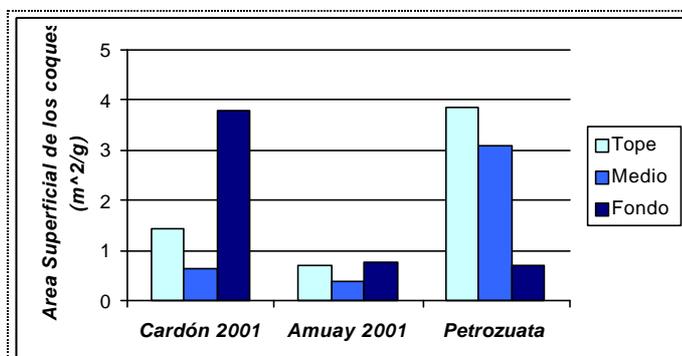


Fig. 5.5.2 Comparación del área superficial de los coques producidos en planta piloto

El área superficial es una propiedad física que depende tanto del volumen de poros como del tamaño de los mismos y se considera que sus variaciones generan los resultados obtenidos en el área superficial de cada una de las muestras.

El volumen de poros de los coques producidos en la planta piloto se muestran en la Tabla 5.5.3. En esta tabla se aprecia que el volumen de poros de las muestras de medio y fondo de Petrozuata guardan semejanza, mientras que en el resto de los coques se presentan marcadas diferencias, lo cual también se aprecia gráficamente en la Fig. 5.5.3.

Tabla 5.5.3: Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto.

Volumen total de poros (cc/g)			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	0.0003	0.0024	0.0064
Amuay 2001	0.0034	0.0017	0.0007
Petrozuata	0.0036	0.0057	0.0059

La Fig. 5.5.3 evidencia que el volumen total de poros en las muestras de Cardón 2001 y Petrozuata asciende del tope al fondo del tambor, mientras que para Amuay 2001 se comporta de manera inversa. Es recomendable ampliar la data para determinar si la carga de Amuay 2001 presenta una conducta particular y verificar que el volumen de poros tenga un patrón específico entre tope, medio y fondo del tambor de coquificación de la planta piloto.

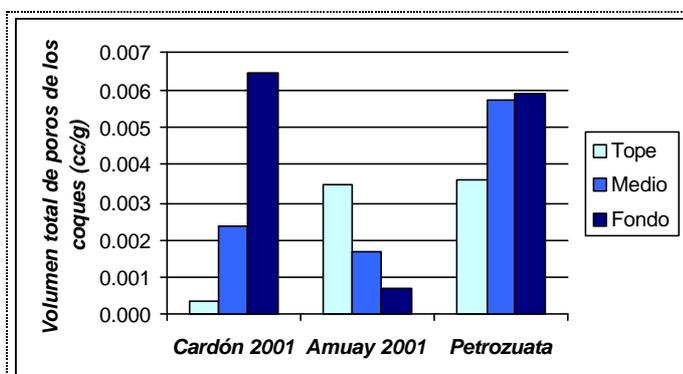


Fig. 5.5.3 Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto.

El PMP de la carga Petrozuata es mayor que el de las otras dos y su °API es la menor, ambas propiedades pueden favorecer la formación de coque por precipitación y al arreglarse en el lecho dejan espacios vacíos, principalmente en la sección de medio y fondo donde se tiene mayor fracción pesada. De esta manera se puede explicar el alto volumen de poros de los coques producidos con la carga Petrozuata. Por su parte la muestra Cardón 2001 también presenta un alto volumen de poros de los coques de fondo, lo cual pudiera estar relacionado con el elevado índice de condensación de la fracción de resinas y asfaltenos, ya que, de acuerdo con los resultados de las secciones anteriores, esta propiedad de la carga también puede asociarse a la formación de coque por precipitación.

En cuanto al diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto, los resultados se muestran en la Tabla 5.5.4. En esta tabla se percibe que esta propiedad demuestra diferencias en cada una de las secciones del tambor de la planta piloto, al procesar las cargas Cardón 2001, Amuay 2001 y Petrozuata, considerando que el error es $\pm 10\%$ del valor tabulado.

Tabla 5.5.4: Comparación del diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto.

Diámetro promedio de Poros (A)			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	10.0505	25.3049	111.1149
Amuay 2001	29.0596	23.0587	111.4669
Petrozuata	30.1213	61.4645	51.4374

La Fig. 5.5.4 evidencia que al comparar el diámetro promedio de poros de los coques producidos a partir de la carga Cardón 2001 y Amuay 2001 en la sección de fondo presenta un tamaño promedio de poros mucho mayor que las otras dos partes del tambor y las muestras de Petrozuata no muestra tal diferencia. Esto pudiera estar relacionado con la migración de las moléculas livianas hacia el tope del tambor, ya que el °API (Tabla 5.1.1) y el PMP (Tabla 5.1.3) evidencia que la carga Petrozuata es más pesada que las restantes y por lo tanto la difusión

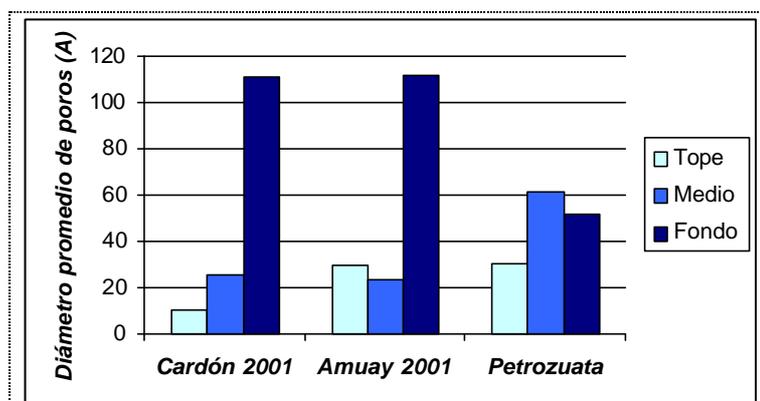


Fig. 5.5.4 Comparación entre el diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto.

molecular es difícil, por consiguiente, se tiene una distribución del tamaño de poros más uniforme. Lo antes expuesto sugiere que las moléculas pesadas generan mayor tamaño de poros que las livianas, lo cual podría relacionarse con la formación de coque por precipitación. Es decir, que cuando se produce el coque por precipitación este origina espacios intersticiales de mayor tamaño que cuando se produce por polimerización. Igualmente, en la Fig. 5.5.4 también se observa que para las cargas estudiadas los coques de la sección de fondo siempre tienen mayor diámetro de poros que el coque formado en el tope. Por lo tanto, los resultados generan indicios de que el diámetro promedio de poros sigue un patrón de comportamiento en estas dos secciones del reactor de la planta piloto de INTEVEP.

De acuerdo con los resultados de las propiedades evaluadas para los coques, se puede decir que ellas muestran indicios de que en la planta piloto de INTEVEP genera diferencias en los coques de tope, medio y fondo del tambor de coquificación, por lo tanto, desde este punto de vista, la comparación con los coques de tope, medio y fondo producidos en refinería tendría lugar. Sin embargo, las variaciones en las condiciones de operación pudieran causar que no se halle relación al comparar las propiedades de los coques producido en refinería y planta piloto.

5.5.1 Dureza hidrojet de los lechos de coque producidos en la Planta Piloto de INTEVEP.

En la Fig. 5.5.5 se muestran los resultados que fueron obtenidos al realizar las pruebas de penetración del lecho de coque producido en la planta piloto de INTEVEP. Los resultados indican que al procesar cada carga bajo las mismas condiciones de operación se producen coques de distinta dureza, por lo tanto la resistencia a la penetración es consecuencia de las características de cada una de ellas. Entre estas características pueden influir la distribución SARA y los parámetros moleculares promedio.

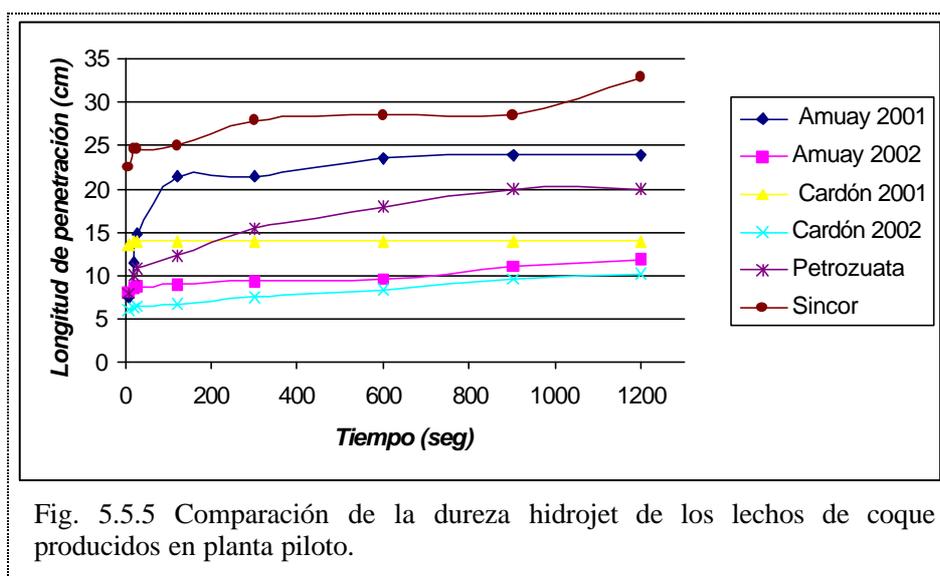


Fig. 5.5.5 Comparación de la dureza hidrojet de los lechos de coque producidos en planta piloto.

Para evaluar tendencias entre las propiedades de la carga con la dureza hidrojet se establecerá una escala arbitraria de dureza del 1 al 6 que permita diferenciar cada resultado obtenido. El lecho de coque de Sincor fue el que presentó menor resistencia a la penetración y se le asignará el valor de 1 en la escala y así sucesivamente se estipulará un número para cada uno de los resultados, los cuales se muestran en la Tabla 5.5.5.

Tabla 5.5.5: Escala de dureza asignada a cada lecho de coque

Carga	Valor de dureza asignado
Sincor	1
Amuay 2001	2
Petrozuata	3
Cardón 2001	4
Amuay 2002	5
Cardón 2002	6

De las correlaciones planteadas entre las propiedades de la carga y la dureza se hallaron tendencias lineales con el porcentaje de saturados, la aromaticidad e índice de condensación de las cargas y su fracción de asfaltenos. Dichas tendencias se ilustran en la Fig. 5.5.6.

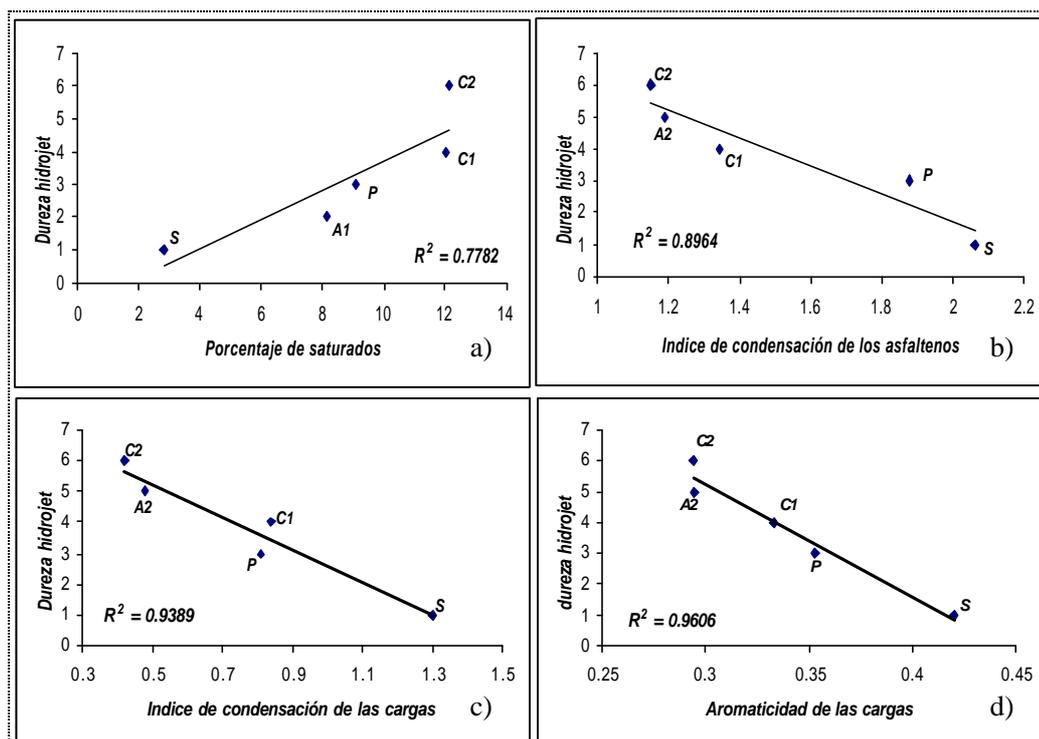


Fig. 5.5.6 Relación entre la Dureza hidrojet y a) el porcentaje de saturados de la carga, b) índice de condensación de los asfaltenos, c) índice de condensación de las cargas y d) factor de aromaticidad de las cargas.

Como se muestra en la figura las cargas que tienen un mayor porcentaje de saturados presentan una mayor resistencia a ser penetradas por agua a elevadas

presiones e igualmente las que tienen menor índice de condensación y aromaticidad, lo cual puede asociarse a que las cargas que tienen mayor proporción de saturados en su composición poseen menor viscosidad, por ello permiten una gran movilidad de las especies químicas en el tambor, favoreciendo la formación de estructuras bien desarrolladas que dejan menos espacios vacíos que las muestras que mayor proporción de moléculas pesadas que contribuyen a la formación de coque por precipitación produciendo lechos con elevada densidad de poros y de menor dureza. Es importante señalar que las muestras que tienen mayor índice de condensación y aromaticidad son las que presentan menor dureza, lo cual también se relaciona con una menor viscosidad y la formación de coque por precipitación de las moléculas aromáticas que se encuentran bien unidas entre sí.

5.6 Comparación entre las propiedades de los coques Producidos en la Refinería y en la Planta Piloto de INTEVEP.

La siguiente sección se desarrolla realizando comparaciones entre los coques producidos en las secciones de tope, medio y fondo del tambor de coquificación, al procesar la misma carga en refinería y planta piloto INTEVEP, con el propósito de hallar relaciones entre los mismos.

La Tabla 5.6.1 y Fig. 5.6.1 muestran las diferencias en el ITO del coque producido en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación de refinería y planta piloto. En esta tabla comparativa destaca que las muestras de tope y medio de Petrozuata se presentan un ITO semejante en la planta piloto y refinería, mientras que al comparar los otros resultados se evidencian marcadas discrepancias entre los coques producidos en la planta comercial y piloto. Se puede observar que los coques de planta piloto resultan más ordenados que los producidos en refinería en las secciones de tope y medio, excepto para la muestra de tope de Petrozuata.

Tabla 5.6.1: Comparación entre el índice de textura óptica de los coques producidos en refinería y planta piloto.

Carga	Índice de Textura Óptica					
	Sección de Tope		Sección Media		Sección de Fondo	
	Refinería	Planta Piltoto	Refinería	Planta Piltoto	Refinería	Planta Piltoto
Cardón 2001	6.6	7.9	6.3	7.5	7.9	4.9
Amuay 2001	5.4	11.3	6.3	8.4	9	5.5
Petrozuata	8.6	8.2	8.6	9	9.6	3.9

Las forma de producción de coque en la planta piloto permiten que el desarrollo de la mesofase sea menos brusco comparado con el de refinería, por las diferencias en la transferencia de calor y régimen de flujo. Es decir, en la planta piloto el calor necesario para que se produzcan las reacciones se le suministra a la carga en el reactor, mientras que en refinería cuando la carga se alimenta al tambor ya ha alcanzado la temperatura para que se lleven a cabo las reacciones. Por ello, se piensa que el coque se produce mucho más rápido en refinería que en planta piloto y estas condiciones originan que el ITO de los coques de planta piloto sea mayor que el de refinería en el tope y medio del tambor de coquificación.

En el nivel de fondo del tambor se observa un comportamiento inverso al que presentan las otras dos secciones, tal como lo ilustra la Fig. 5.6.1 c, lo cual puede estar relacionado con diversos factores, entre los cuales se pueden citar: el tiempo de residencia de los coques, la geometría del tambor, régimen de flujo, y las características de las moléculas que formen el coque. Es decir, el coque de fondo de refinería tiene mayor tiempo de residencia y una entrada de flujo constante que pasa a través de los canales que se formen en el lecho de coque, lo cual puede permitir una mayor interacción molecular y favorecer la formación de estructuras de más desarrolladas que las de fondo de planta piloto. Esto se debe a que la entrada de flujo al reactor de planta piloto no es constante, solo se alimenta carga al reactor las primeras tres horas de la prueba y luego se le suministra el tiempo de residencia y temperatura necesarios para que se lleven a cabo las reacciones. Por ello se considera que las moléculas que forman el coque en la

sección de fondo de planta piloto son las mas pesadas generan texturas menos desarrolladas que las de refinería, donde se forma el coque por la interacción de todas las moléculas de la carga en conjunto, como se mencionó anteriormente.

La Tabla 5.6.2 muestra el cociente entre el índice de textura óptica de planta piloto y refinería. Esta tabla presentan indicios de que se podría hallar un factor de escalamiento en la sección media y otro para el fondo, que relacione el índice de textura óptica de refinería y planta piloto, porque los resultados del cociente para cada una de las muestras no demuestran grandes diferencias. En el tope del tambor se presenta mayor discrepancia en los valores de dichos cocientes y se considera difícil encontrar un factor en esta sección del tambor. Sin embargo, se debe ampliar la

data para llegar a una conclusión al respecto.

La Tabla 5.6.3 muestran comparativamente los resultados del área superficial de los coques producidos en refinería y planta

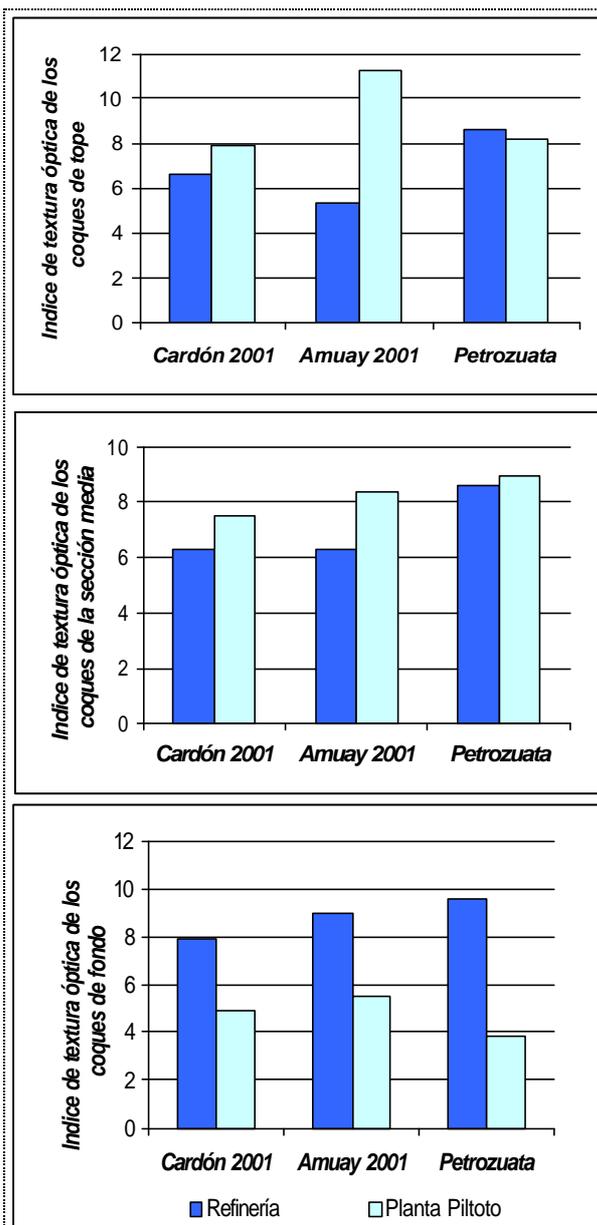


Fig. 5.6.1 Comparación entre los coques producidos en planta piloto y refinería en la sección de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Tabla 5.6.2: Comparación de los cocientes entre el ITO de planta piloto y refinería.

Cociente entre el ITO de Planta Piloto Y Refinería			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	1.20	1.19	0.620
Amuay 2001	2.09	1.33	0.611
Petrozuata	0.95	1.05	0.406

piloto. En ella se puede observar que los coques producidos en planta piloto tienen un área superficial menor que los de refinería, excepto para la muestra de Petrozuata y Cardón 2001, en la sección media y fondo, respectivamente. Las muestras de planta piloto tienen una menor volumen y diámetro de poros que las de refinería, lo cual trae como consecuencia una menor área superficial, en la mayoría de los coques. Como se observa en las Tablas 5.6.4 y 5.6.5, donde se muestran los valores comparativos del volumen y diámetro de poros de los coques producidos en refinería y planta piloto.

Tabla 5.6.3: Comparación entre el área superficial de los coques producidos en refinería y planta piloto.

Carga	Área superficial de los coques (m²/g)					
	Sección de Tope		Sección Media		Sección de Fondo	
	Refinería	Planta piloto	Refinería	Planta Piloto	Refinería	Planta Piloto
Cardón 2001	2.100	1.430	2.835	0.641	2.317	3.794
Amuay 2001	4.445	0.687	3.444	0.400	1.035	0.766
Petrozuata	4.164	3.842	2.243	3.092	2.691	0.691

Tabla 5.6.4: Comparación entre el volumen total de poros de los coques producidos en refinería y la planta piloto.

Carga	Volumen total de poros (cc/g)					
	Sección de Tope		Sección Media		Sección de Fondo	
	Refinería	Planta piloto	Refinería	Planta piloto	Refinería	Planta piloto
Cardón 2001	0.0050	0.0003	0.0051	0.0024	0.0016	0.0064
Amuay 2001	0.0072	0.0034	0.0026	0.0017	0.0046	0.0007
Petrozuata	0.0095	0.0036	0.0089	0.0057	0.0058	0.0059

Tabla 5.6.5: Comparación entre el diámetro promedio de poros de los coques producidos en refinería y la planta piloto.

Carga	Diámetro promedio de Poros (Å)					
	Sección de Tope		Sección Media		Sección de Fondo	
	Refinería	Planta piloto	Refinería	Planta piloto	Refinería	Planta piloto
Cardón 2001	76.5467	10.0505	56.8873	25.3049	21.8303	111.1149
Amuay 2001	83.2539	29.0596	27.9538	23.0587	137.2171	111.4669
Petrozuata	77.8918	30.1213	119.5142	61.4645	70.7065	51.4374

La Fig. 5.6.2 representa gráficamente las comparaciones entre el área superficial de los coques de refinería y planta piloto. En ella se evidencia que los coques de no presentan un patrón común de comportamiento al comparar el área superficial de los coques producidos en refinería y planta piloto. Igualmente, se observa que el área superficial de los coques producidos en refinería en la mayoría de los casos, es mayor que el área superficial de los coques producidos en la planta piloto. Esto es consecuencia de las diferencias entre las condiciones de operación de planta piloto y refinería.

El medio viscoso en el cual se forma el coque de planta piloto deja menos espacios intersticiales que la turbulencia y flujo de vapor constante en el lecho de coque que se produce en el

tambor de refinería, debido a las diferencias de transferencia de calor y régimen de flujo en cada planta.

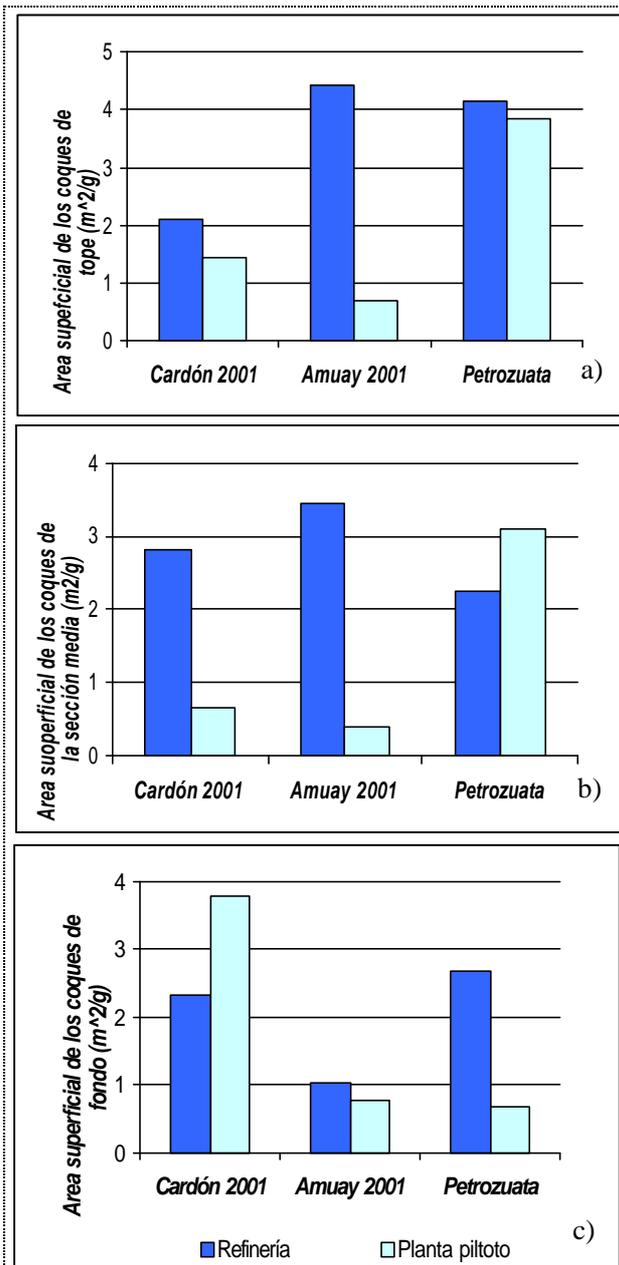


Fig. 5.6.2 Comparación entre el área superficial de los coques producidos en refinería y planta piloto en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Las Fig. 5.6.3 y 5.6.4 muestran comparativamente los resultados de diámetro promedio y volumen de poros de los coques producidos en refinería y planta piloto. En dichos gráficos se aprecia que el volumen y diámetro promedio de poros de los coques de refinería en la mayoría de los casos es más elevado que el de los coques de planta piloto lo cual se puede atribuir a los mismos factores que se consideran influyen sobre el área superficial, ya explicados anteriormente.

