

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIPO DE ALIMENTACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. Da Fonseca R. Andreína J.
y el Br. Ruíz H. Ernesto J.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Febrero 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIPO DE ALIMENTACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA

TUTORES: Prof. Alejandra Meza
Prof. Narciso Pérez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la T.S.U. Da Fonseca R. Andreína J.
y el Br. Ruíz H. Ernesto J.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Febrero 2014

Caracas, Febrero 2014

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U. Andreína Jasmin Da Fonseca Rodríguez y el Bachiller Ernesto Juan Ruíz Hernández, titulado:

**“EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIPO DE ALIMENTACIÓN
SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DE LOS
PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**



Prof. Oglioly Domínguez
Jurado



Prof. Francisco Yanez
Jurado



Prof. Alejandra Meza
Tutor Académico



Prof. Narciso Pérez
Tutor Académico

DEDICATORIA

Primeramente a Dios por haberme dado una nueva oportunidad en este mundo y demostrarle a todos que los milagros si existen.

A mis Padres Yasmin y Diamantino Da Fonseca por apoyarme en mis decisiones aunque estas impliquen sacrificios.

A mis hermanos Johana y César por ayudarme a sonreír en los momentos difíciles.

A mi novio Pedro Valencia por confiar y creer en mí en todo momento. Gracias por ser ese empujoncito extra que se necesita cuando la carga se hace pesada.

A esas personas que luchan por sus sueños aunque la vida se oponga y saben cuan gratificante es decir lo “LOGRÉ”.

Andreina Da Fonseca.

AGRADECIMIENTOS

A Dios en primer lugar por estar presente en todo momento de mi vida y guiarme en los caminos difíciles.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela por haberme brindado la oportunidad de ser parte de la gran familia Ucevista.

A la Escuela de Ingeniería Química y todos sus profesores por los conocimientos impartidos durante toda la carrera, gracias por su paciencia y constancia.

A nuestros tutores la Prof. Alejandra Meza y el Prof. Narciso Pérez gracias por la oportunidad brindada, por él apoyo y la colaboración para la realización del Trabajo Especial de Grado.

A la Universidad Simón Bolívar por permitirnos usar sus instalaciones y recursos en el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

A Diego Alizo Técnico del Laboratorio de Carbón por su colaboración, paciencia, confianza y consejos durante todo el desarrollo del Trabajo Especial de Grado. Gracias por ayudarnos a encontrar soluciones prácticas a problemas difíciles.

A los compañeros Uesebistas Sysu, Jean Carlos, Jonathan y Susurrador por hacer de mi estadía en su Universidad una grata experiencia.

A mi familia, padres, hermanos y novio por estar allí y apoyarme siempre. Gracias por su confianza e impulso.

Finalmente a todas aquellas personas que de una u otra manera colaboraron desinteresadamente con la elaboración de nuestro Trabajo Especial de Grado.

Andreina Da Fonseca.

A mis padres por darme esas palabras de aliento en los momentos en los que no se podía avanzar en los experimentos.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por haberme brindado profesores tan excelentes.

A mis tutores Alejandra Meza y Narciso Pérez por la colaboración que nos prestaron en el transcurso del desarrollo de la tesis así como también por habernos dado la oportunidad de llevarla a cabo.

A Alejandro Requena por haber estado siempre a la disposición y por la ayuda prestada.

A Diego Alizo, Técnico del Laboratorio de Carbón, que fue de gran ayuda durante el desarrollo de la tesis.

A todas aquellas personas que no fueron nombradas pero que de alguna u otra forma nos ayudaron en la realización de este trabajo.

Ernesto Ruíz

Da Fonseca R., Andreína J.

Ruiz H., Ernesto J.

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TIPO DE ALIMENTACIÓN
SOBRE EL RENDIMIENTO Y LA CALIDAD DE LOS
PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA**

Tutores académicos: Prof. Alejandra Meza. y Prof. Narciso Pérez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería

Química.2014, 101pp.

Palabras claves: S.A.R.A., COQUIZACIÓN RETARDADA, LÍQUIDOS CONDENSABLES, COQUE.