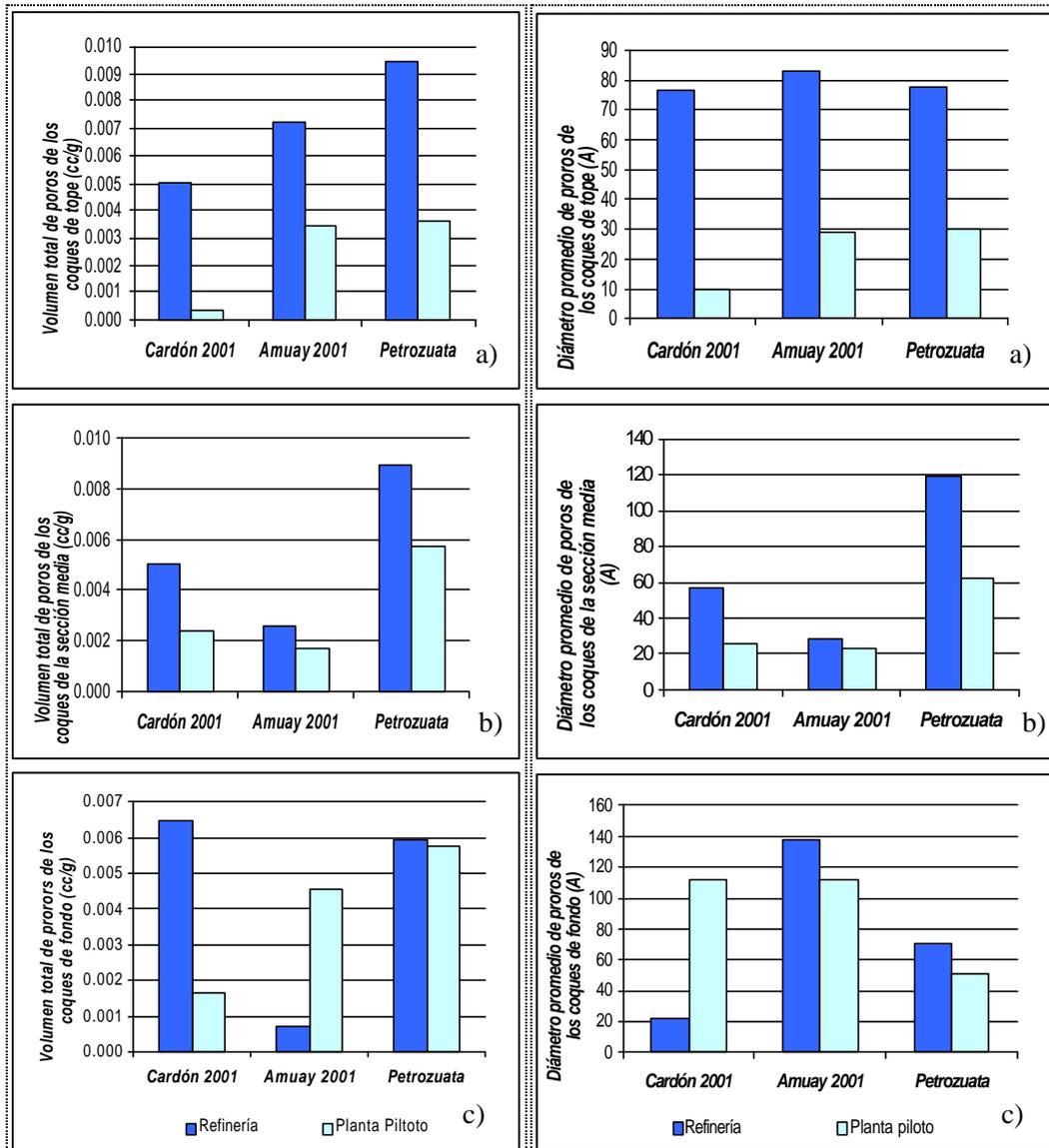


Fig. 5.6.3 Comparación entre el volumen de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

Fig. 5.6.4 Comparación entre del diámetro promedio de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería en las secciones de a) tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación.

La Tabla 5.6.6 ilustra los resultados del cociente entre el volumen total de poros de planta piloto y refinería. En dicha tabla se aprecia que los coques de la sección media son los que presentan una menor discrepancia entre los cocientes tabulados, por ello se cree que esta sección del tambor puede generar una relación entre el volumen total de poros de refinería y planta piloto.

Tabla 5.6.6: Comparación entre los cocientes del volumen total de poros de los coques producidos en planta piloto y refinería.

Cociente entre el Volumen total de poros de Planta Piloto Y Refinería			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	0.068	0.472	0.255
Amuay 2001	0.476	0.655	6.465
Petrozuata	0.380	0.642	0.971

La Tabla 5.6.7 muestra comparativamente los cocientes entre el diámetro promedio de poros de los coques de planta piloto y refinería. En esta tabla se percibe que la sección de tope es la que presenta menos diferencia entre los cocientes. También se observa semejanza entre los cocientes de Cardón 2001 y Petrozuata en la sección media y en el fondo con las muestras de Amuay 2001 y Petrozuata. Estos resultados inducen a pensar que podría hallarse un factor que relacione el diámetro promedio de poros de los coques de refinería y planta piloto. Adicionalmente, de acuerdo a los resultados, se puede decir que no se puede determinar un factor único para las tres secciones porque los valores en el tope, medio y fondo del tambor son diferentes.

Tabla 5.6.7 Comparación entre el cociente del diámetro promedio de poros de los coques de refinería y planta piloto.

Cociente entre el Diámetro Promedio de poros de Planta Piloto Y Refinería			
Carga	Tope	Medio	Fondo
Cardón 2001	0.131	0.445	5.090
Amuay 2001	0.349	0.825	0.812
Petrozuata	0.387	0.514	0.727

Del estudio comparativo entre los coques de refinería y planta piloto, se perciben indicios que sugieren establecer relaciones en la sección media del

tambor, ya que los cocientes hallados para el ITO, volumen y diámetro promedio de poros presenta semejanzas en la mayoría de las muestras. Además, se debe tomar en consideración que las condiciones de operación de la planta piloto en el nivel medio es comparable con la de refinería, porque es donde se tiene una distribución intermedia entre la parte liviana y pesada de la carga, por lo tanto, es la mas parecida a la mezcla de hidrocarburos que forman el coque en el tambor de refinería. Sin embargo, se debe ampliar la data para corroborar este resultado preliminar e incluir las condiciones de operación en el estudio.

La sección de fondo del tambor también se halló similitud entre los cocientes del ITO, volumen y diámetro promedio de poros, en dos de las tres cargas estudiadas. Es recomendable ampliar el número de pruebas para determinar si puede hallarse una relación entre esta sección del tambor de refinería y planta piloto. No obstante, se cree que la sección de fondo del tambor de planta piloto concentra la fracción pesada de la carga y por ello es difícil encontrar un factor que la relacione con el coque producido en refinería.

En concordancia con lo expuesto anteriormente es importante señalar que de las características microestructurales estudiadas están influenciadas por las condiciones de operación que dan lugar a la formación de coque y ellas se comportan de manera particular en cada sección del tambor. Por esta razón no es posible hallar un factor único que escale todas las propiedades evaluadas en las tres secciones del tambor, pues cada de las propiedades y las partes del tambor debe estudiarse de manera individual.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

- ✓ Las cargas de Sincor y Petrozuata presentan marcadas diferencias en sus propiedades, a pesar de que ambas provienen del crudo.
- ✓ Las condiciones de mayor tiempo de residencia y temperatura en el fondo del tambor permiten el desarrollo de estructuras bien definidas y mantener un patrón de comportamiento del ITO de los coques producidos en refinería, lo que condujo a encontrar buenas tendencias que relacionan el contenido de metales, porcentaje de aromáticos y resinas, peso molecular promedio de la fracción aromática, índice de condensación y aromaticidad de las cargas; con el ITO de los coques de fondo del tambor de coquificación.
- ✓ La concentración de resinas y aromáticos en las cargas define un patrón de comportamiento común al relacionarlas con el ITO de los coques producidos en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación. De acuerdo con ello si el porcentaje de resinas (**R**) es mayor que el de aromáticos (**A**) (relación $R/A > 1$), el índice de textura óptica disminuye por lo tanto el lecho de coque puede ser más propenso a ocasionar derrumbes durante la etapa de decoquificación.
- ✓ El peso molecular promedio de la fracción aromática describió una relación parabólica con un máximo de 690, al relacionarlo con el ITO del coque formado en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación lo cual indica que la estructura promedio de la fracción aromática también influye en el desarrollo de las texturas que forman el coque.

-
- ✓ Un elevado porcentaje de resinas (>40%), en comparación con la fracción de aromáticos (< 35%), producirá mayor área superficial en los coques lo cual a su vez origina un alto volumen de poros y, por consiguiente, puede ocasionar una menor estabilidad mecánica y la presencia de puntos calientes en el lecho.

 - ✓ El área superficial de los coques se puede considerar constante cuando el porcentaje de resinas en la carga es inferior a 40% y el de aromáticos mayor de 35%, lo cual se mantiene en las tres secciones del tambor.

 - ✓ El porcentaje de aromáticos en la carga tiene una relación lineal decreciente con el rendimiento de coque. Concretamente, al aumentar el porcentaje de aromáticos de 32 a 36 % disminuye la producción de coque de 33 a 27%.

 - ✓ El cociente entre el porcentaje de Resinas y Asfaltenos (Relación R/Asf) de la carga establece una relación inversa con el rendimiento de gas, LPG y coque, y directa con el rendimiento de productos líquidos.

 - ✓ El rendimiento de coque y gas se favorece con un alto índice de condensación de las moléculas que conforman la carga, mientras que el rendimiento de líquidos disminuye al aumentar la condensación de los anillos aromáticos.

 - ✓ Los resultados de este trabajo indican que la planta piloto de Coquificación Retardada existente en INTEVEP es una herramienta adecuada para la ejecución de estudios relacionados con características microestructurales de los coques ya que en el reactor de planta piloto produce lechos con distintas propiedades en las secciones de tope, medio y fondo, al procesar cada carga.

- ✓ Los lechos de coque de la planta piloto que se producen a partir de cargas más propensas a producir coque tipo perdigón (menor porcentaje de saturados, mayor aromaticidad e índice de condensación), presentan menor resistencia a ser cortado por agua a alta presión (dureza hidrojet), por consiguiente, también tienen menor estabilidad mecánica.

- ✓ Es posible establecer relaciones entre las propiedades de los coques producidos en la sección media del tambor de refinería y planta piloto. Pero cada propiedad estaría asociada a un factor particular debido a que no se presentan evidencias de poder encontrar un factor único que escale todas las propiedades estudiadas.

Capítulo VII

RECOMENDACIONES

- ✓ Extender el alcance de este estudio incorporando otras cargas, además de considerar el efecto de las condiciones de operación junto con las características de la carga, sobre el rendimiento de productos y las propiedades de los lechos de coque que se producen en el tambor de coquificación.
- ✓ Realizar la representación grafica de las moléculas promedio tanto de las cargas como de sus fracciones, con el objetivo de evaluar la influencia de conjunta de los parámetros moleculares promedio sobre las propiedades de los coques y el rendimiento de productos.
- ✓ Estudiar el efecto de la distribución SARA y la estructura de las moléculas promedios de la carga y sus fracciones, usando una herramienta estadística multivariantes que permita evaluar la influencia conjunta de estos parámetros sobre las propiedades de los coques y el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de coquificación.
- ✓ Determinar el coeficiente de transferencia de calor de los coques producidos en los niveles de tope, medio y fondo del tambor de coquificación ya que esta propiedad puede asociarse con la posibilidad de encontrar puntos calientes durante la etapa de decoquificación de los tambores.
- ✓ Determinar la distribución de ácidos, bases, anfóteros y neutros (ABAN) de la carga con la finalidad de estudiar en mas detalle el efecto de los heteroátomos en el proceso de formación de coque.

- ✓ Corroborar si pueden hallarse factores que escalen las propiedades de los coques producidos en refinería y en la planta piloto de INTEVEP. Incorporando las características microestructurales de los coques producidos en la planta piloto a partir de las cargas Amuay 2002, Cardón 2002 y Sincor, en vista de que las propiedades correspondientes a los coques producidos con estas cargas en refinería ya fueron determinadas.

- ✓ Ampliar el presente estudio, evaluando la influencia de las características de las cargas con las propiedades de los coques producidos en la planta piloto de INTEVEP y compararlos con los resultados del presenta Trabajo Especial de Grado.

- ✓ Determinar el índice de Molturabilidad (HGI) de los coques producidos en planta piloto y compararlos con la resistencia a la penetración de los lechos de coques.

Capítulo VIII

BIBLIOGRAFÍA

1. LAYRISE, Ignacio. “Crudos Pesados”. Presentación. PDVSA, Complejo José. 2001.
2. INTEVEP;S.A. Informe Técnico. “I&D Aplicada al Cierre de Bechas en Coquificación Retardada”. Los Teques. Febrero 2002.
3. CENTRO INTERNACIONAL DE EDUCACIÓN Y DESARROLLO. “Curso de Coquificación Retardada”.1995
4. VELASCO, L y otros. “Coquificación de crudos venezolanos. Estudios del Coque.” Los Teques, noviembre 1984.
5. GARY James y Otros.”Refinación de Petróleo. Tecnología y Economía”. Editorial Reverte, S.A. Barcelona 1980.
6. PDVSA-CRP. Manual Técnico. “Unidad de Coquificación Retardada”. Volumen I. Refinería de Amuay.
7. GUERRERO, J. Comunicación Directa. PDVSA-INTEVEP. Los Teques, 2002.
8. DÍAZ, M. y GONZÁLEZ, E. “Planta Piloto de coquificación Retardada. Manual de Operaciones”. Junio,2002.
9. LANTE, C. “Separación de Saturados, Aromáticos y Resinas. Método de Ensayo”. INTEVEP ATAE-ME 5012,96. Los Teques, 1996.

10. SPEIGHT, James G. "The chemistry and technology of petroleum". 2^{da} Edición Consulting Editor Marcel Dekker. New York,1991.
11. PEREZ, María. "Coque Retardado de Petróleo Producido a Partir De Crudos y Residuos Venezolanos. Caracterización Y Tratamiento en Función de Posibles Usos". Universidad Simón Bolívar: Departamento de Procesos y Sistemas. Sarteneja, Octubre 1986.
12. ELLIS, P. y PAUL, C. "Delayed Coking Fundamentals". 3^{ra} Conferencia Internacional sobre Procesos de Refinación. Atlanta, 2000. [www:g/Carbon.com/ref/delayed.PDF](http://www.g/Carbon.com/ref/delayed.PDF).
13. BEJARANO, Luis. "Caracterización de Coques de Producidos en el Proceso de Coquificación Retardada". Instituto Venezolano de Tecnología de Puerto Cabello. Especialidad Metalurgia. Enero 2002.
14. LEOFANTI, J y Otros. "Surface Area and Pore Texture of Catalysts".1998
15. PERRY. "Manual del Ingeniero Químico". Editorial Mc Graw Hill. 1986
16. Requena, Alejandro. Comunicación vía e-mail.
17. SKOOG, D. y WEST, D. "Análisis Instrumental". Nueva Editorial Interamericana, S.A. México 1971.
18. LANTE, C. "Separación de Solubles e Insolubles en n-heptano. Método de ensayo". INTEVEP norma ATAE3-ME 5006,96. Los Teques, 1996.
19. ALLEN, D y PETRAKIS, L. "NMR for Liquid Fossil Fuels". Elsevier Science Publishers. Nueva York. 1987.

Apéndice A: Índice de Textura Óptica

En las siguientes tablas se especifica la distribución porcentual de las microestructuras encontradas en las muestras de coque producidos en las secciones de tope, medio y fondo del tambor de coquificación de Refinería y Planta Piloto.

MICROTEXTURAS	COQUES AMUAY 2001 PRODUCIDOS EN REFINERÍA		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico medio (Mm)	69.4%	46.1%	28.4%
Mosaico grueso (Mc)	17.6%	40.2%	51.7%
Supramosaicos (Ms)	2.7%	5.9%	1.5%
Pequeños dominios (SD)		7.8%	20.6%
Anisotropía fluida media (AFM)	2.3%		4.7%
Índice de Textura Óptica (OTI)	5.4	6.3	9.0

MICROTEXTURAS	COQUES AMUAY 2002 PRODUCIDOS EN REFINERÍA		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico medio (Mm)	6.3%	8.3%	5.5%
Mosaico grueso (Mc)	18.7%	37.7%	56.4%
Supramosaicos (Ms)	11.2%	6.9%	3.6%
Pequeños dominios (SD)	50.4%	44.1%	29.2%
Anisotropía fluida media (AFM)	9.6%	2.9%	5.3%
Anisotropía fluida gruesa (CFA)	3.7%		
Índice de Textura Óptica (OTI)	14.1	12.6	10.7

MICROTEXTURAS	COQUES CARDON 2001 PRODUCIDOS EN REFINERÍA		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico medio (Mm)	56.8%	46.5%	26.5%
Mosaico grueso (Mc)	25.4%	39.2%	51.1%
Supramosaicos (Ms)	1.8%	4.8%	5.0%
Pequeños dominios (SD)	13.7%	7.7%	13.5%
Anisotropía fluida media (AFM)	2.1%	1.7%	3.9%
Índice de Textura Óptica (OTI)	6.5	6.3	7.8

MICROTEXTURAS	COQUES CARDON 2002 PRODUCIDOS EN REFINERÍA		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico medio (Mm)	22.0%	14.4%	12.7%
Mosaico grueso (Mc)	52.1%	57.9 %	57.4 %
Supramosaicos (Ms)	5.7 %	6.9 %	9.3 %
Pequeños dominios (SD)	20.2 %	18.8%	20.7 %
Anisotropía fluida gruesa (CFA)		2.0%	
Índice de Textura Óptica (OTI)	6.5	6.3	7.8

MICROTEXTURAS	COQUES PETROZUATA PRODUCIDOS EN REFINERÍA		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico grueso (Mc)	84.3%	79.3 %	61.8 %
Supramosaicos (Ms)	4.3 %	10.7 %	23.8 %
Pequeños dominios (SD)	11.4 %	9.9 %	14.4 %
Índice de Textura Óptica (OTI)	8.6	8.6	9.6

PROPIEDADES	COQUES SINCOR		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mesofase	6.3 %	7.2%	26.6%
Mosaico medio (Mm)	14.3 %	29.4%	9.5%
Mosaico grueso (Mc)	85.7%	70.6 %	90.5 %
Indice de Textura Óptica (OTI)	6.0	5.4	4.9

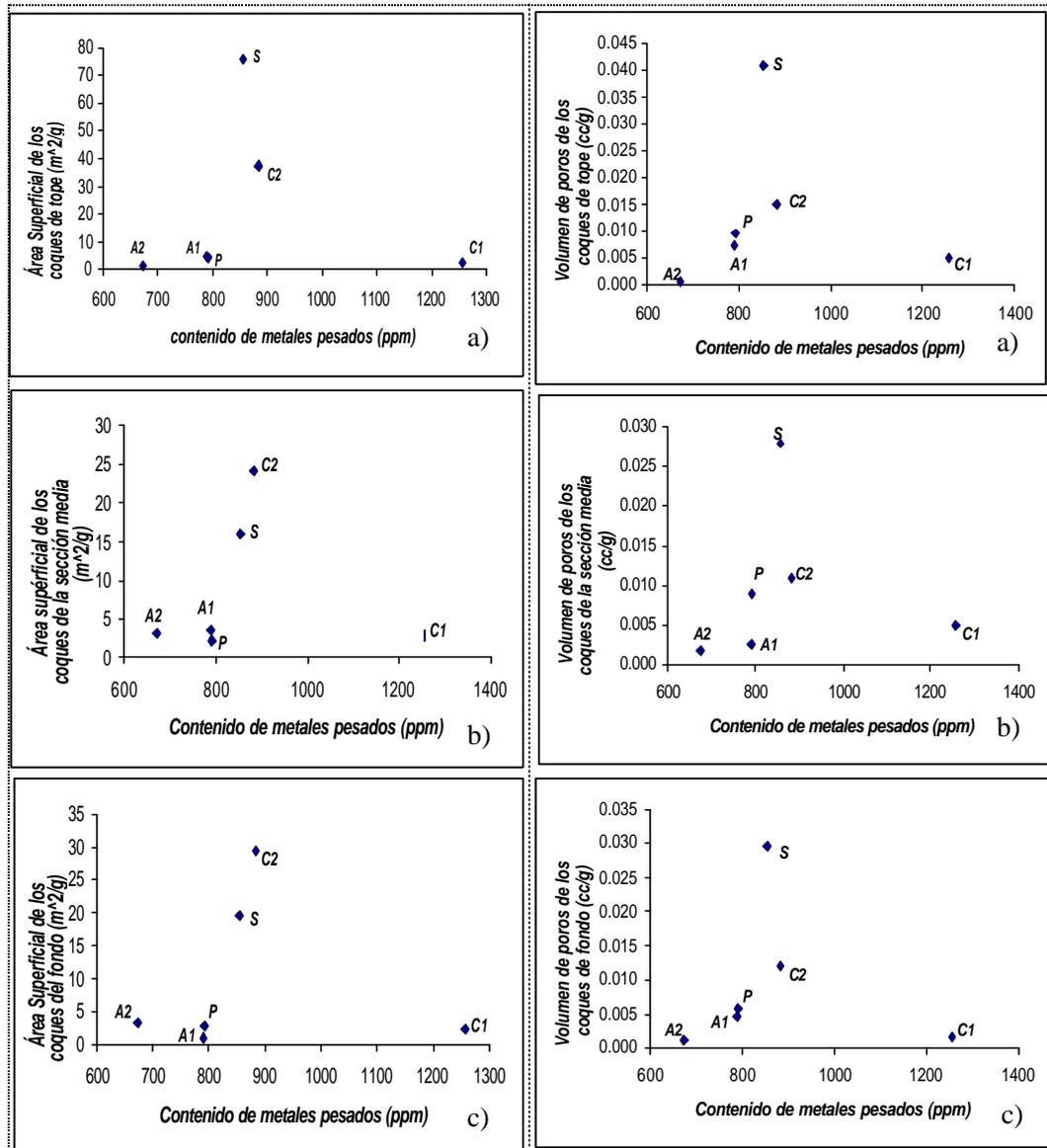
MICROTEXTURAS	COQUES AMUAY 2001 PRODUCIDOS EN PLANTA PILOTO		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico fino (Mf)		1.8%	3%
Mosaico medio (Mm)	3.1%	6%	60.1%
Mosaico grueso (Mc)	41.7%	32.8%	26.1 %
Supramosaicos (Ms)	0.6 %	1.8 %	1.1 %
Pequeños dominios (SD)	0.9 %		
Anisotropía fluida media (AFM)	21.2%	3.2%	1.8%
Indice de Textura Óptica (OTI)	11.3	8.4	5.5

MICROTEXTURAS	COQUES CARDON 2001 PRODUCIDOS EN PLANTA PILOTO		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico fino (Mf)		2.8%	12%
Mosaico medio (Mm)	7.7%	29%	58%
Mosaico grueso (Mc)	76.8%	47 %	24.1%
Supramosaicos (Ms)	4.5 %	5.5 %	1.1 %
Pequeños dominios (SD)	8 %	12.9%	4.9%
Anisotropía fluida media (AFM)	2.9%	2.8%	
Indice de Textura Óptica (OTI)	7.9	7.5	4.9

MICROTEXTURAS	COQUES PETROZUATA PRODUCIDOS EN PLANTA PILOTO		
	TOPE	MEDIO	FONDO
Mosaico medio (Mm)	59.5 %	52.6 %	79.1 %
Mosaico grueso (Mc)	7.3 %	1.8 %	17.3 %
Supramosaicos (Ms)		2.8 %	2 %
Pequeños dominios (SD)	27.6 %	31.3 %	
Anisotropía fluida media (AFM)	5.5 %	2.5 %	1.6 %
Índice de Textura Óptica (OTI)	8.2	9	3.9

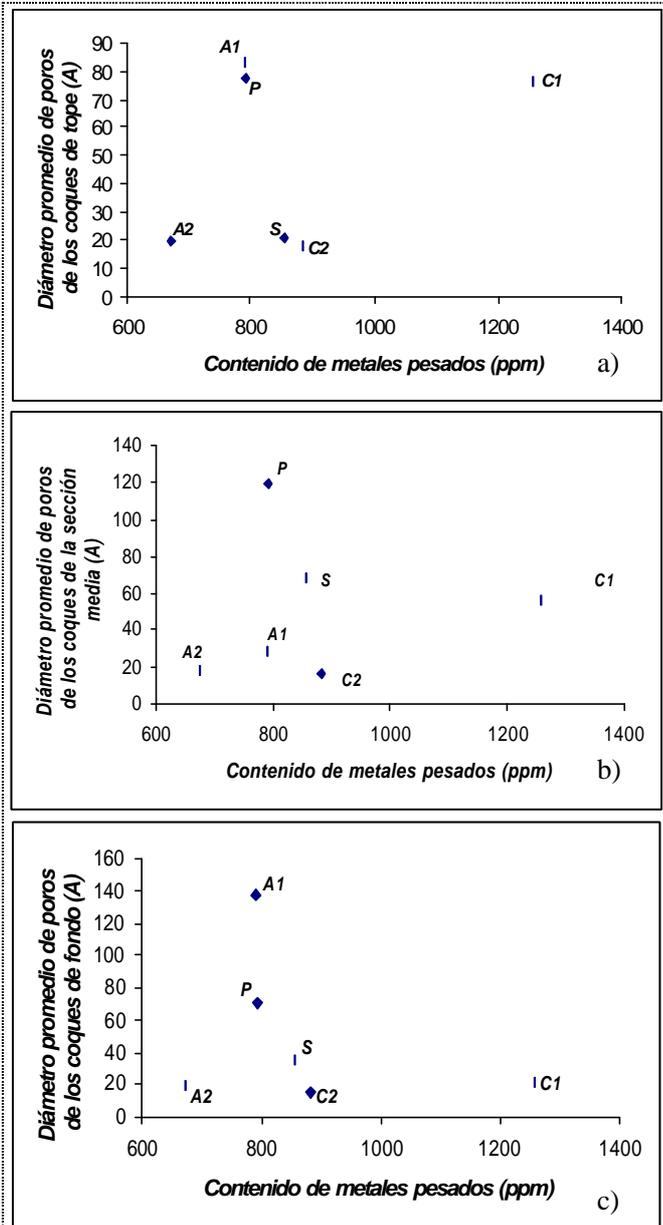
Apéndice B: Metales Pesados & Propiedades de los Coques

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el contenido total de metales pesados (Vanadio y Níquel) con el área superficial, volumen y diámetro de poros de los coques producidos en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación de refinería.



Área superficial de los coques de a) Tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del contenido total de metales pesados.

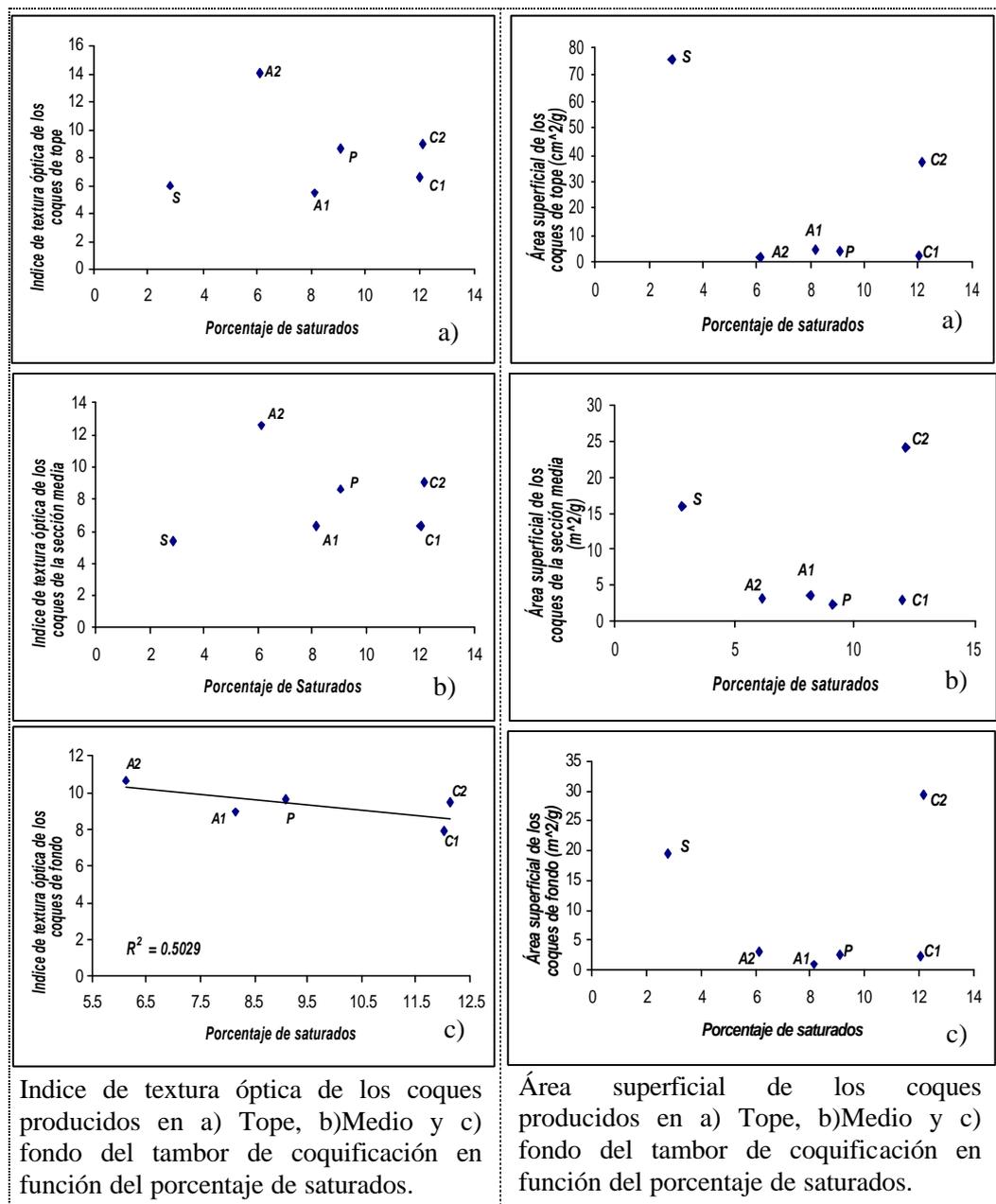
Volumen de poros de los coques de a) Tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del contenido total de metales pesados.



Diámetro promedio de poros de los coques a) de tope, b) medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de el contenido de metales pesados.

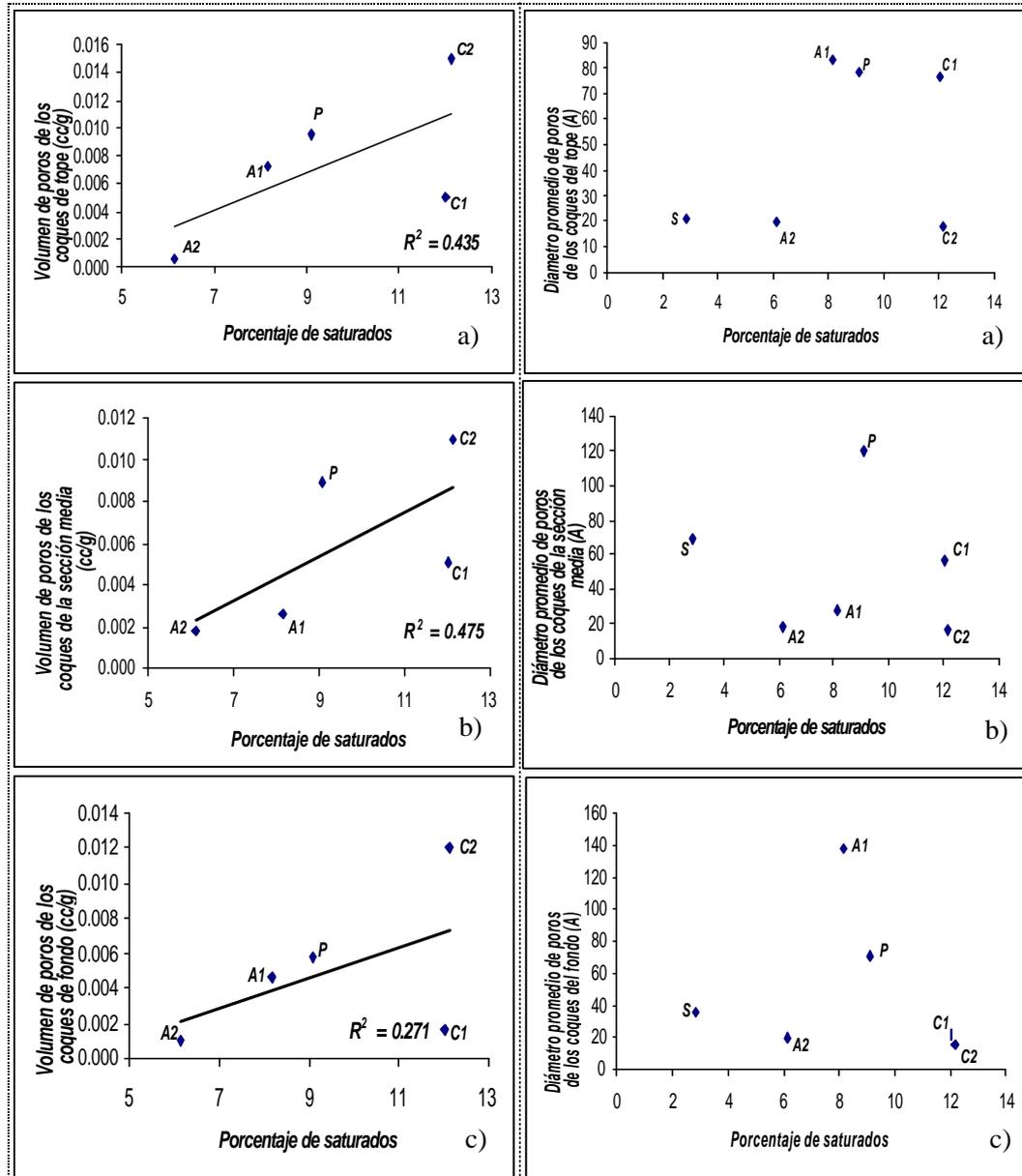
Apéndice C: SARA & Propiedades de los Coques

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el porcentaje de saturados, aromáticos, asfaltenos, fracción liviana y pesada; y la relación Resinas/Asfaltenos con el índice de textura óptica, área superficial, volumen y diámetro de poros de los coques producidos en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación de refinería.



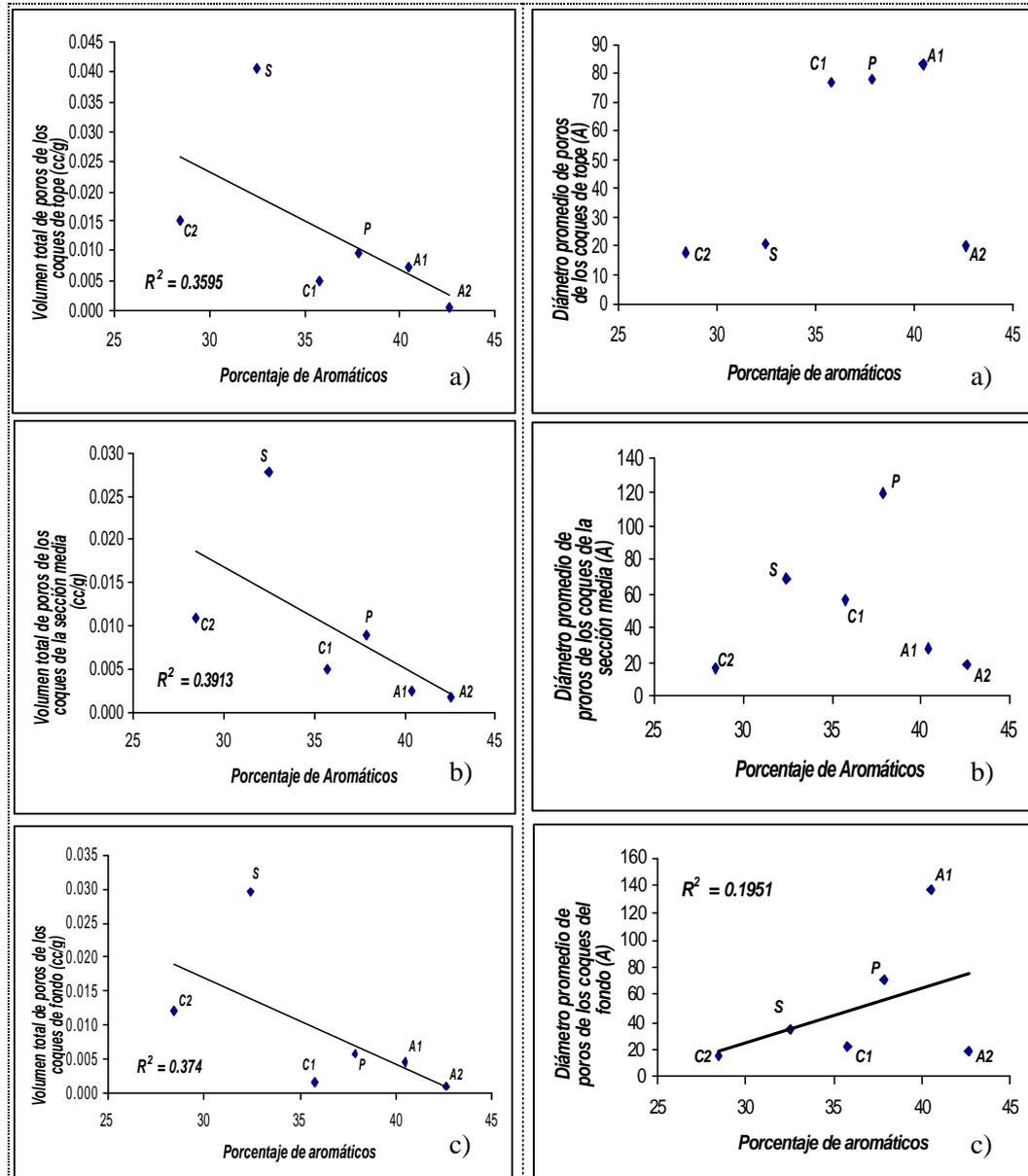
Índice de textura óptica de los coques producidos en a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de saturados.

Área superficial de los coques producidos en a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de saturados.



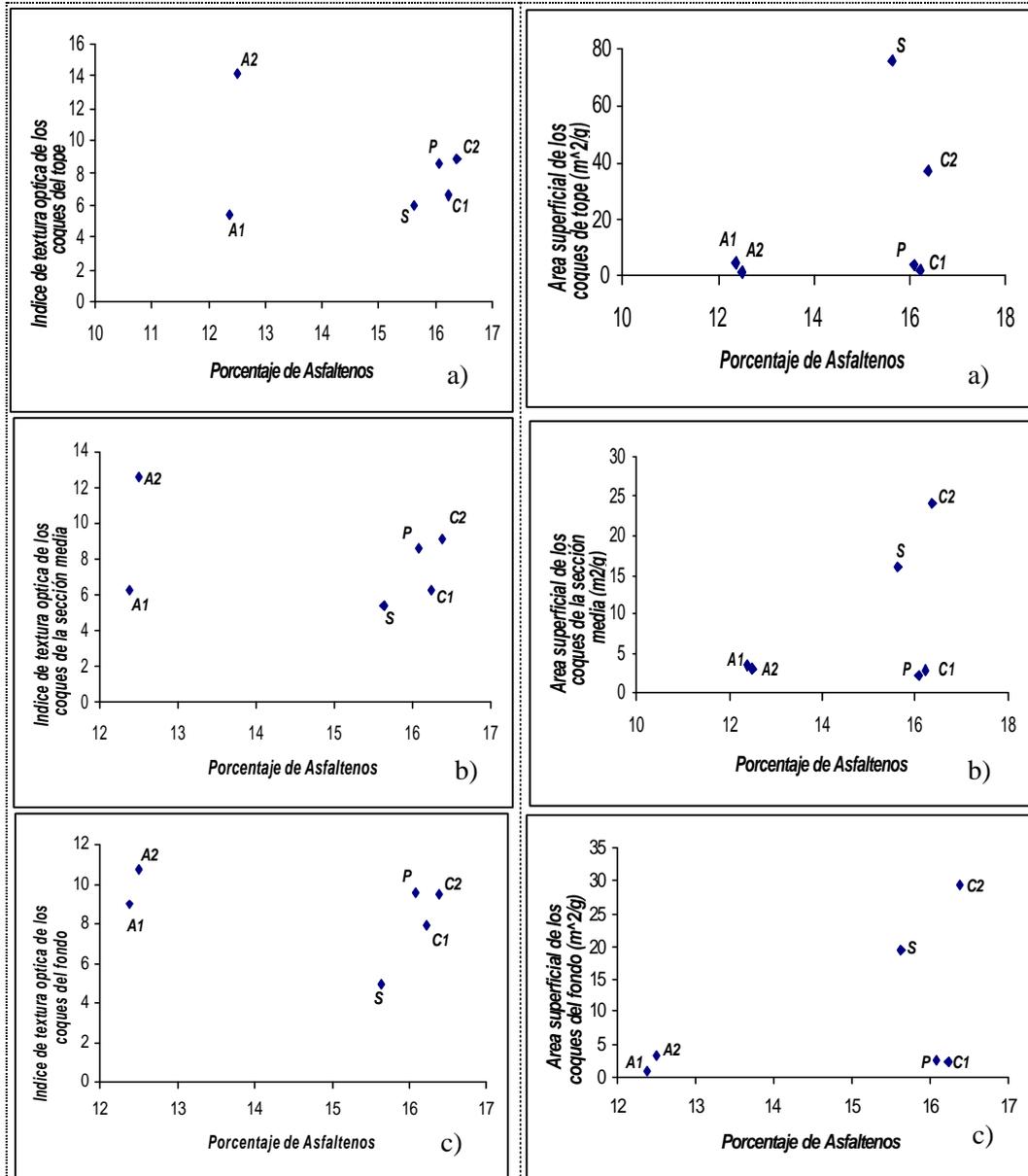
Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de saturados de la carga.

Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de saturados de la carga.



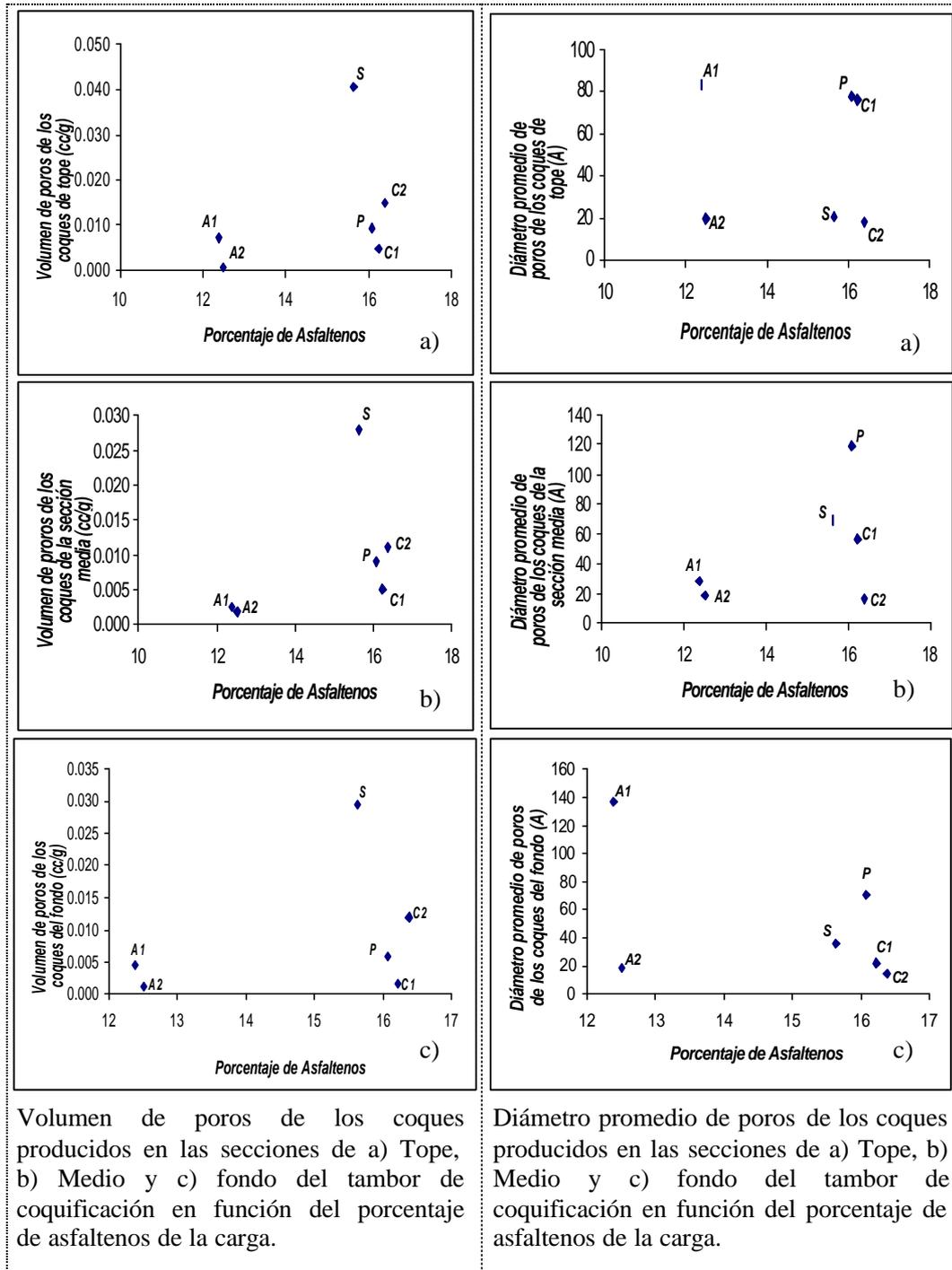
Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de aromáticos de la carga.

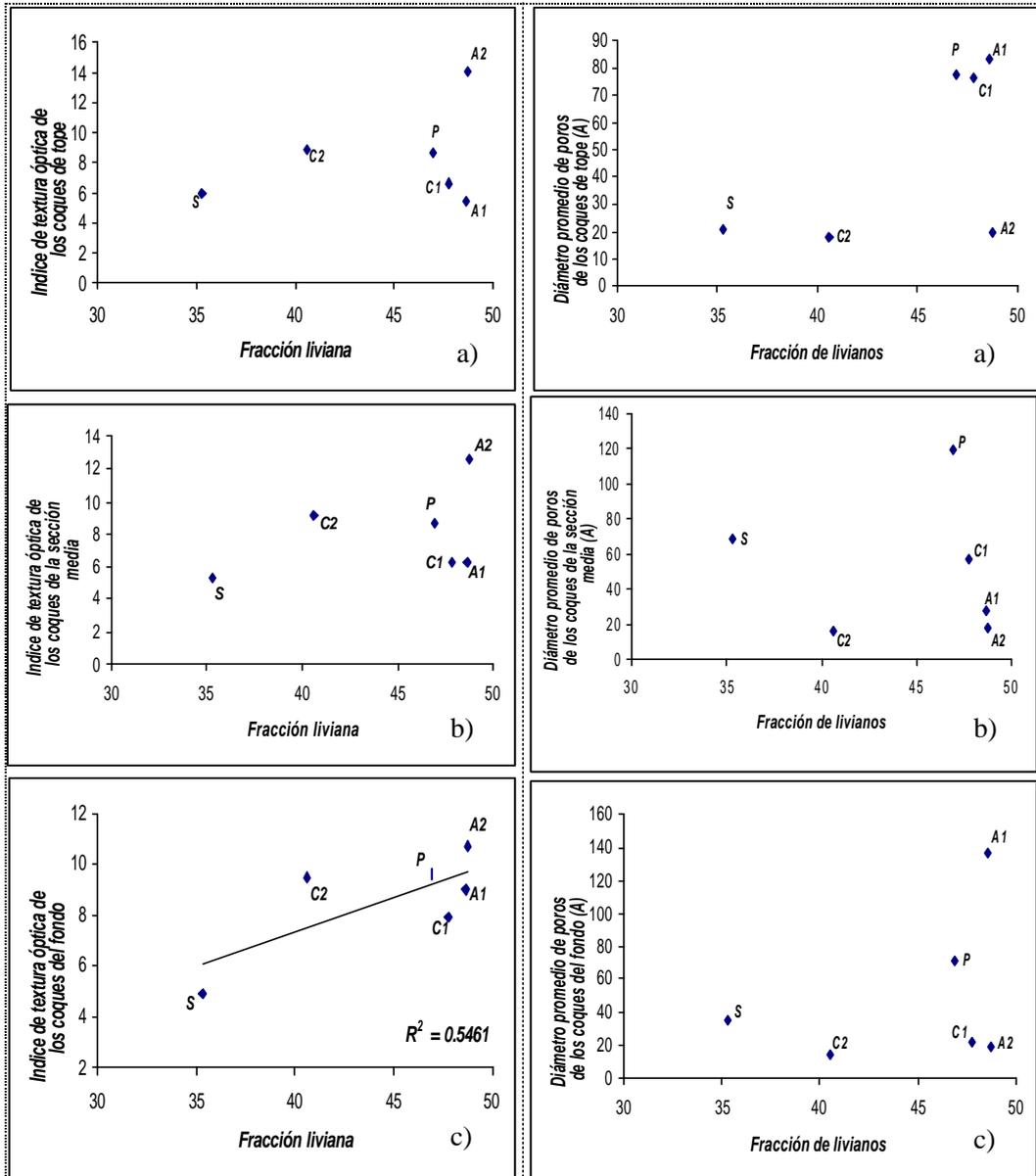
Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de aromáticos de la carga.