Resumen. Se evaluó el efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la coquización retardada. Para ello se realizó la separación de residuales de vacío en sus 4 grupos fundamentales: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (S.A.R.A.), y a partir de ellos preparar residuales en donde la concentración para cada uno de estos grupos representara el 50% o más de su contenido másico. Los residuales preparados fueron sometidos al proceso de coquización retardada a escala laboratorio bajo condiciones de operación pre-establecidas anteriormente. Se determinaron los rendimientos del proceso para cada alimentación y se caracterizó fisicoquímicamente las alimentaciones y los productos líquidos y coque. Como resultado de las experiencias se obtuvo que al aumentar la presencia de las resinas y asfaltenos en el residual, aumenta el rendimiento de coque y gas y disminuyendo el de líquidos. La tendencia opuesta se obtuvo para los casos en los que se aumentaron los otros grupos fundamentales. Con respecto a los análisis fisicoquímicos se observó que para las alimentaciones y los productos, líquidos y coque, la variable medida (C/H, contenido de metales y azufre) cambia drásticamente a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y pesadas. Los resultados obtenidos corresponden con las tendencias teóricas esperadas. Finalmente se recomienda realizar análisis de índice de textura óptica y área de superficie al coque obtenido, para determinar el efecto sobre estas propiedades superficiales de la presencia de cada uno de los grupos S.A.R.A. Además para trabajos posteriores que empleen la unidad de coquización retardada a escala de laboratorio, se recomienda mejorar el sistema de escape de gases en el reactor para evitar el taponamiento del mismo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 ANTECEDENTES.....	5
I.3 OBJETIVOS	9
I.3.1 Objetivo general	9
I.3.2 Objetivos específicos	9
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	10
II.1 CRUDOS Y SU CLAFISICACIÓN	10
II.2 MEJORAMIENTO Y REFINACIÓN DE CRUDOS Y/O RESIDUALES	11
II.3 COQUIZACIÓN RETARDADA	13
II.3.1 Proceso de Coquización Retardada.....	14
II.3.2 Variables del Proceso	15
II.3.2.1 Temperatura.....	15
II.3.2.2 Presión	15
II.3.2.3 Relación de recicló	16
II.3.2.4 Tiempo de residencia.....	16
II.4 ALIMENTACIÓN AL PROCESO DE COQUIZACION RETARDADA	17
II.4.1 Clasificación de los Componentes de la Alimentación.....	17
II.4.1.1 Saturados:	17
II.4.1.2 Aromáticos:	18
II.4.1.3 Resinas:	19
II.4.1.4 Asfaltenos:.....	20

II.5	QUÍMICA DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA.....	22
II.5.1	Reacciones Típicas.....	23
II.6	PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA.....	24
II.6.1	Gas	24
II.6.2	Nafta.....	24
II.6.3	Gasóleo.....	24
II.6.4	Coque	24
II.6.4.1	Tipos de Coque.....	25
(a)	Coque Esponja	25
(b)	Coque Aguja	25
(c)	Coque Colmena.....	25
(d)	Coque Perdigón.....	25
II.7	CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN Y LOS PRODUCTOS ...	26
II.7.1	Análisis S.A.R.A.....	26
II.7.2	Carbón Conradson.....	28
II.7.3	Termogravimetría.....	28
II.7.4	Análisis Inmediato	28
II.7.4.1	Humedad	29
II.7.4.2	Cenizas	29
II.7.4.3	Material Volátil	29
II.7.5	Análisis Elemental	30
II.7.5.1	Carbono e Hidrógeno	30
II.7.5.2	Azufre.....	30
II.7.6	Heteroátomos y Metales.....	30

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	32
III.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	33
III.2 IDENTIFICACIÓN DEL RESIDUAL BASE	33
III.2.1 Separación del Residual en Asfaltenos y Maltenos	34
III.2.2 Separación de Maltenos en Saturados, Aromáticos y Resinas.....	35
III.3 PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN	35
III.3.1 Procedimiento de separación Macro-S.A.R.A.	37
III.3.1.1 Separación de los asfaltenos.....	37
III.3.1.2 Separación Maltenos en Saturados, Aromáticos y Resinas.....	39
III.3.2 Mezclado.....	42
III.4 UNIDAD DE COQUIZACIÓN RETARDADA A ESCALA LABORATORIO	42
III.4.1 Generalidades.....	42
III.4.2 Condiciones de Operación	43
III.4.3 Áreas de la Unidad de Coquización Retardada.....	43
III.4.4 Puesta en Marcha de la Unidad de Coquización Retardada.....	44
III.5 CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN Y LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN	45
III.5.1 Contenido de Carbón Conradson	45
III.5.2 Termogravimetría.....	46
III.5.3 Análisis Inmediato	46
III.5.4 Análisis Elemental	46
III.5.4.1 Determinación del contenido de carbono e hidrógeno	46
III.5.4.2 Determinación del contenido de azufre total.....	47
III.5.5 Contenido de metales	47