Indice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de asfaltenos de la carga.

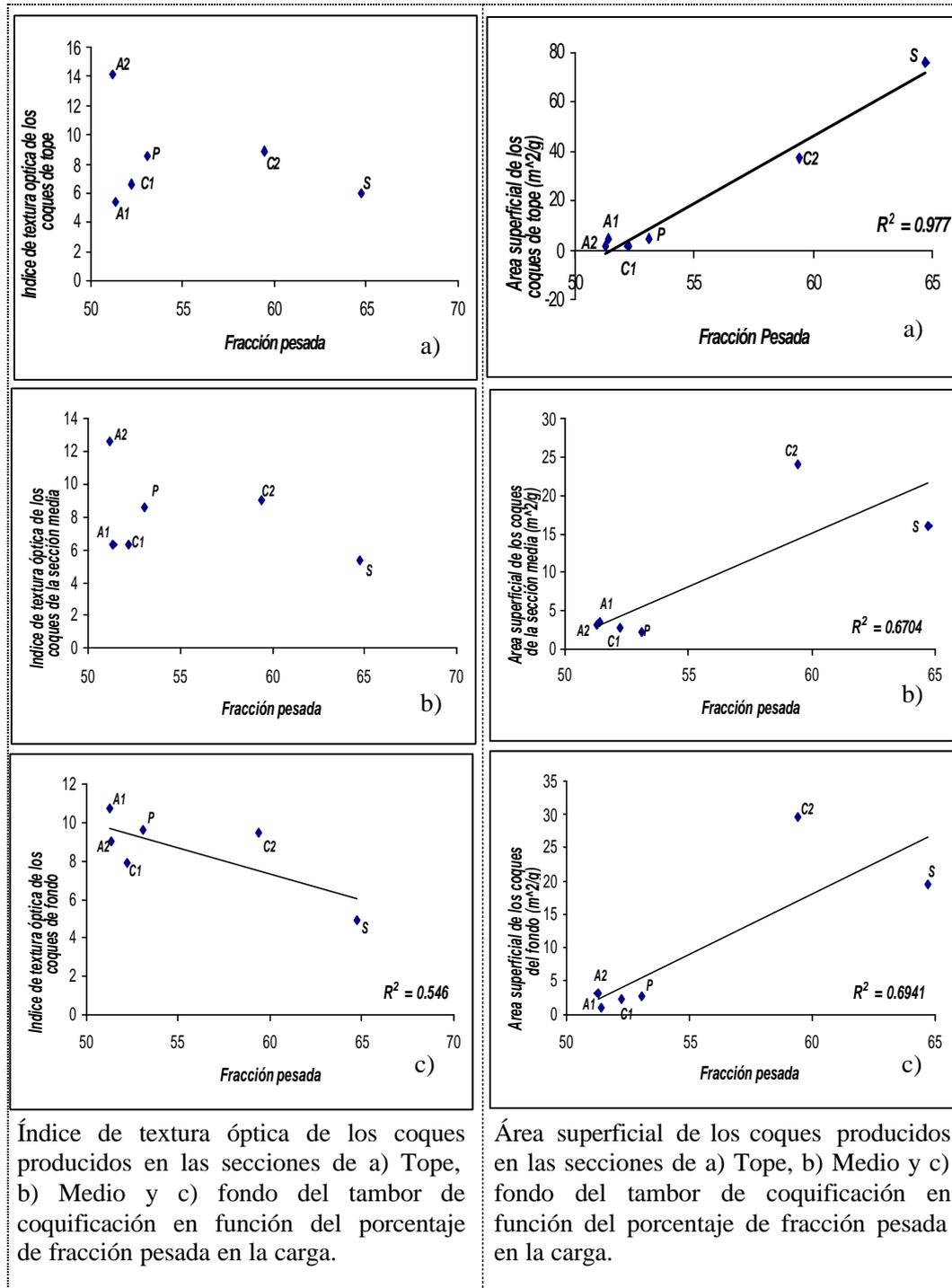
Area superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de asfaltenos de la carga.





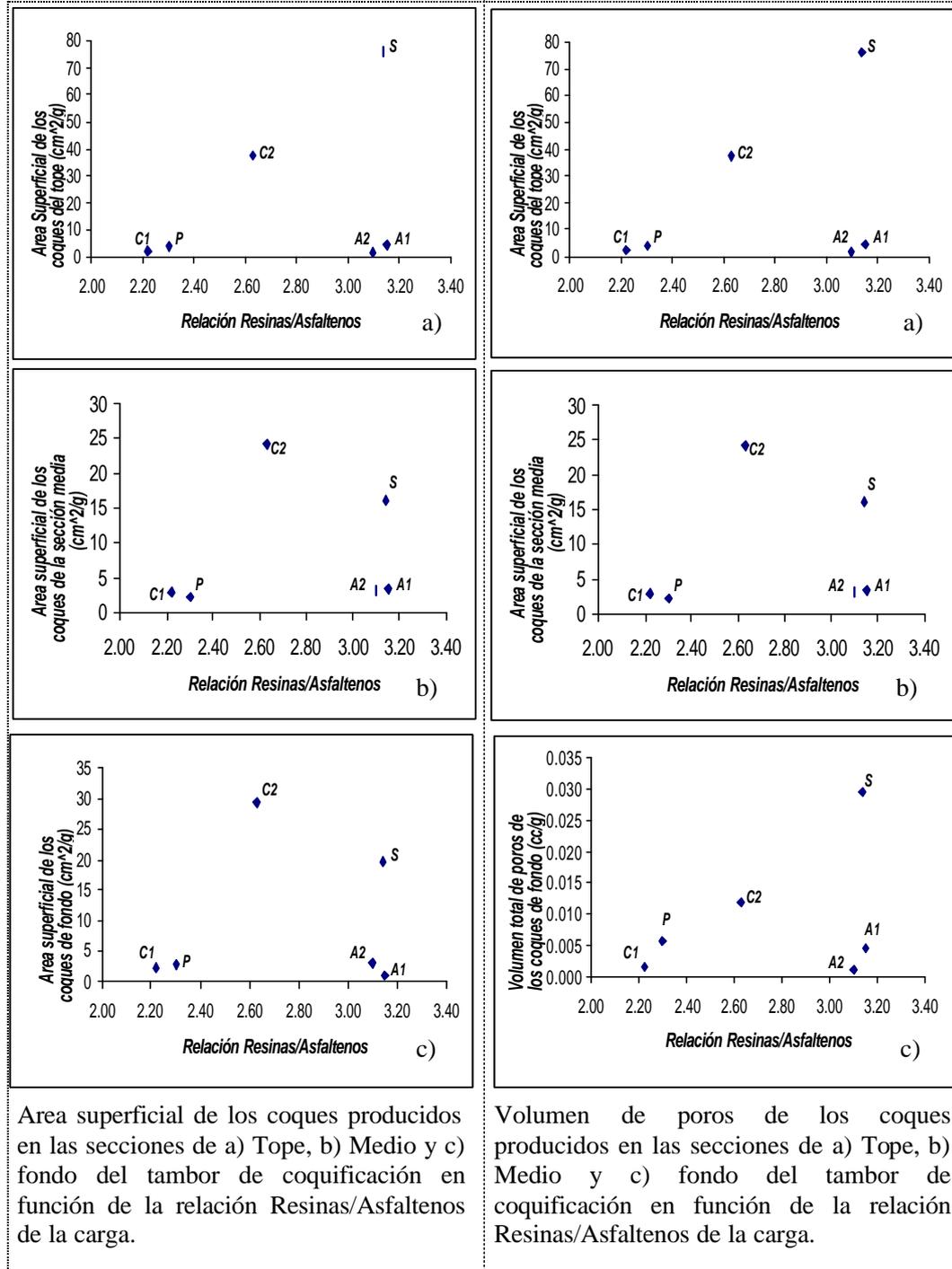
Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de fracción liviana de la carga.

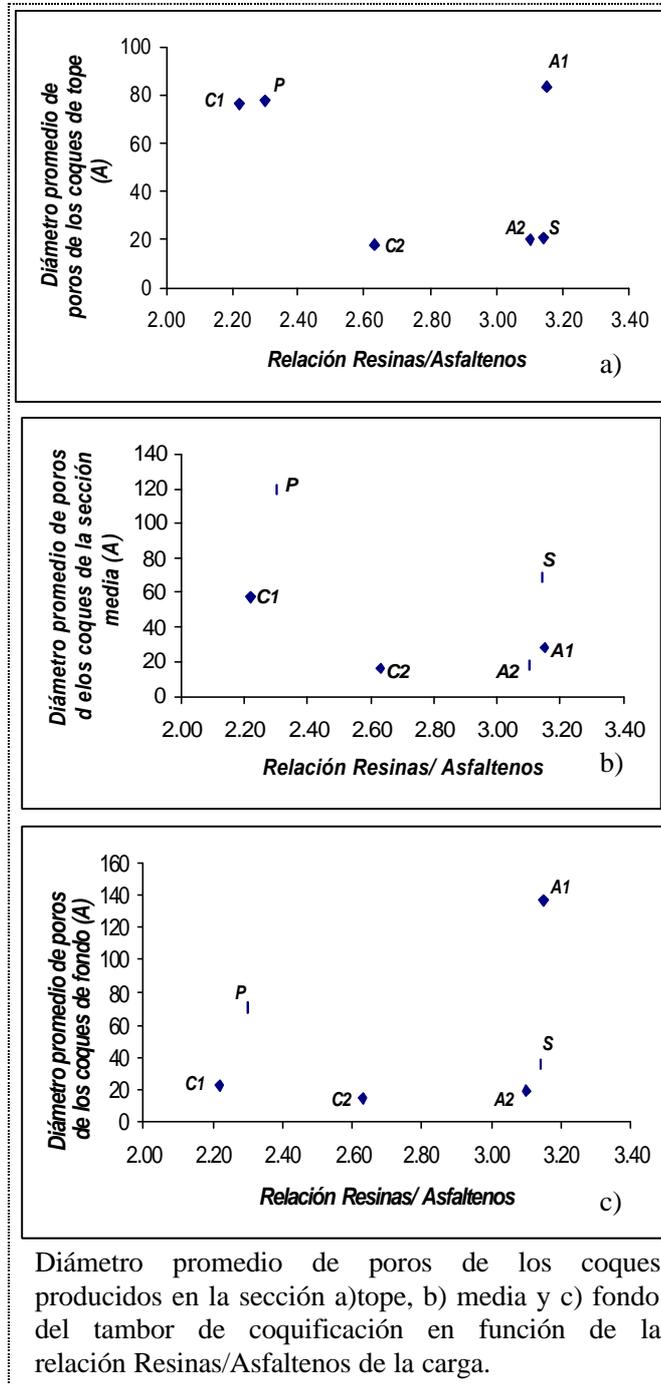
Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de fracción de la carga.



Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de fracción pesada en la carga.

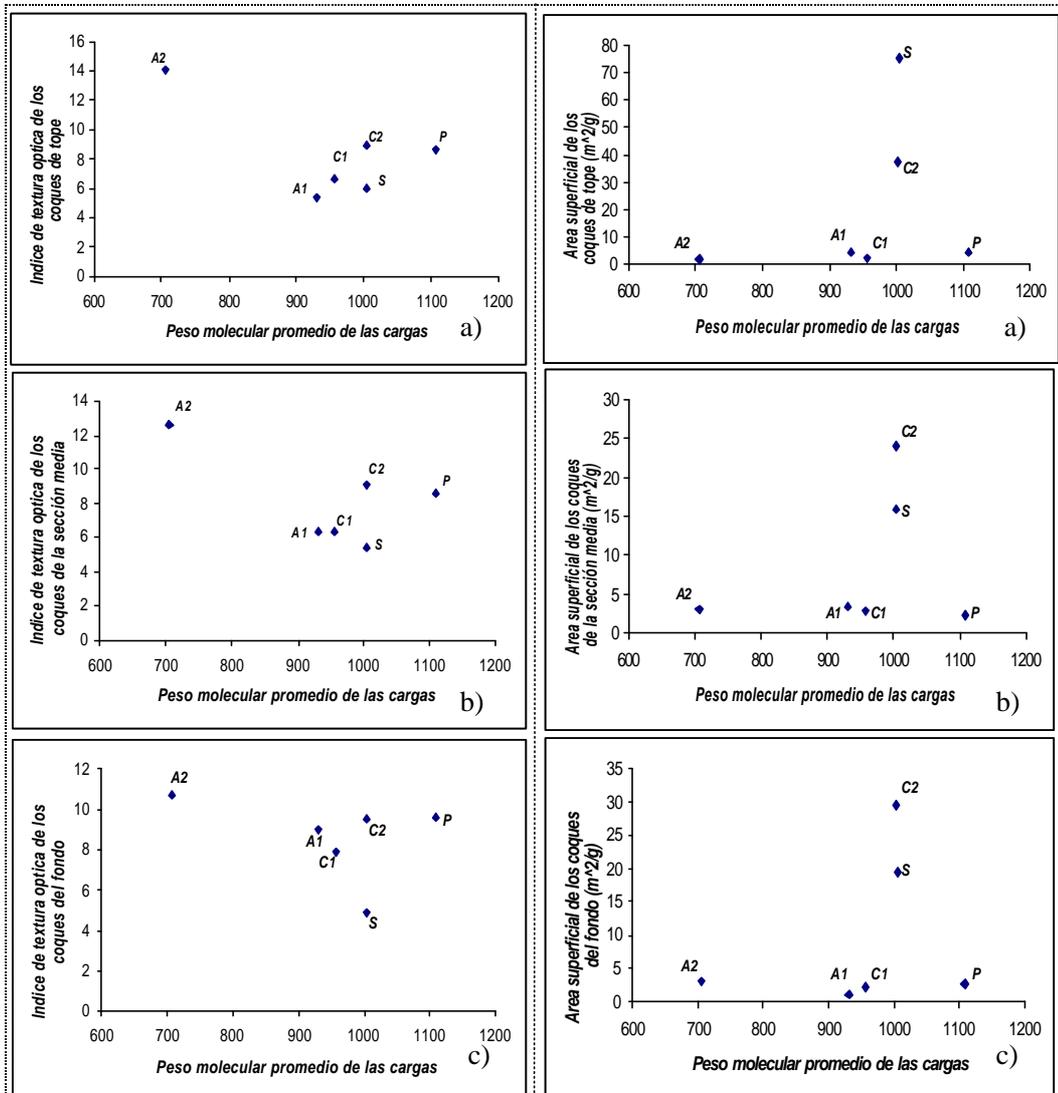
Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del porcentaje de fracción pesada en la carga.





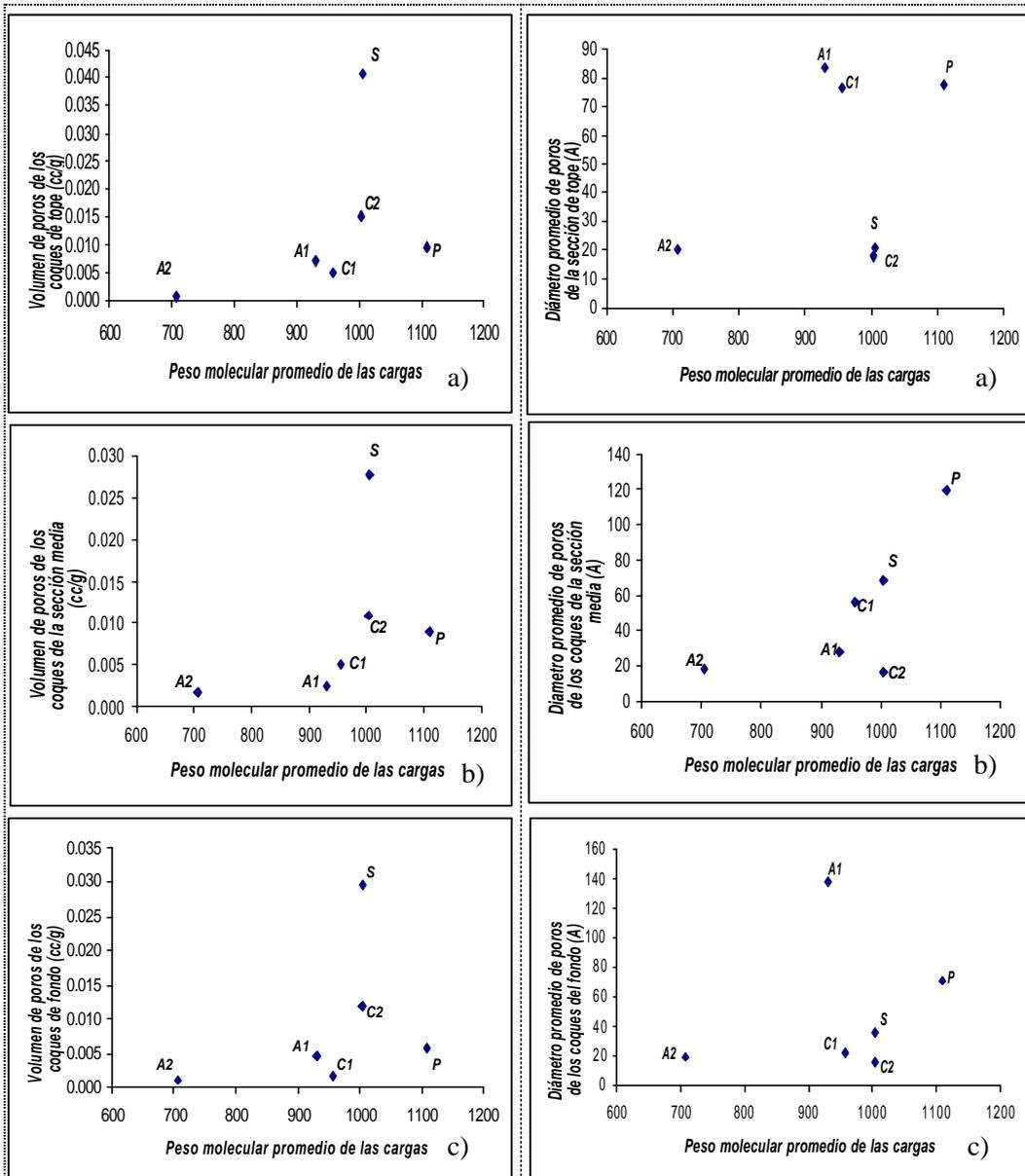
Apéndice D: PMP & Propiedades de los Coques

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el peso molecular promedio de la carga y el de sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos con el índice de textura óptica, área superficial, volumen y diámetro de poros de los coques producidos en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación de refinería.



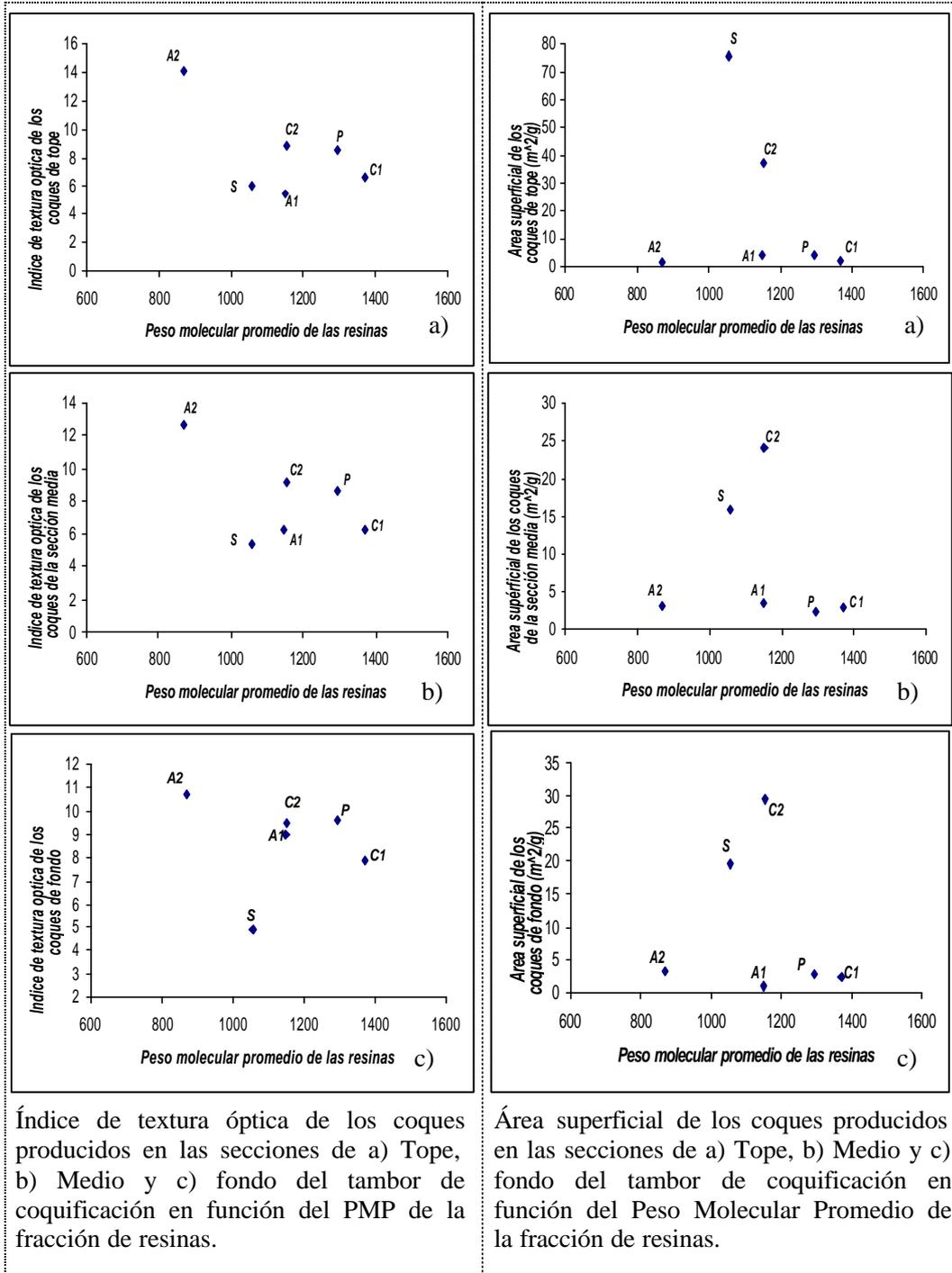
Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la carga.

Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la carga.



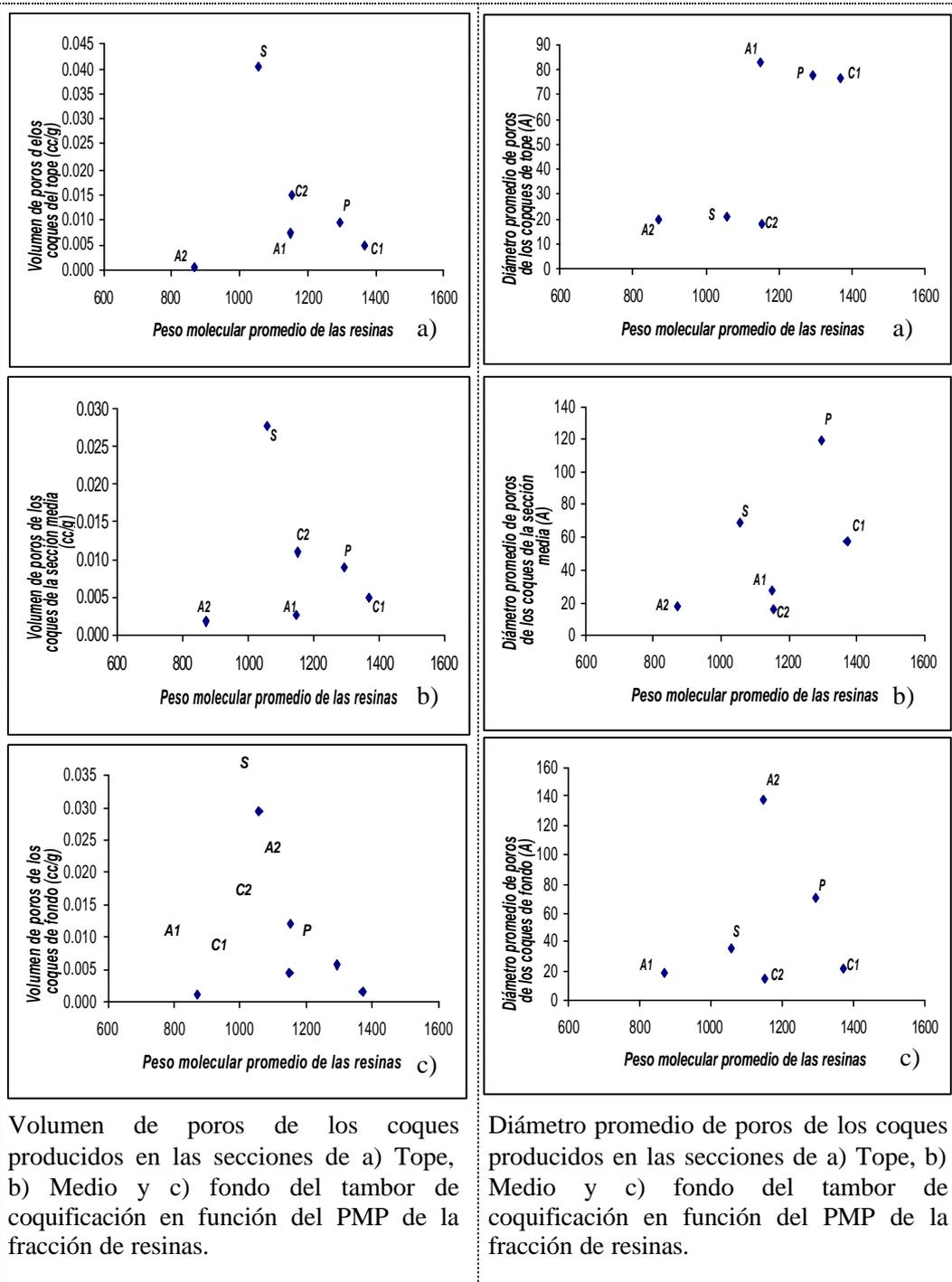
Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la carga.

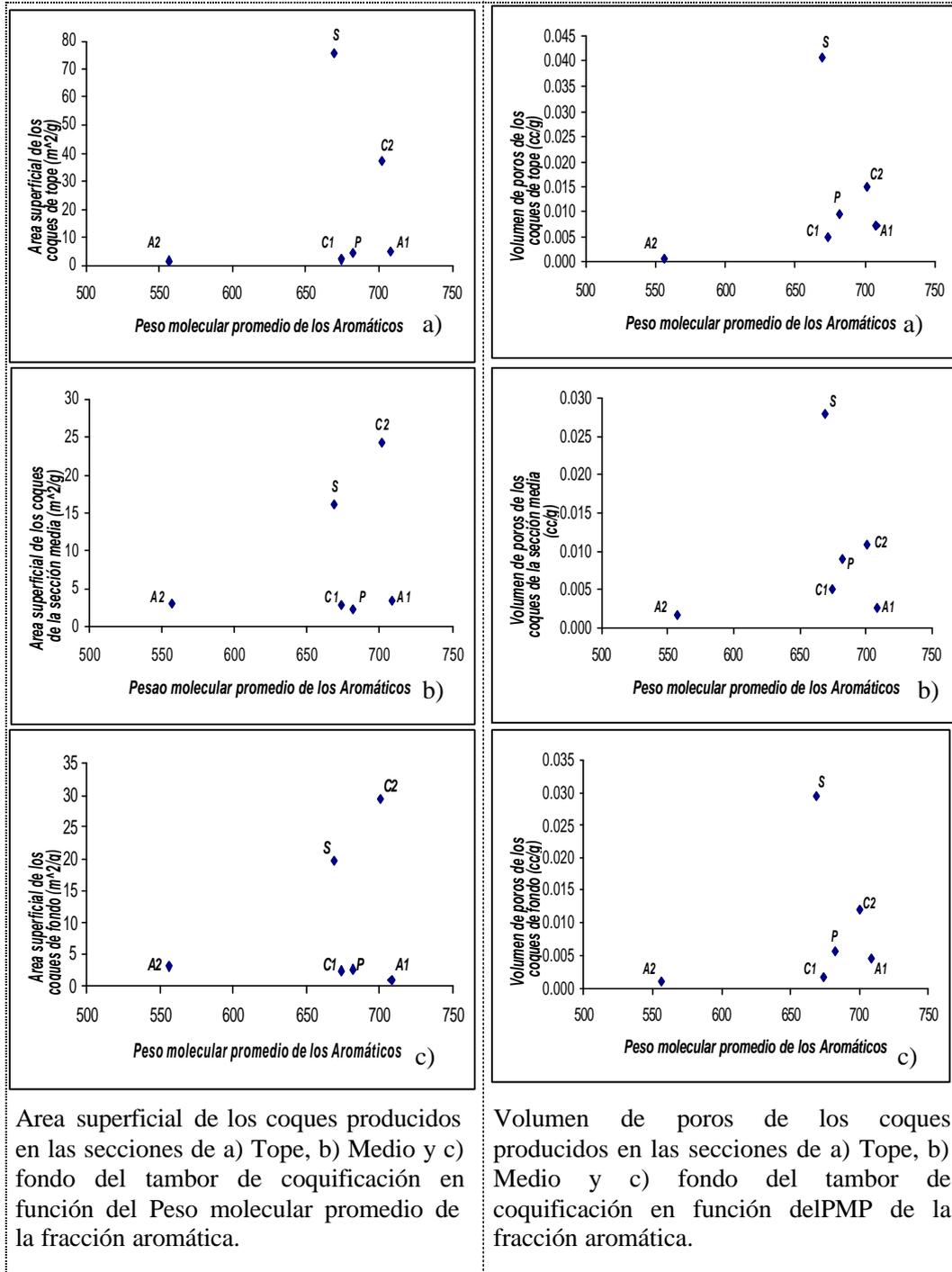
Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la carga.

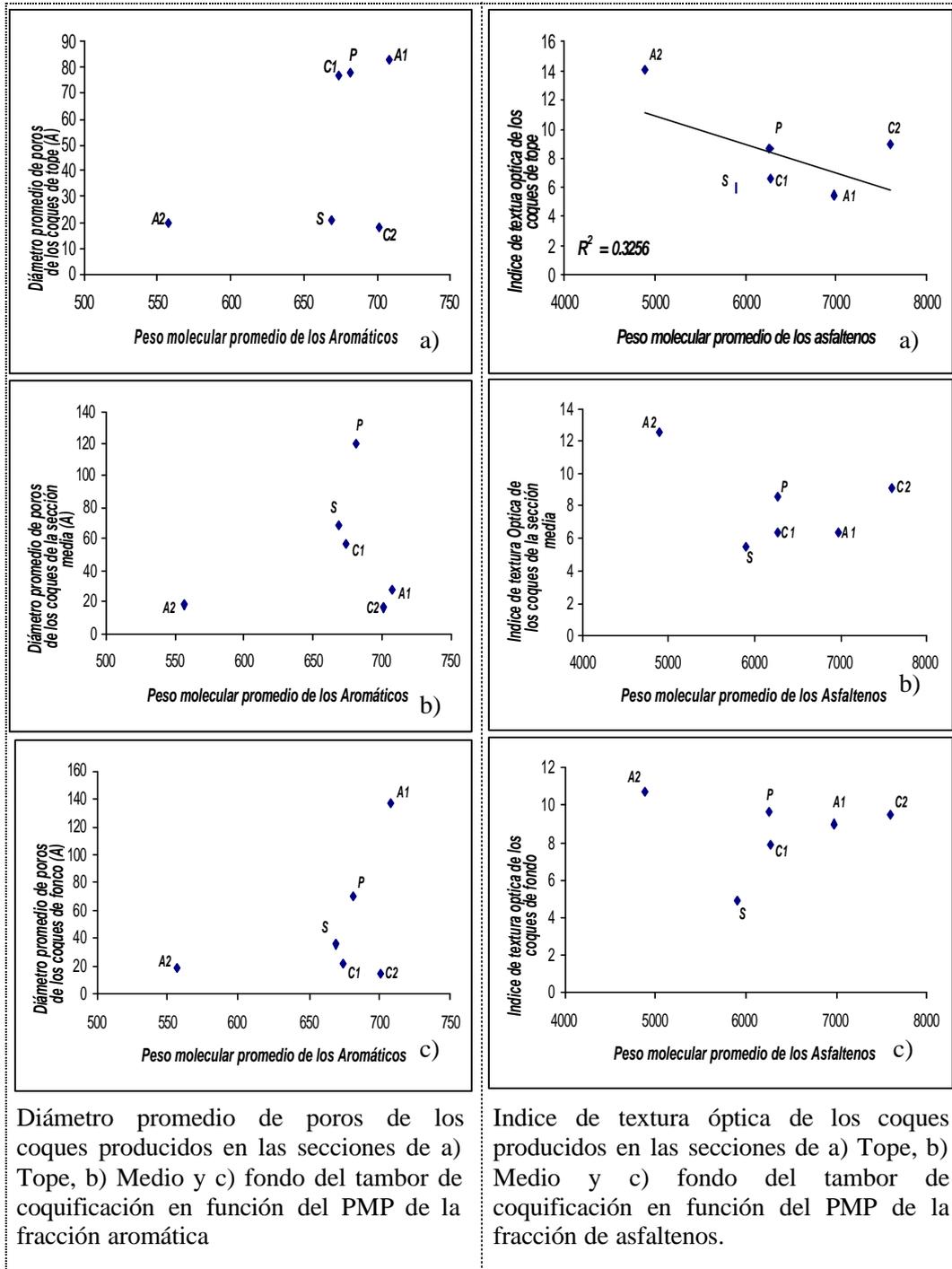


Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la fracción de resinas.

Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del Peso Molecular Promedio de la fracción de resinas.

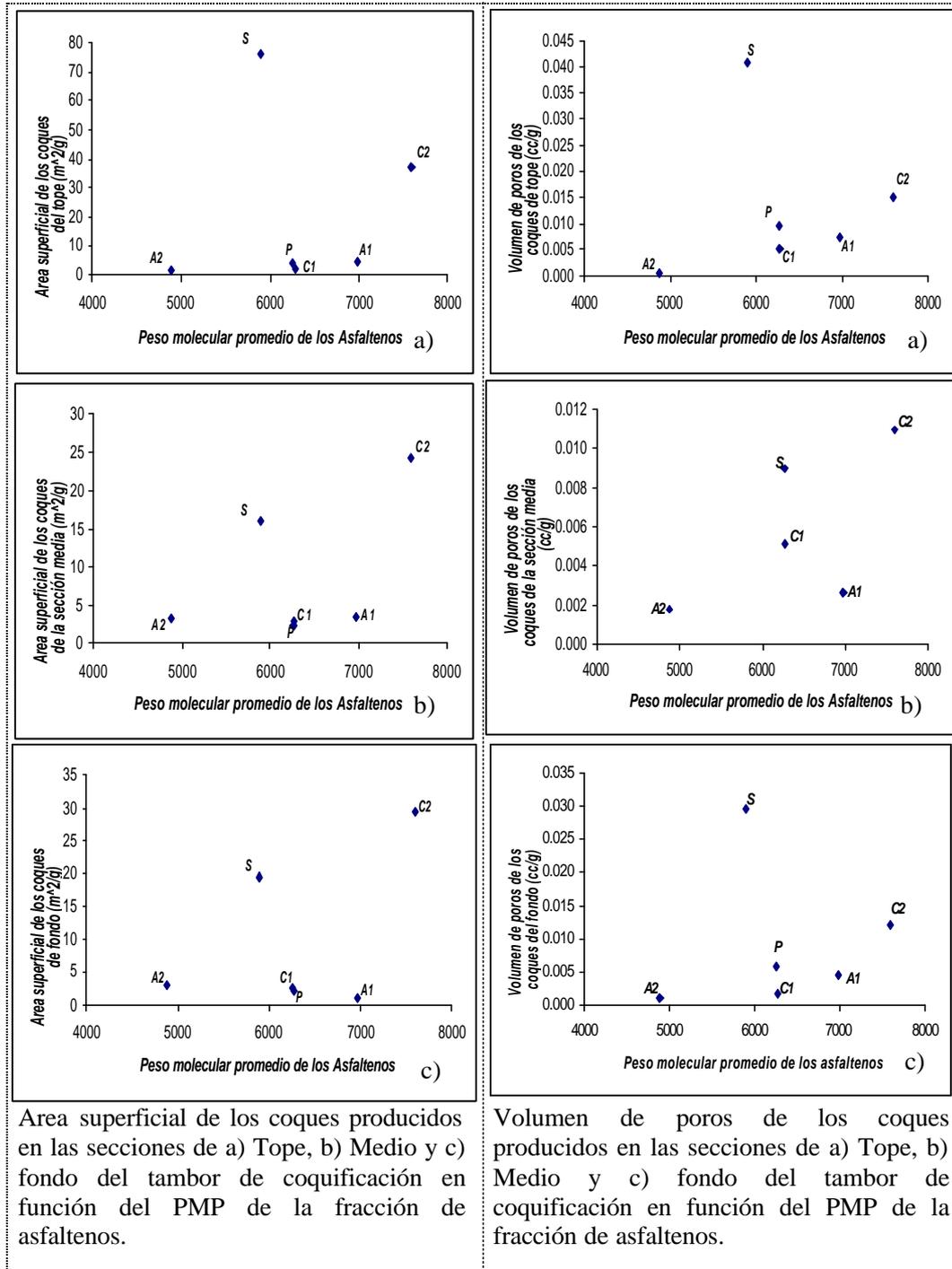


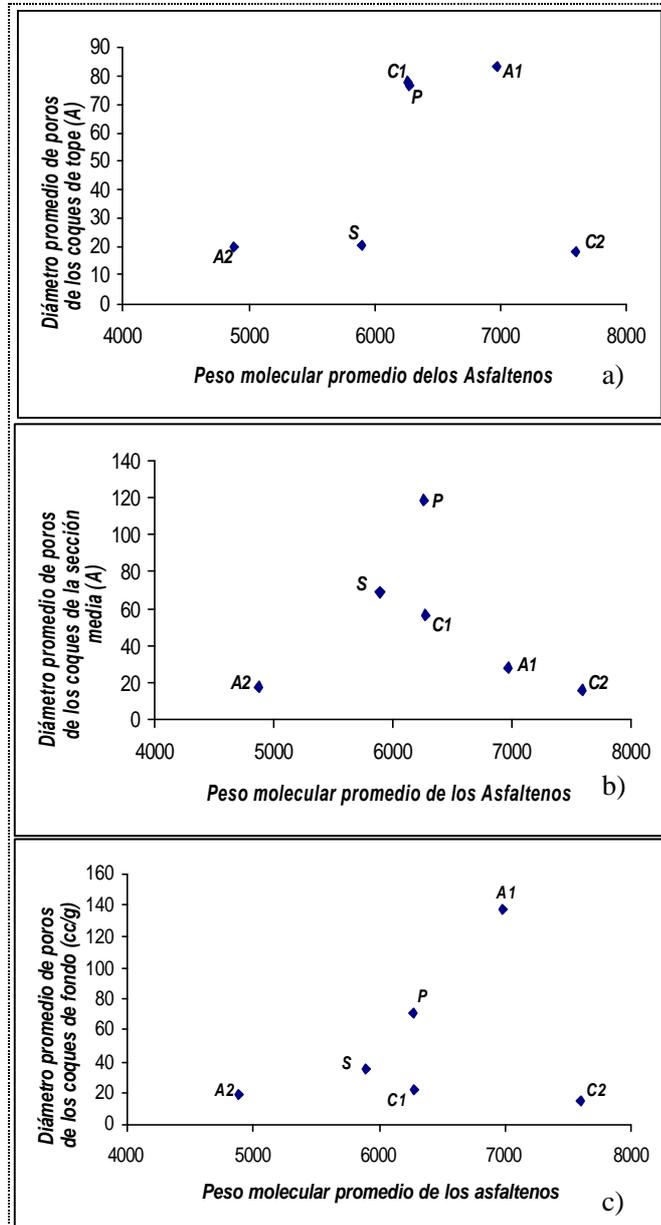




Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la fracción aromática

Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la fracción de asfaltenos.

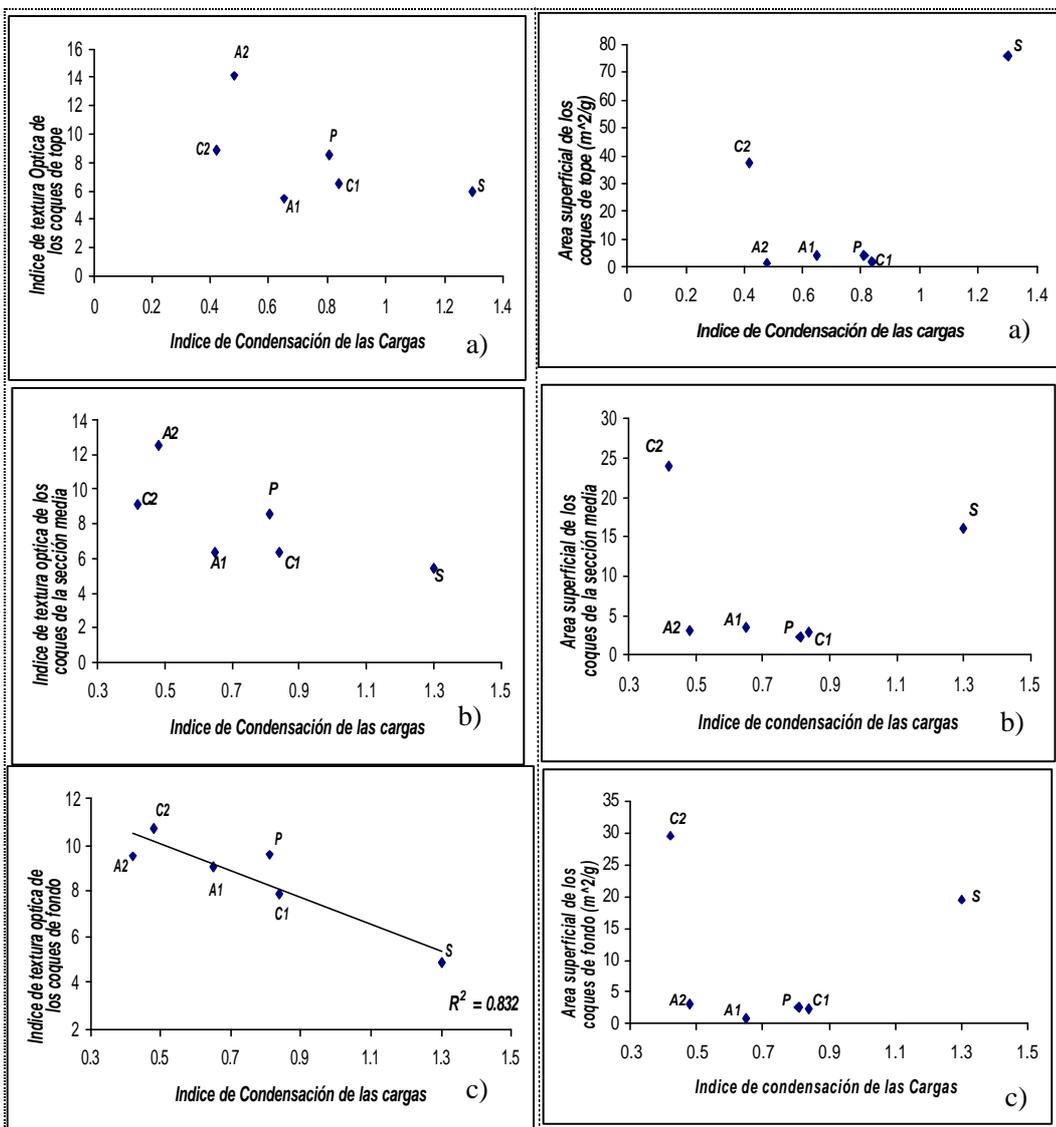




Diámetro promedio de poros de los coques producidos en la sección a) tope, b) media y c) fondo del tambor de coquificación en función del PMP de la fracción de asfaltenos.

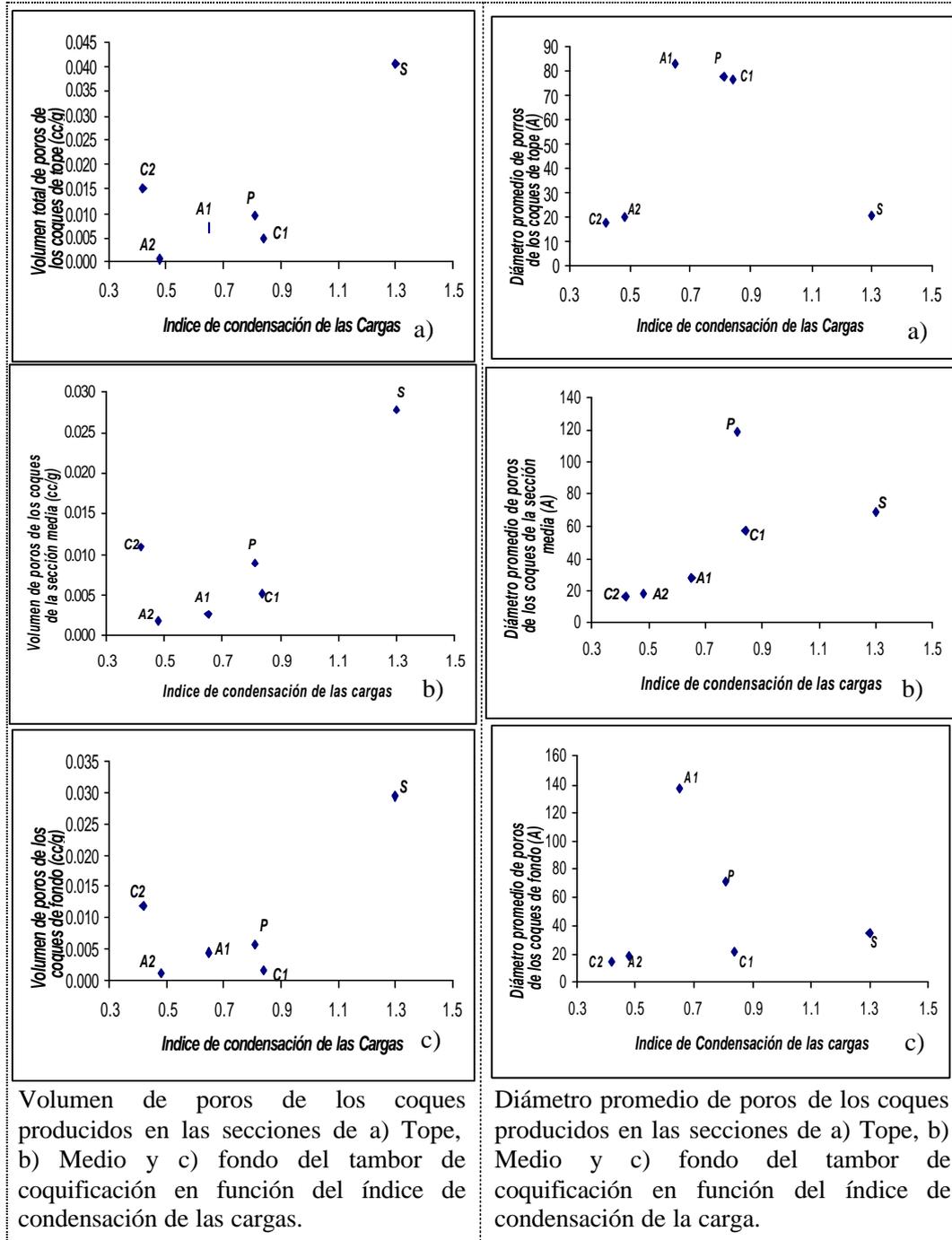
Apéndice E: IC y fa & Propiedades de los Coques

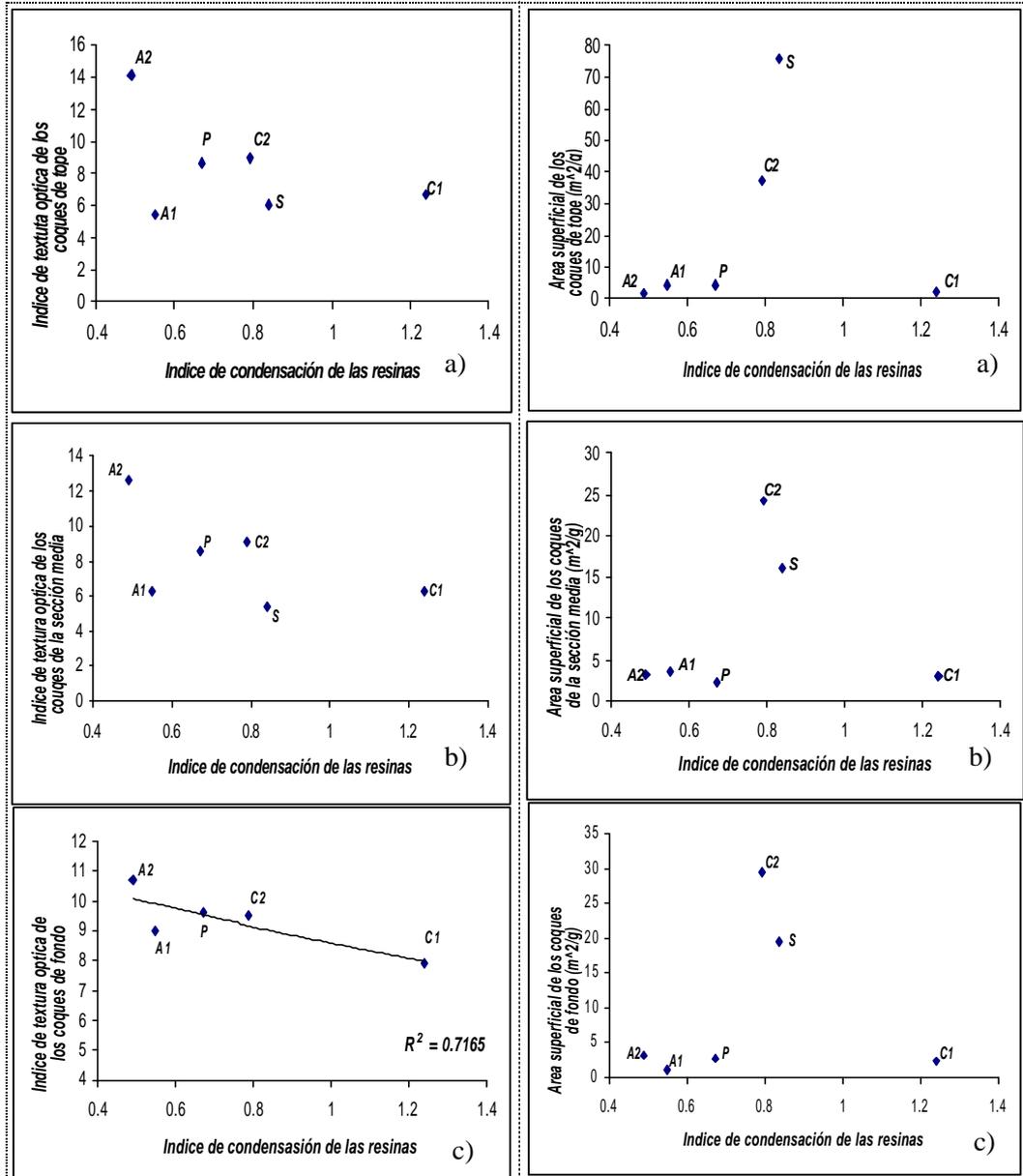
Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el Índice de Condensación y el factor de aromaticidad de la carga y sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos con el índice de textura óptica, área superficial, volumen y diámetro de poros de los coques producidos en el tope, medio y fondo del tambor de coquificación de refinería.



Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del Índice de condensación de las cargas.

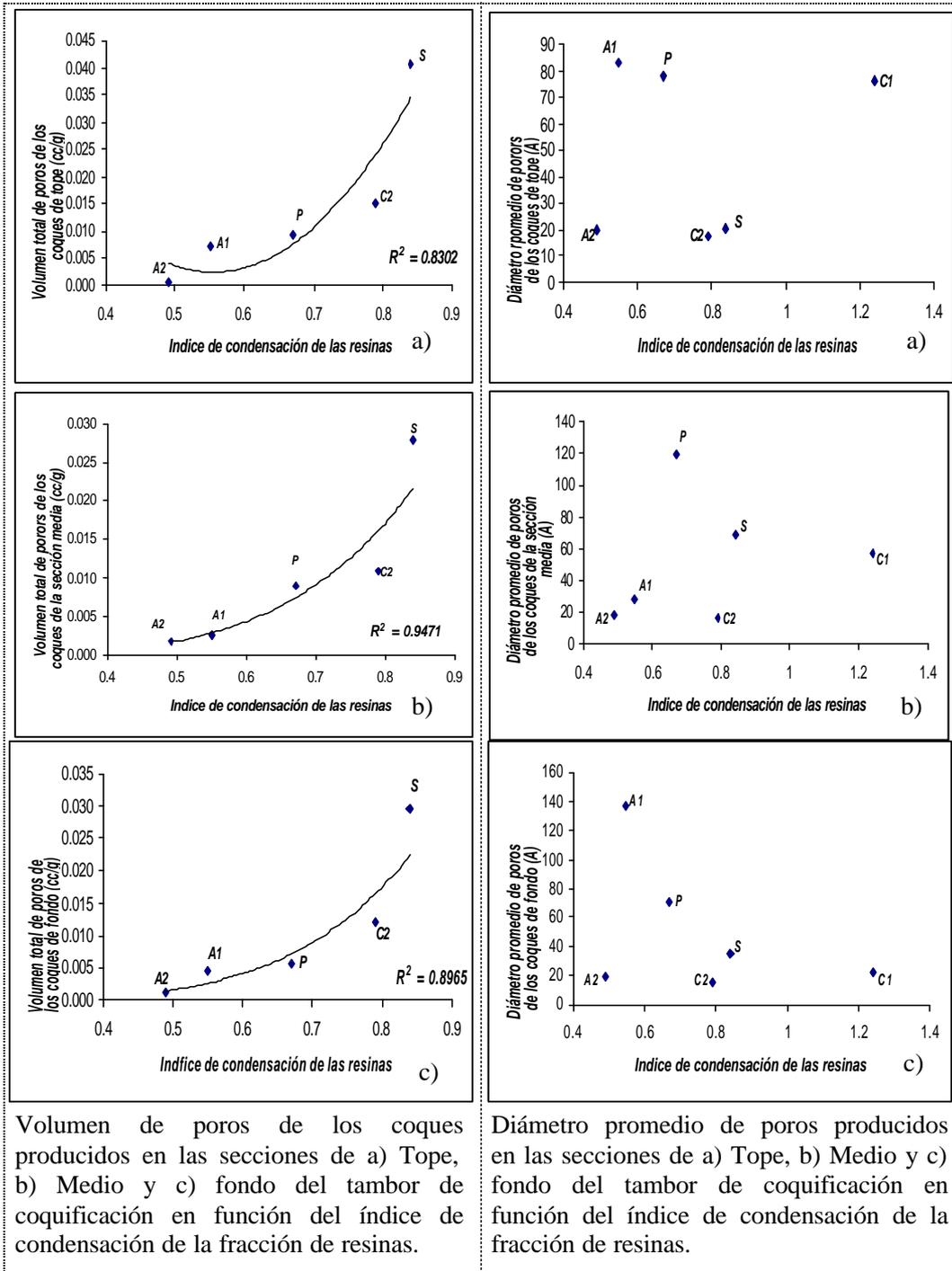
Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de las cargas.





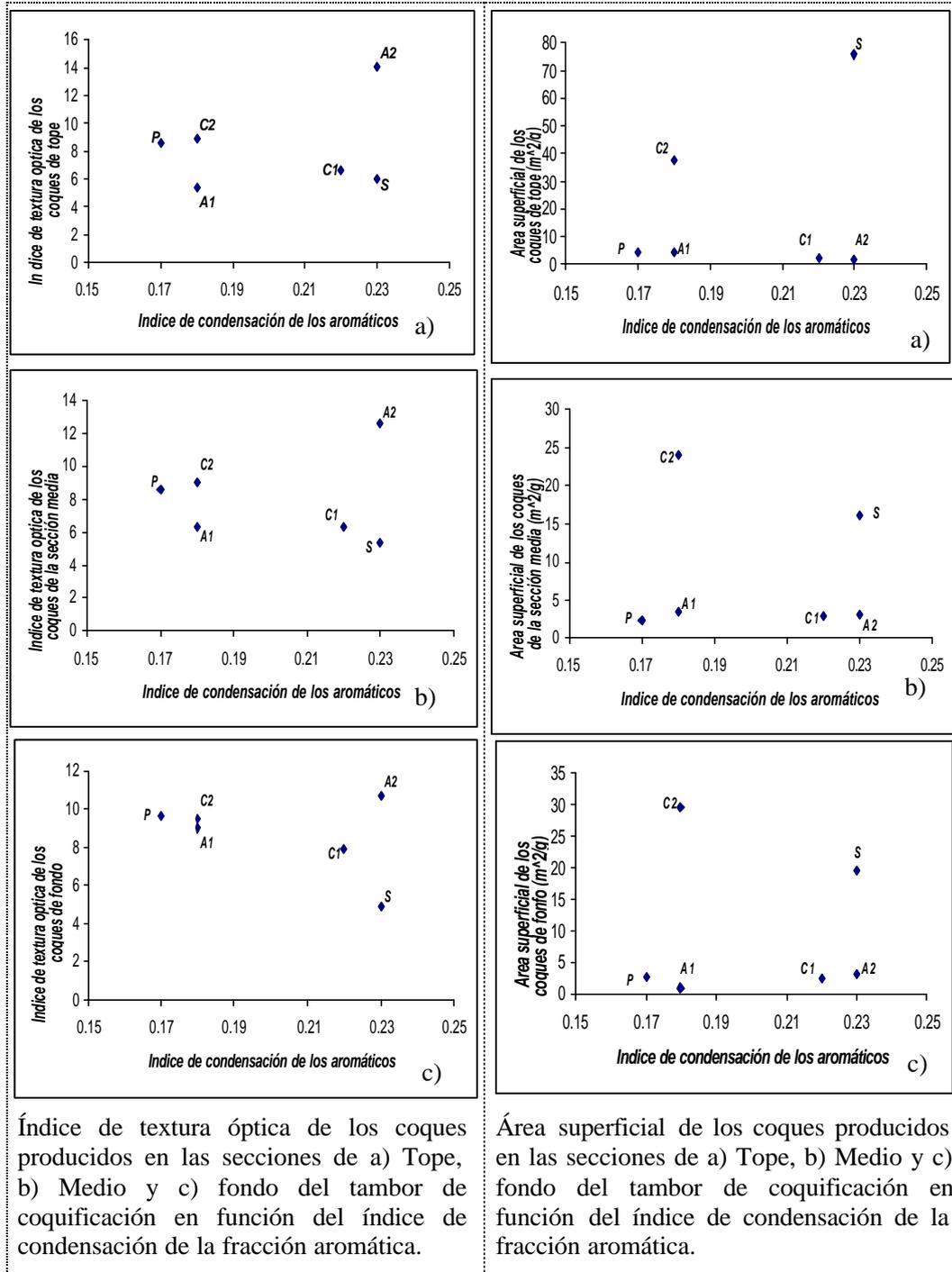
Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de resinas.

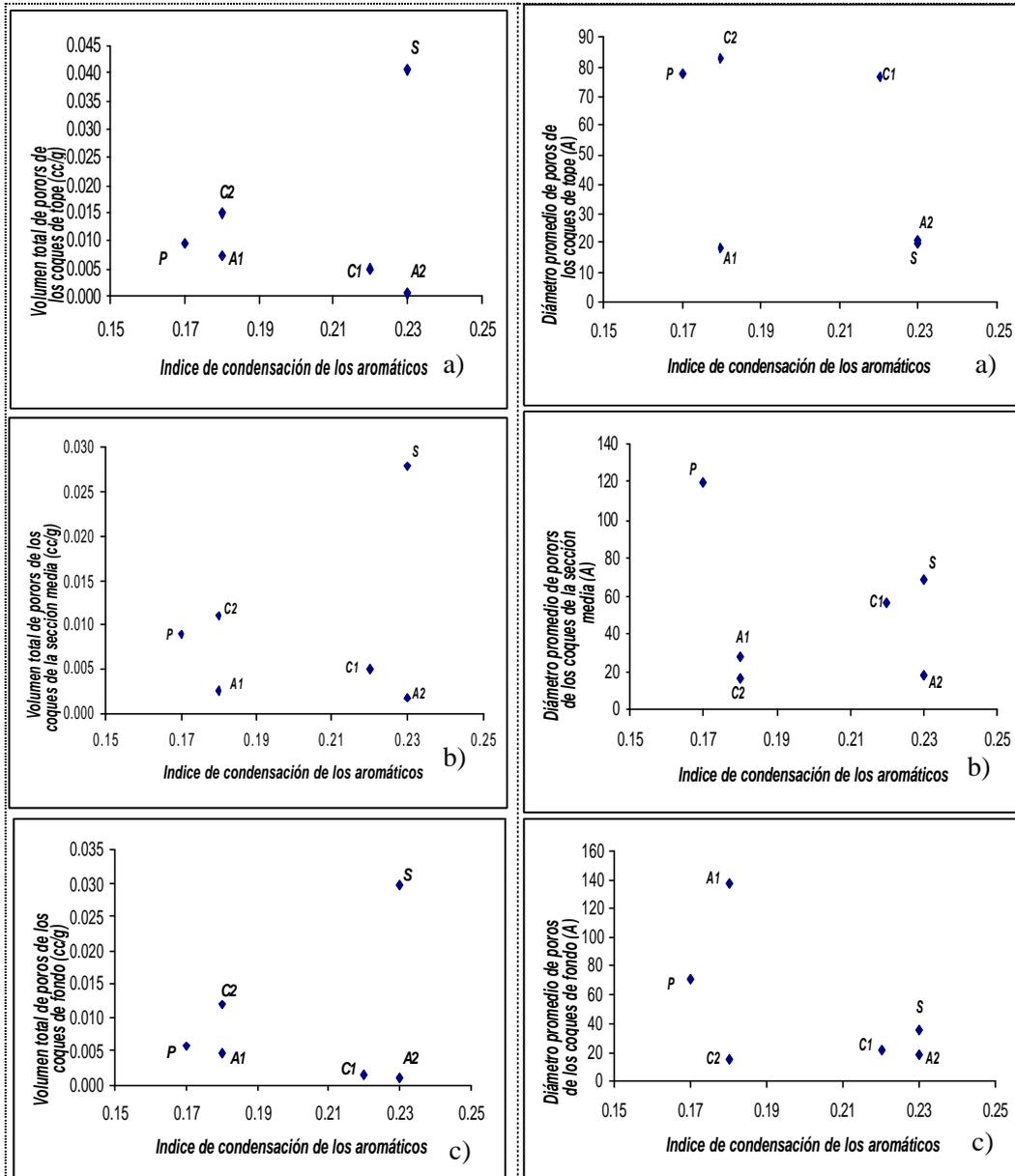
Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de resinas.



Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de resinas.

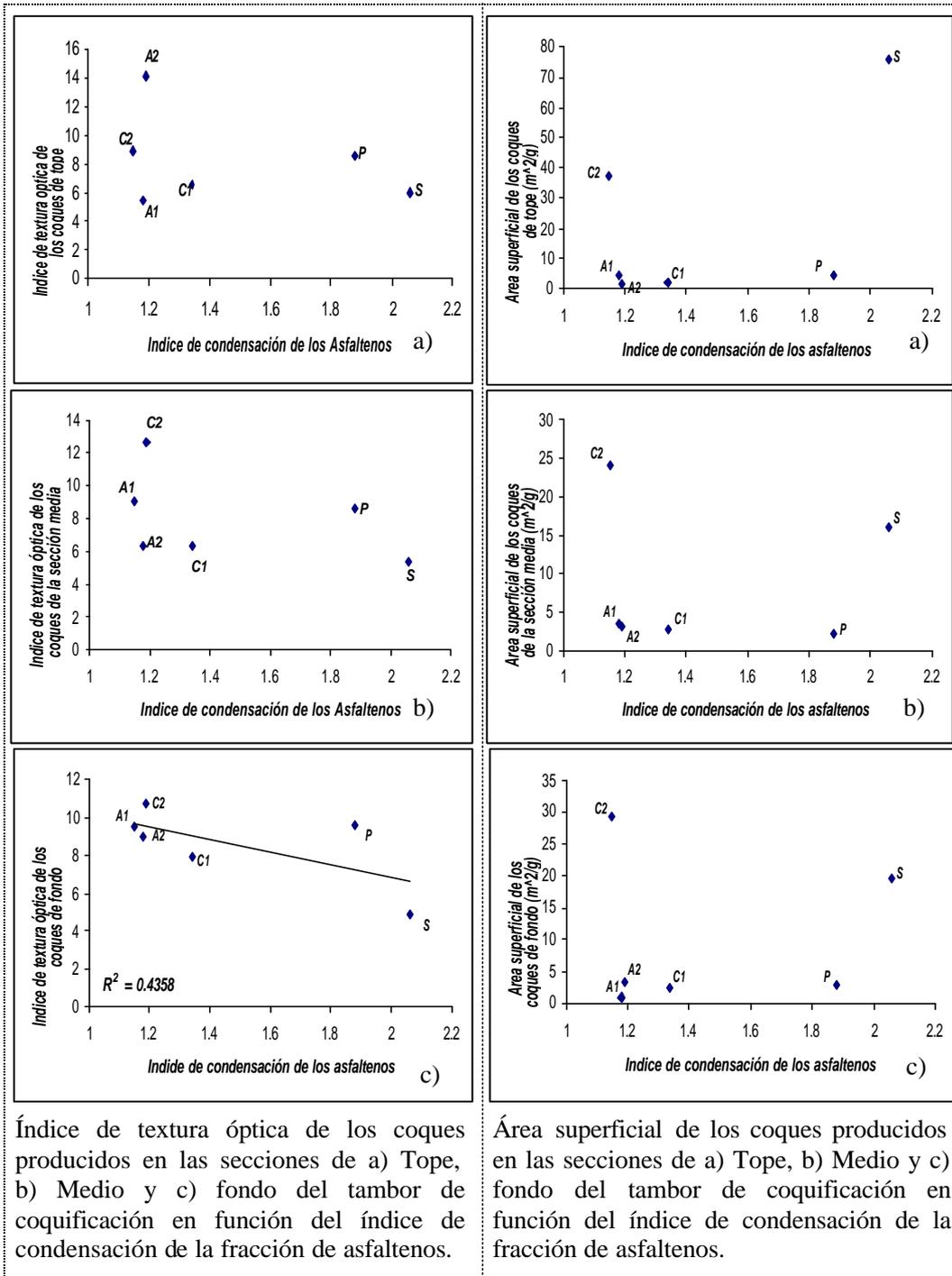
Diámetro promedio de poros producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de resinas.





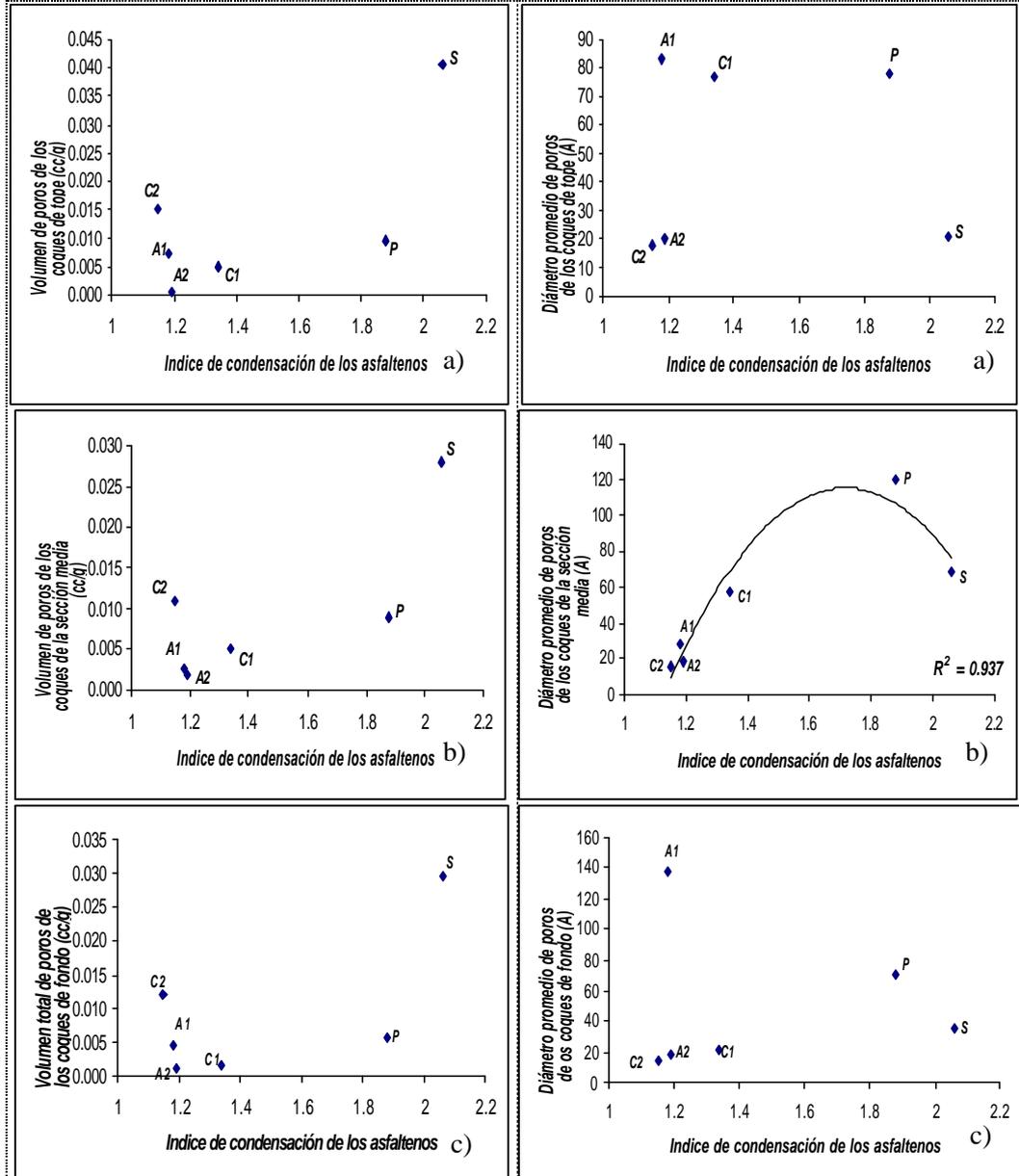
Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción aromática.

Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción aromática.



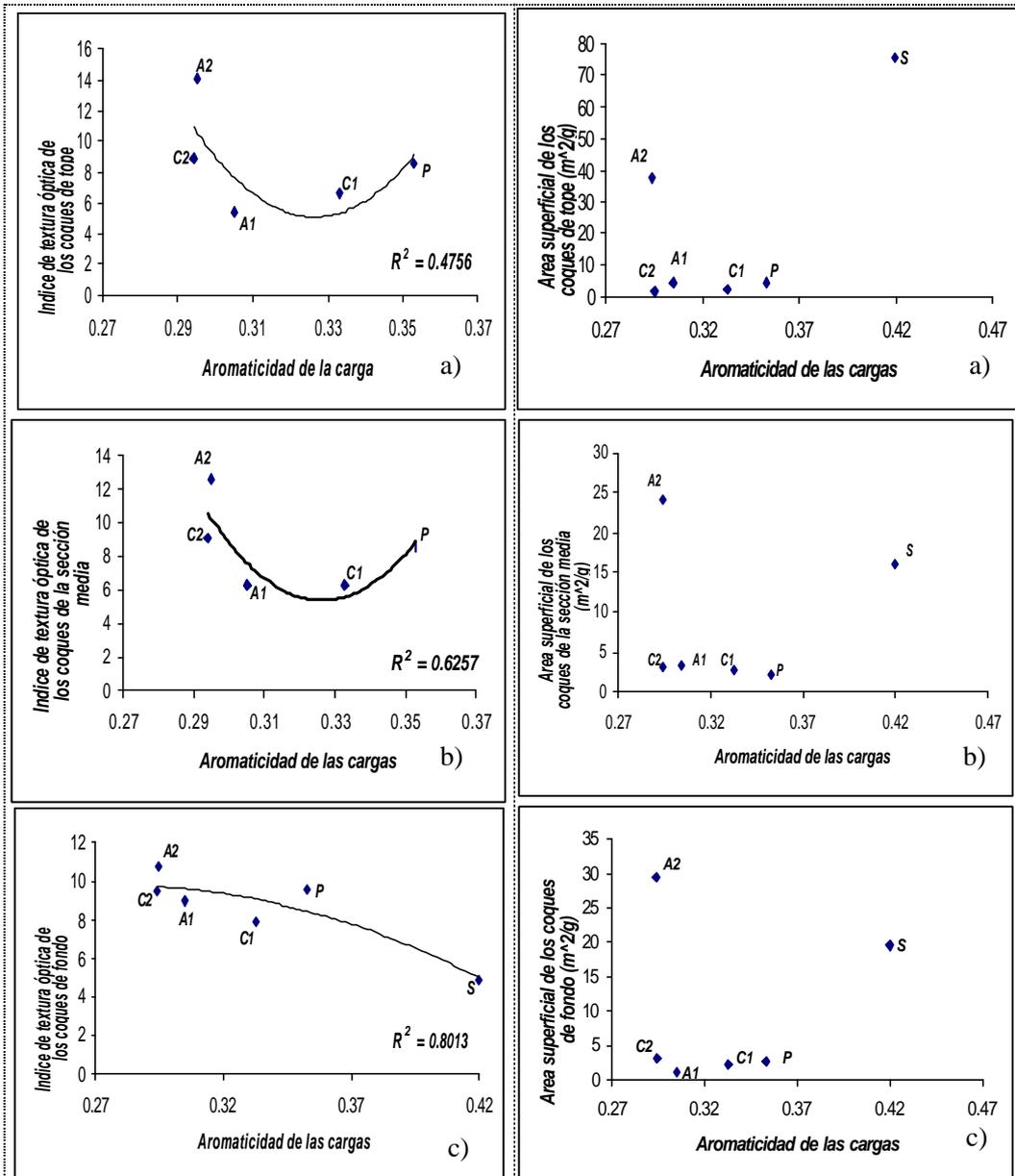
Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de asfaltenos.

Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de asfaltenos.



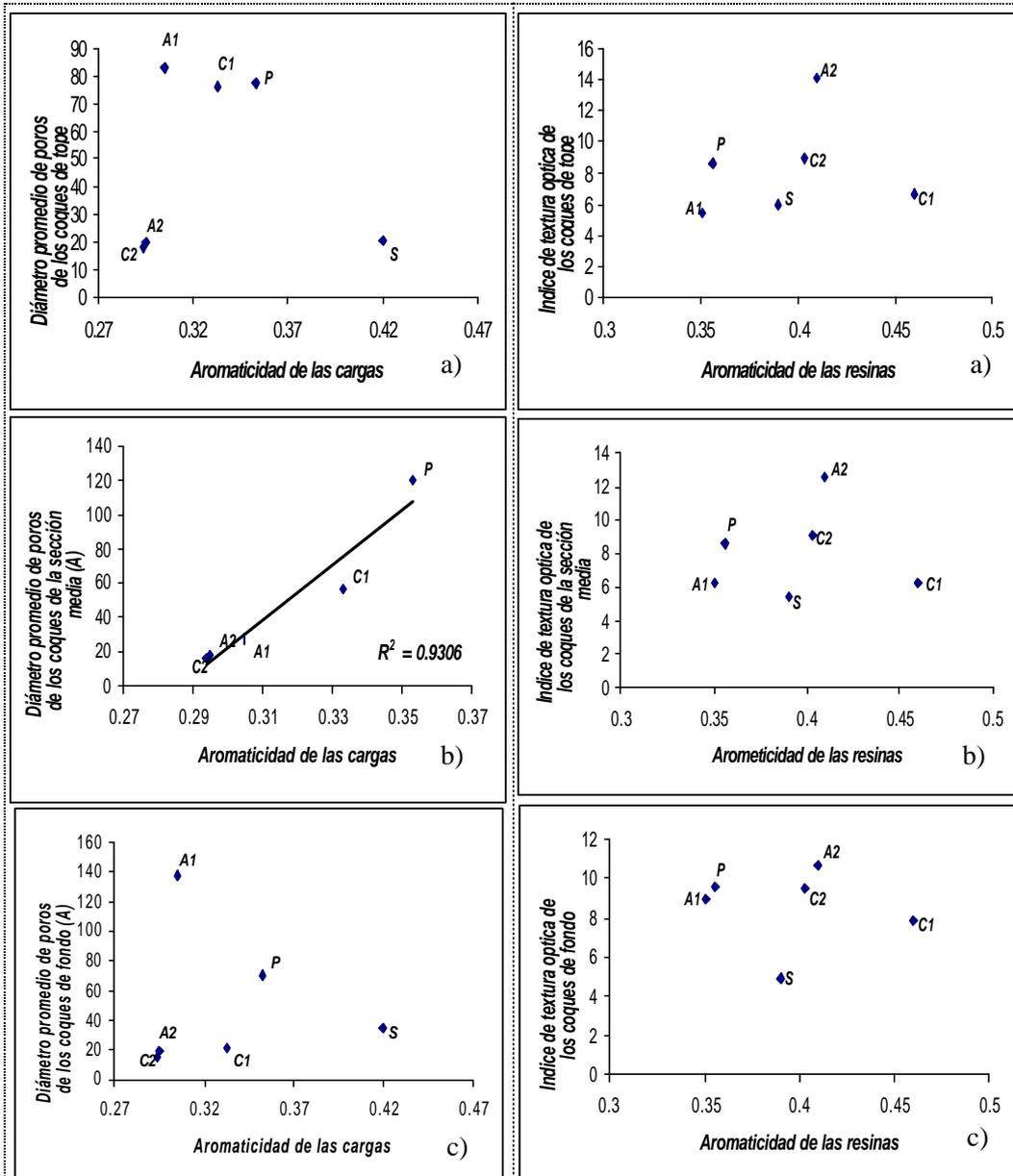
Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de asfaltenos.

Diámetro promedio de poros producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del índice de condensación de la fracción de asfaltenos.



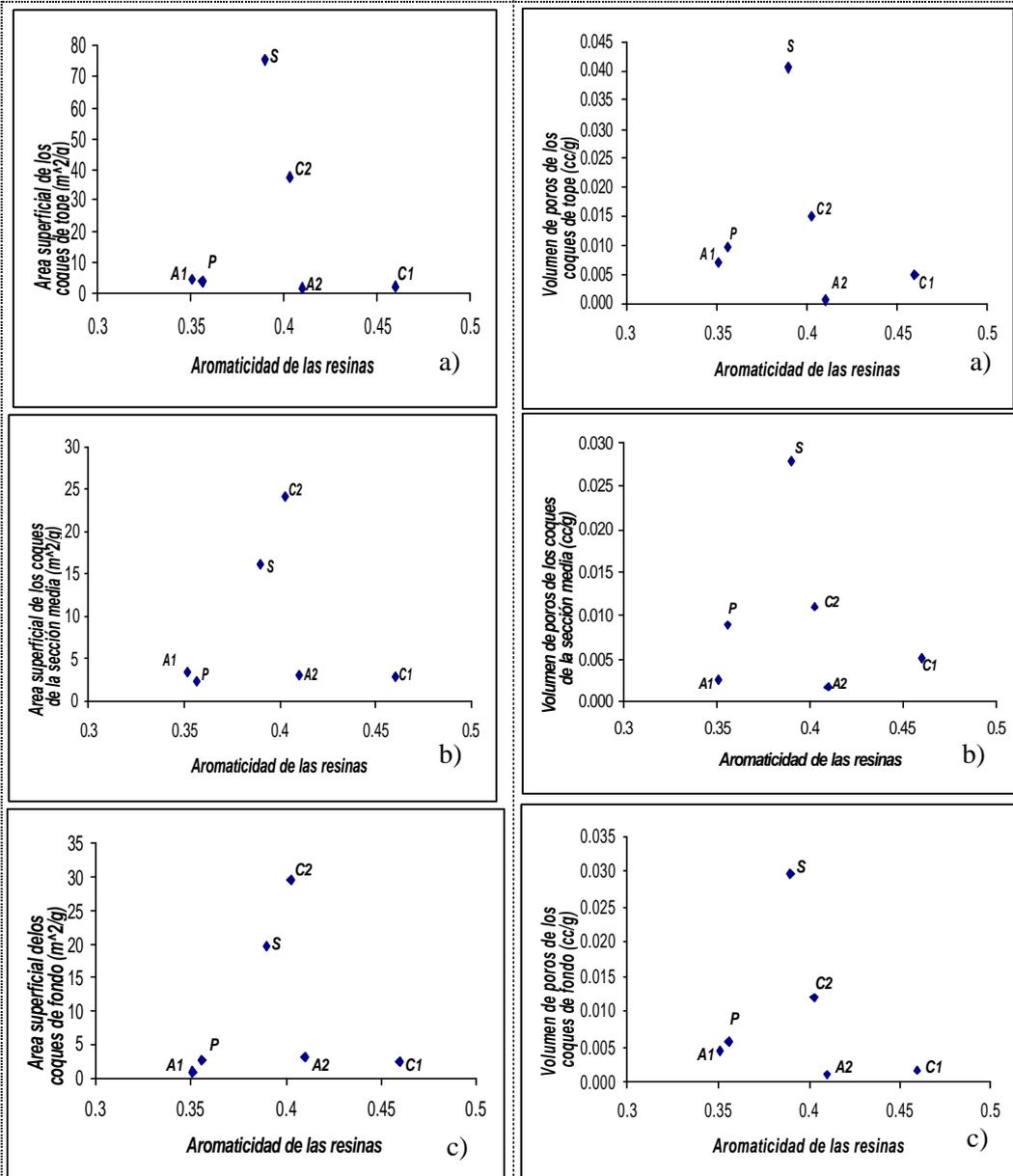
Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción de las cargas.

Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de las cargas.



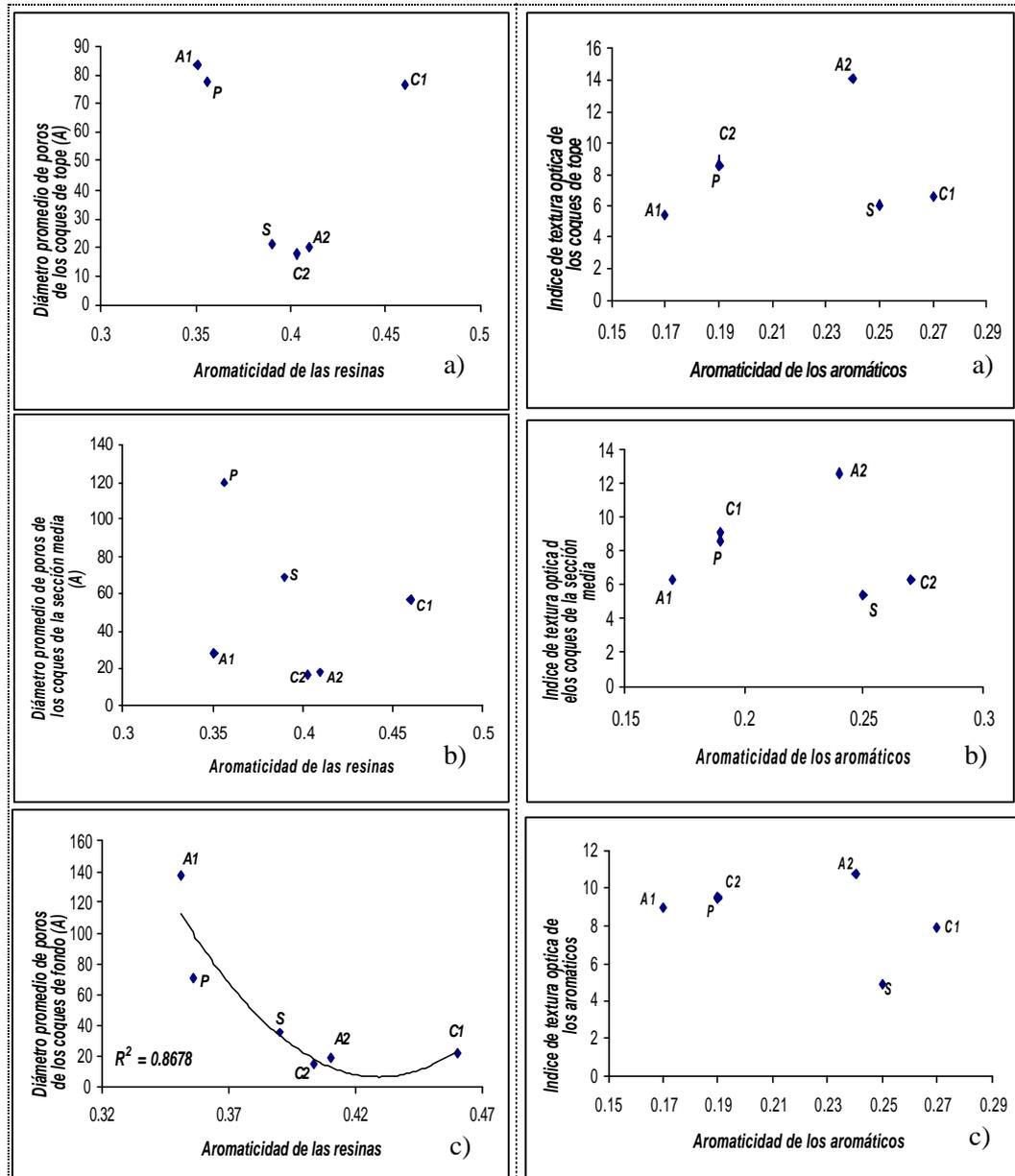
Diámetro promedio de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de las cargas.

Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de las resinas.



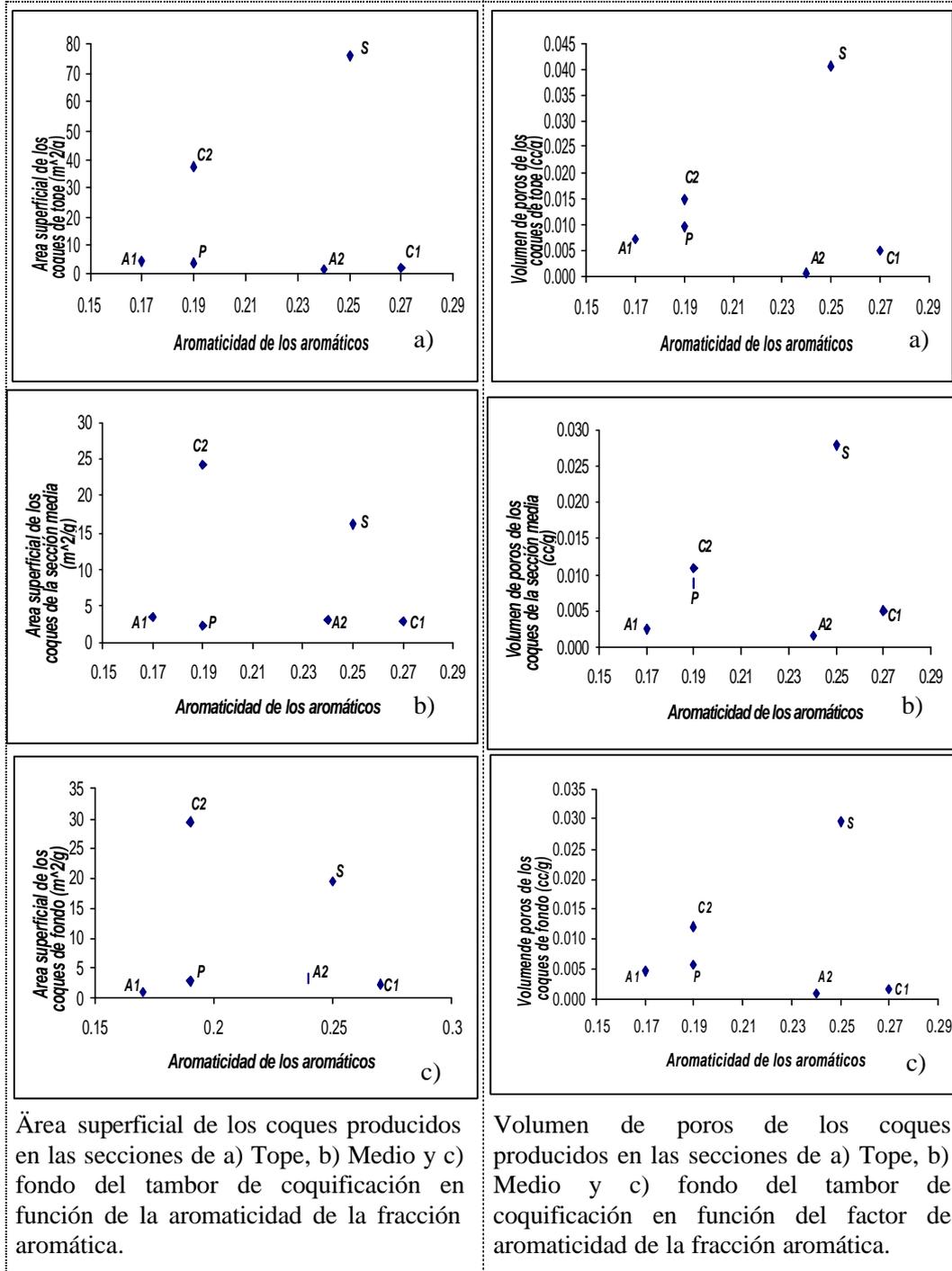
Area superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción de resinas.

Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de las resinas.



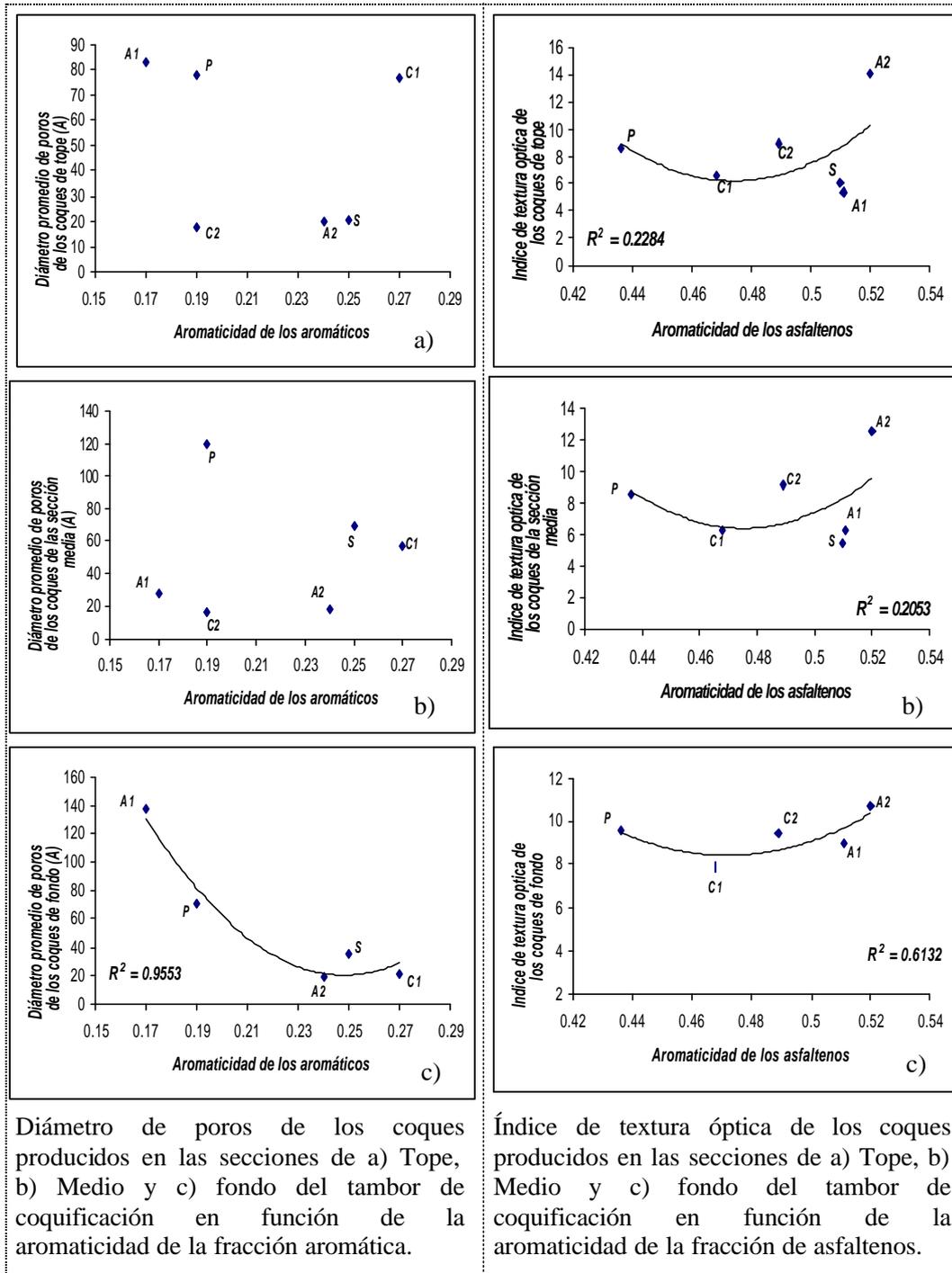
Diámetro promedio de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción de resinas.

Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de la fracción aromática.



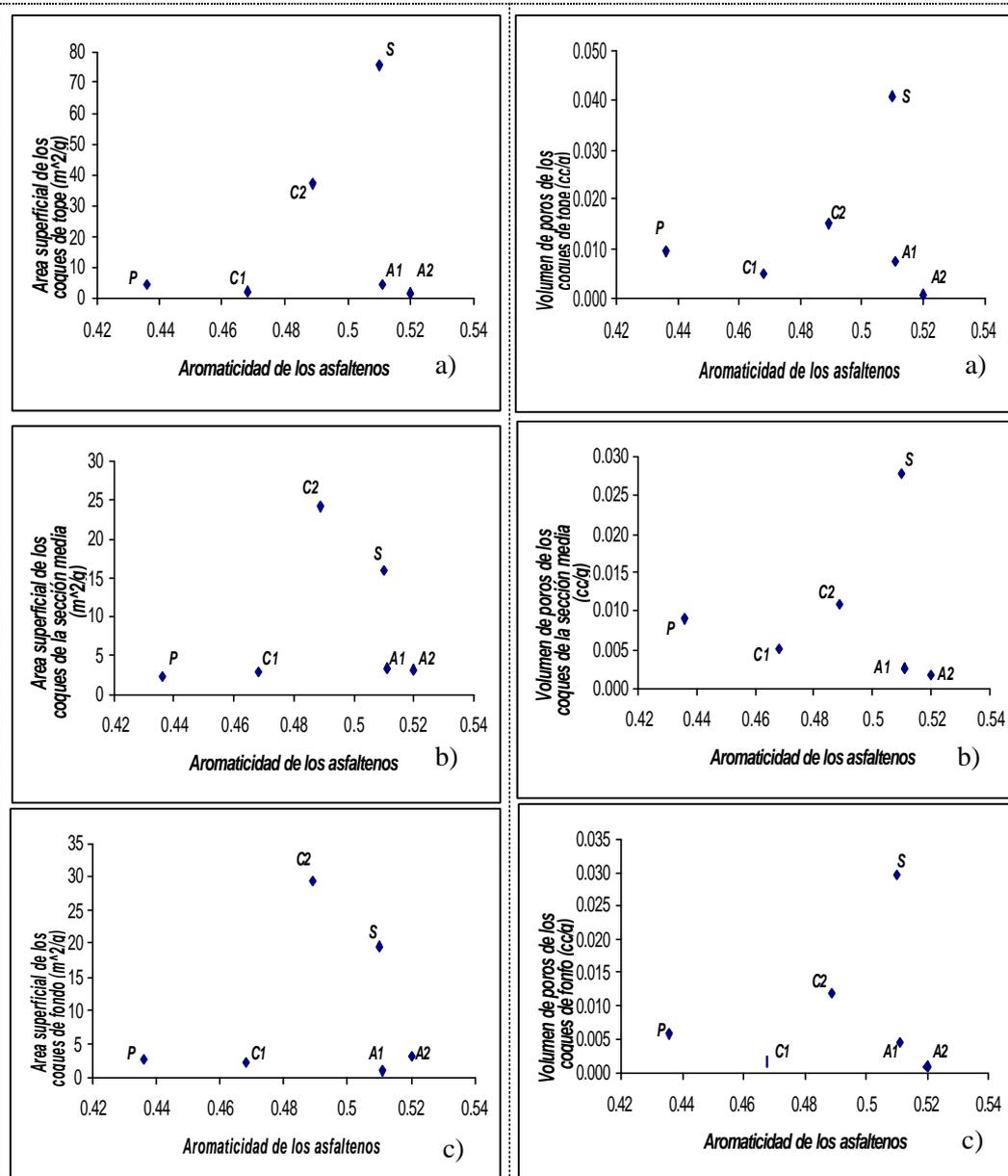
Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción aromática.

Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de la fracción aromática.



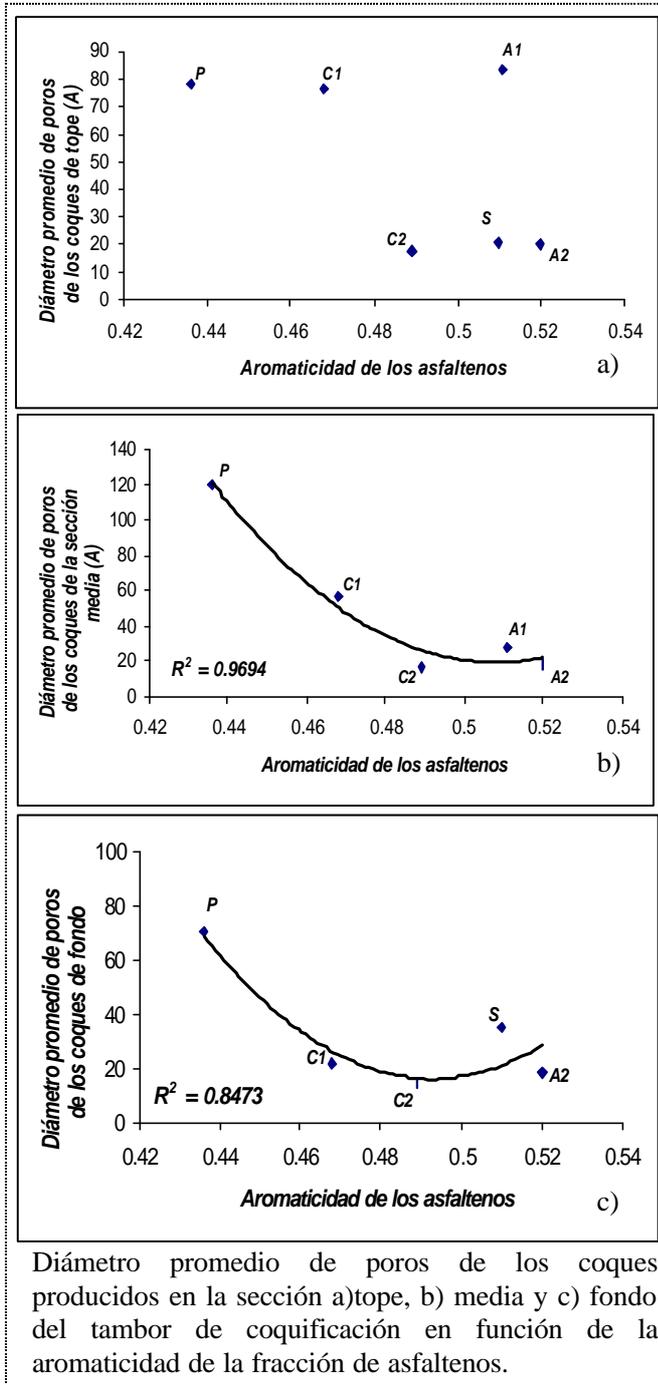
Diámetro de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción aromática.

Índice de textura óptica de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción de asfaltenos.



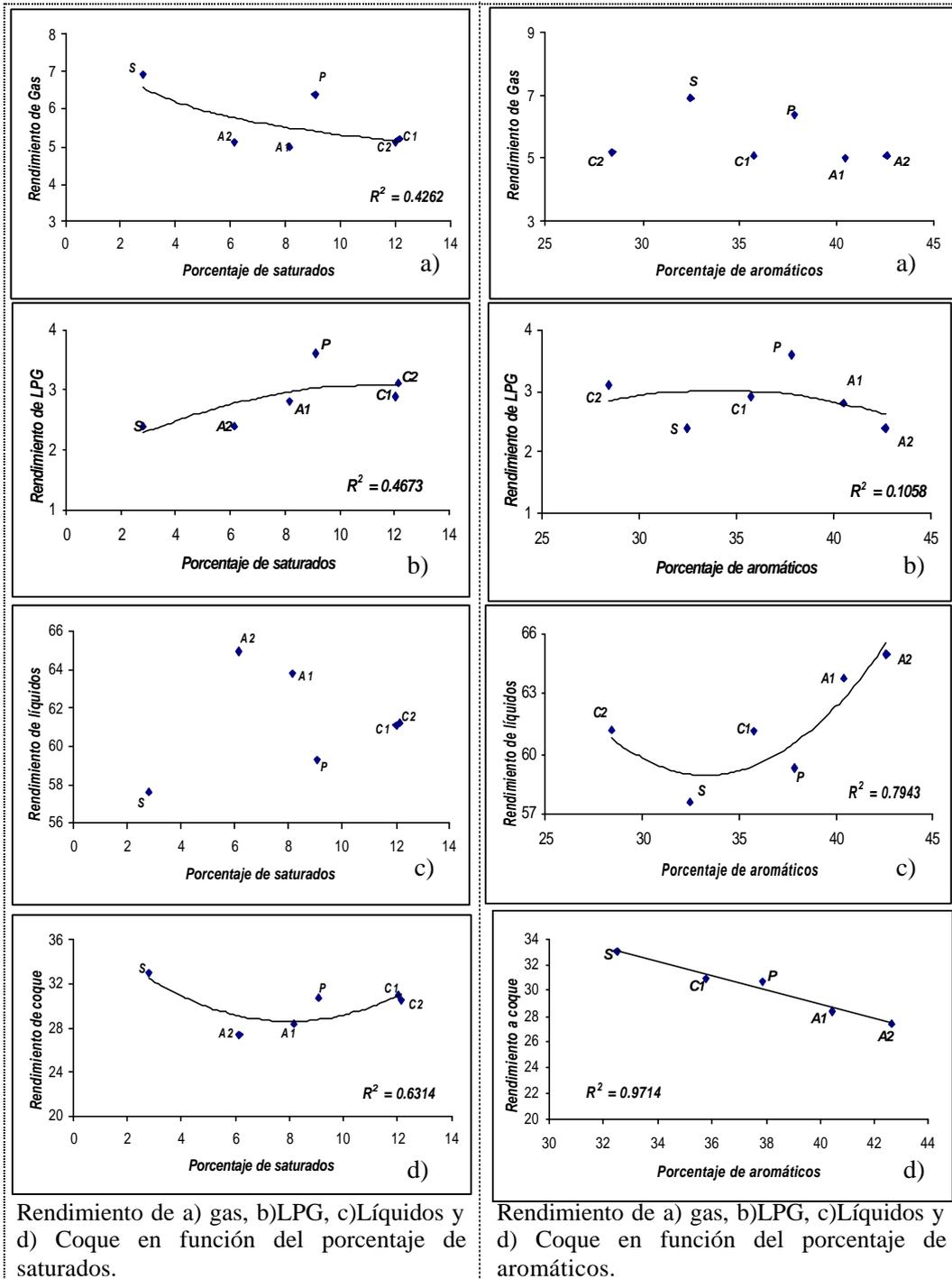
Área superficial de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función de la aromaticidad de la fracción de asfaltenos.

Volumen de poros de los coques producidos en las secciones de a) Tope, b) Medio y c) fondo del tambor de coquificación en función del factor de aromaticidad de la fracción de asfaltenos.



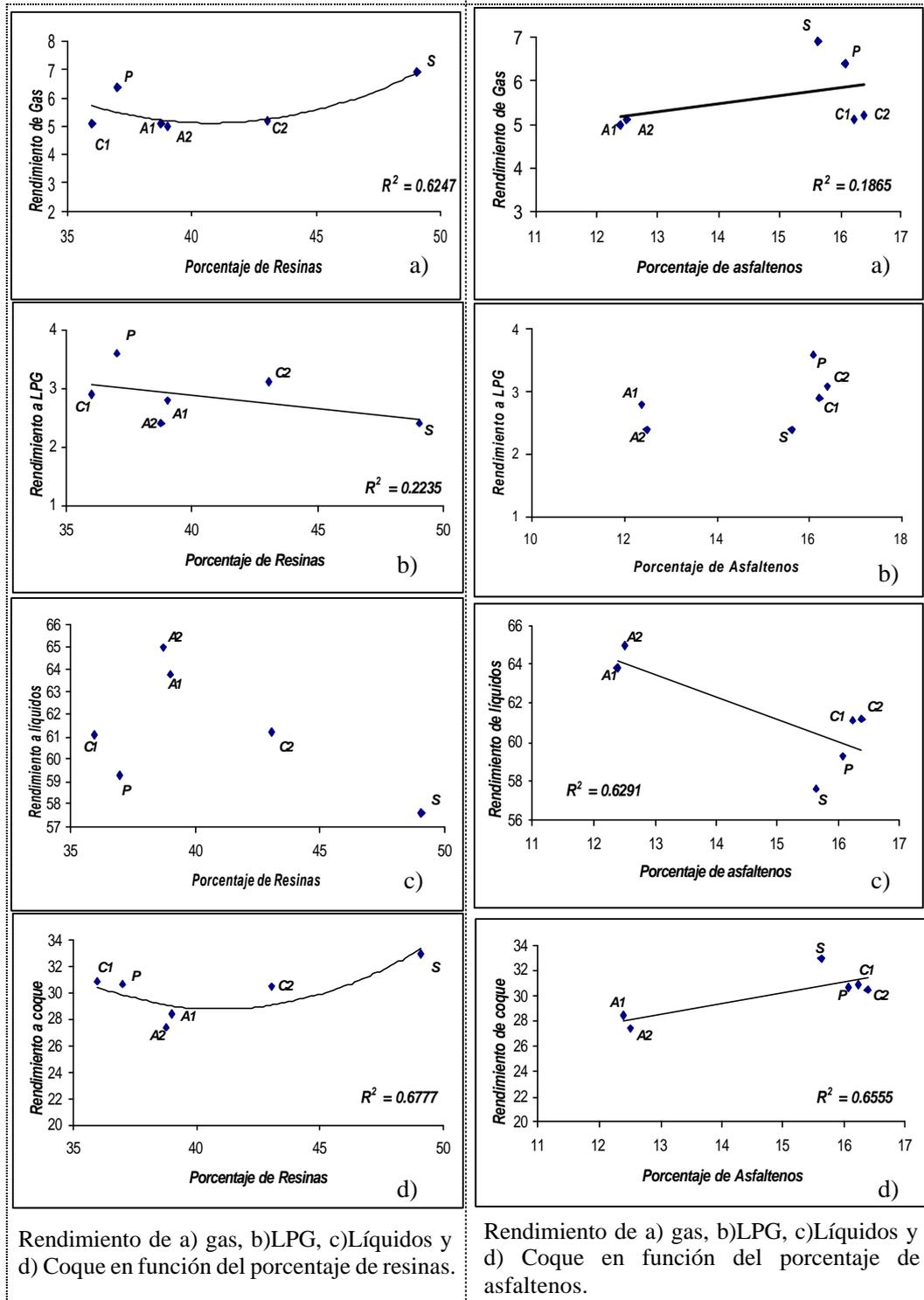
Apéndice F: SARA & Rendimientos.

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar la distribución de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos con el rendimiento de productos obtenidos en el proceso de coquificación.



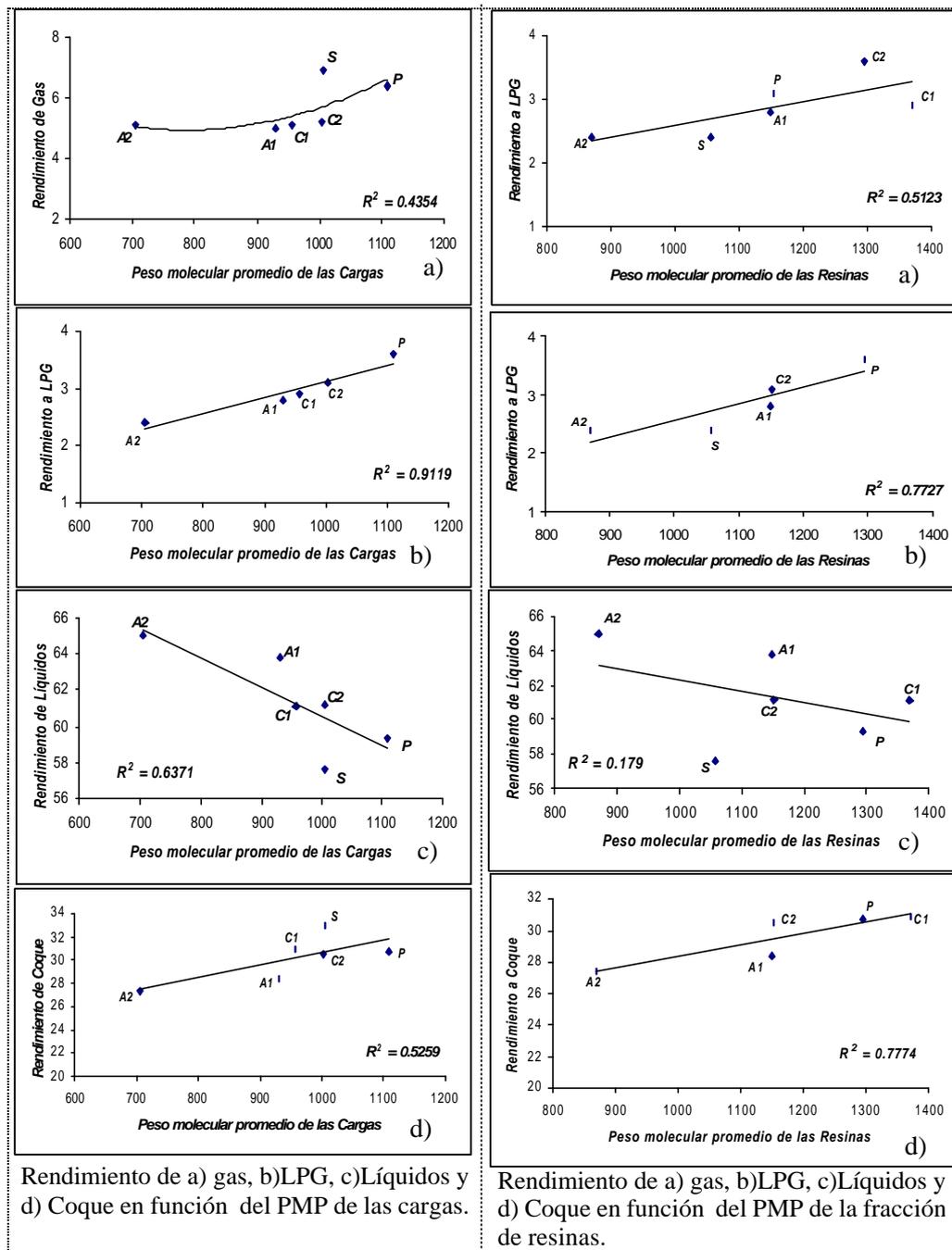
Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) Líquidos y d) Coque en función del porcentaje de saturados.

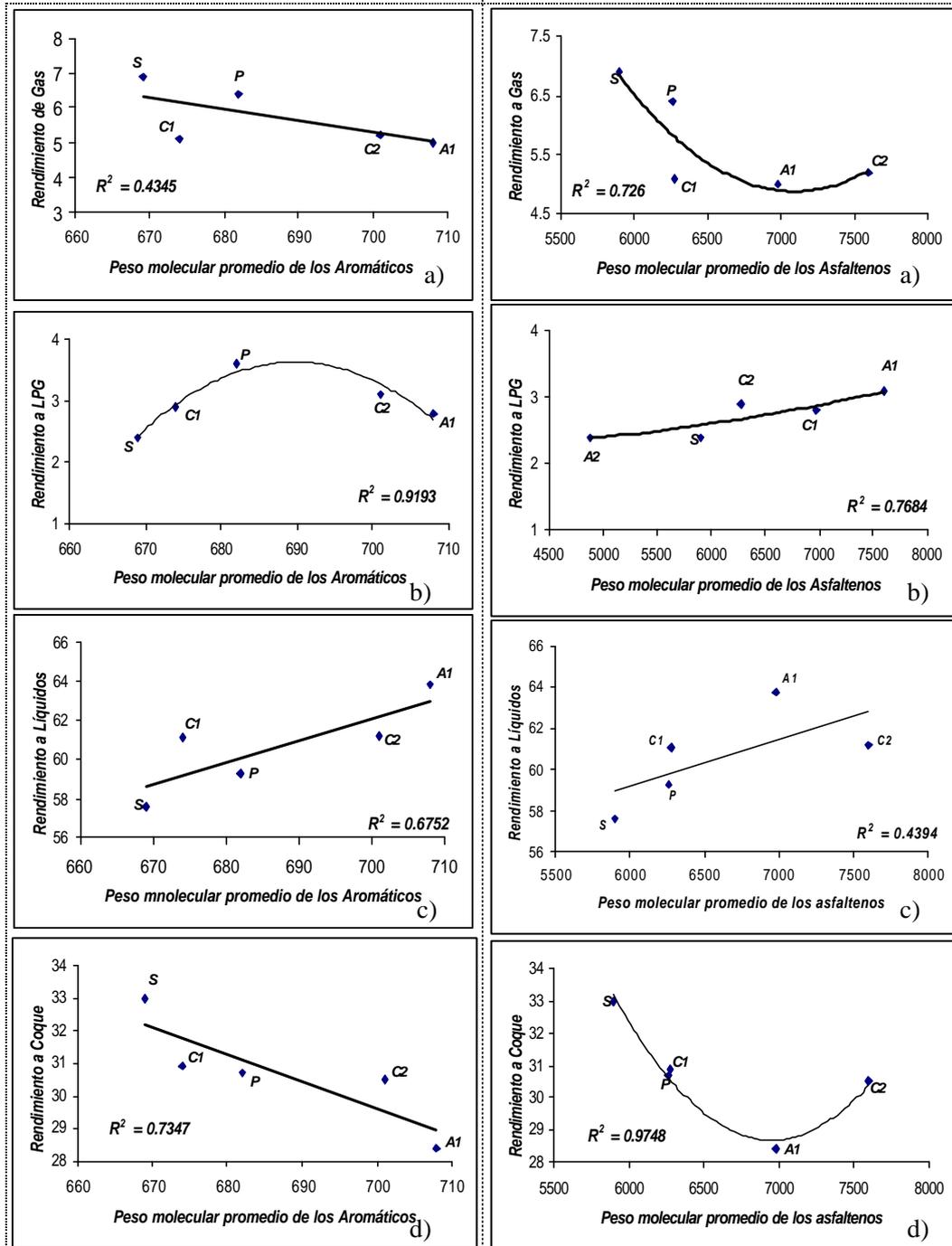
Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) Líquidos y d) Coque en función del porcentaje de aromáticos.



Apéndice G: PMP & Rendimientos.

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el peso molecular promedio de la carga y sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos con el rendimiento de productos obtenidos en el proceso de coquificación.



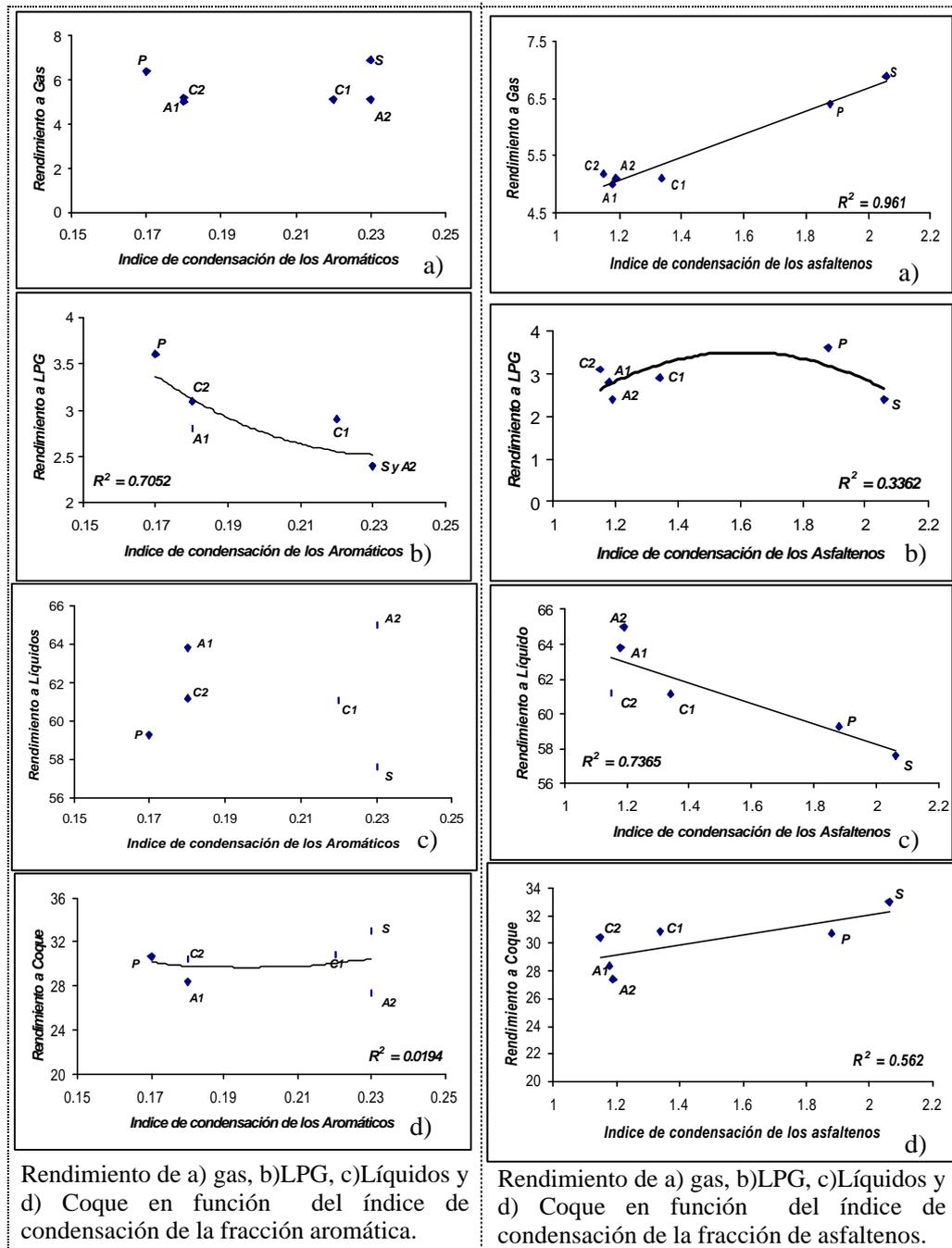


Rendimiento de a) gas, b)LPG, c)Líquidos y d) Coque en función del PMP de la fracción de Aromáticos.

Rendimiento de a) gas, b)LPG, c)Líquidos y d) Coque en función del PMP de la fracción de asfaltenos.

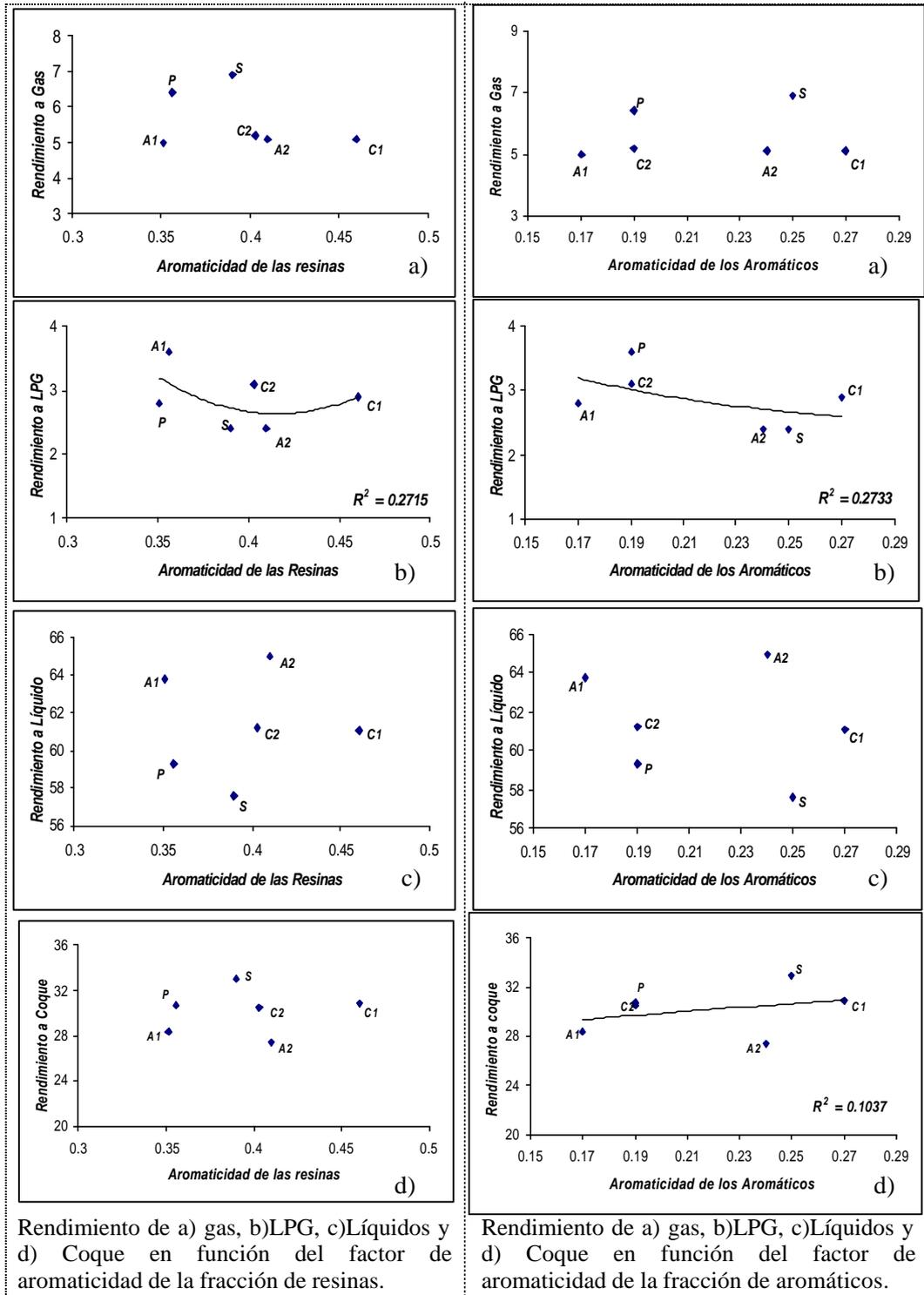
Apéndice H: IC y fa & Rendimientos.

Este apéndice ilustra los gráficos obtenidos al tratar de relacionar el índice de condensación y aromaticidad de las cargas y sus fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos con el rendimiento de productos obtenidos en el proceso de coquificación.



Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) Líquidos y d) Coque en función del índice de condensación de la fracción aromática.

Rendimiento de a) gas, b) LPG, c) Líquidos y d) Coque en función del índice de condensación de la fracción de asfaltenos.



Rendimiento de a) gas, b)LPG, c)Líquidos y d) Coque en función del factor de aromaticidad de la fracción de resinas.

Rendimiento de a) gas, b)LPG, c)Líquidos y d) Coque en función del factor de aromaticidad de la fracción de aromáticos.