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
IV.1 Identificación de los Residuales Base	50
IV.2 Preparación de la Alimentación.....	52
IV.3 Caracterización de la Alimentación	53
IV.3.1 Carbón Conradson.....	53
IV.3.2 Termogravimetría.....	54
IV.3.3 Análisis Inmediato	58
IV.3.4 Análisis Elemental	58
IV.3.5 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio).....	62
IV.4 Proceso de Coquización Retardada	65
IV.4.1 Rendimiento	65
IV.4.2 Comparación Carbón Conradson y Rendimiento de Coque	69
IV.5 Caracterización del Coque.....	71
IV.5.1 Termogravimetría.....	71
IV.5.2 Análisis Inmediato	74
IV.5.3 Análisis Elemental	75
IV.5.4 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio).....	77
IV.6 Caracterización de Líquidos Condensables.....	79
IV.6.1 Termogravimetría.....	79
IV.6.2 Contenido de Azufre.	80
IV.6.3 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio).....	81
IV.7 Caracterización de Gases.....	82
IV.7.1 Contenido de Azufre	82
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84

V.1 CONCLUSIONES	84
V.2 RECOMENDACIONES	87
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama Ilustrativo de los Diferentes Esquemas de Refinación. (Martín, 2010)	13
Figura 2. Esquema Simplificado del Proceso de Coquización Retardada (PDVSA-CRP, s.f.).....	14
Figura 3. Ejemplos de Moléculas de Saturados	18
Figura 4. Ejemplos de Moléculas de Aromáticos	19
Figura 5. Ejemplo de la Estructura de las Moléculas de las Resinas	19
Figura 6. Ejemplos de la Estructura de las Moléculas de los Asfaltenos.....	21
Figura 7. Fraccionamiento S.A.R.A. por cromatografía de columna (E, Sep-Dic 2009)	27
Figura 8. Fraccionamiento S.A.R.A. por cromatografía de capa fina (E, Sep-Dic 2009)	27
Figura 9. Flujograma demostrativo de los pasos a seguir para cumplir con los objetivos propuestos.....	32
Figura 10. Flujograma demostrativo de los pasos seguidos al realizar el Análisis S.A.R.A.	34
Figura 11. Flujograma demostrativo de los pasos llevados a cabo para realizar el Análisis Macro-S.A.R.A.	37
Figura 12. Montaje para la separación asfaltenos-maltenos	38
Figura 13. Asfaltenos filtrados y secados. Fuente propia.	38
Figura 14. Balón con alúmina y n-hexano	39
Figura 15. Montaje para la separación de las fracciones del residual (rotoevaporador, baño de calentamiento y bomba de vacío)	41
Figura 16. Fracciones obtenidas por medio de la separación Macro-S.A.R.A.....	41
Figura 17. Montaje para el mezclado residual-fracción.....	42
Figura 18. Unidad de Coquización Retardada a escala laboratorio.	43
Figura 19. Composición S.A.R.A. de los Residuales Disponibles	50

Figura 20. Carbón Conradson de los Residuales Base y de los Residuales Preparados	54
Figura 21. Análisis Termogravimétrico de los Residuales Preparados: Curva de Pérdida de Peso.	55
Figura 22. Análisis Termogravimétrico de los Residuales Preparados: Curva de la Derivada de la Pérdida de Peso.	57
Figura 23. Relación C/H de los Residuales Base y Preparados	60
Figura 24. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Residuales Preparados.	63
Figura 25. Contenido de metales (Níquel + Vanadio) de los Residuales Base y de los Residuales Preparados.....	64
Figura 26. Rendimientos de la Coquización Retardada de los Residuales Preparados.	65
Figura 27. Carbón Conradson de la Alimentación y Rendimiento de Coque.....	70
Figura 28. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de Pérdida de Peso.	72
Figura 29. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de la Derivada de la Pérdida de Peso.....	73
Figura 30. Relación C/H de los Coques Obtenidos	76
Figura 31. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Coques Obtenidos	78
Figura 32. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Líquidos Condensables Obtenidos.	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes Másicos de hidrocarburos S.A.R.A., azufre y relación C/H en las alimentaciones obtenidos por (Salazar, 2012).	8
Tabla 2. Resumen de Pruebas Realizadas	47
Tabla 3. Tipos de muestras.....	49
Tabla 4. Identificación para el origen o fracción que se encuentra en mayor porcentaje en la alimentación y productos.	49
Tabla 5. Residuales Base utilizados para la obtención de los Residuales Preparados.	52
Tabla 6. Composición S.A.R.A. de los Residuales Preparados.	53
Tabla 7. Análisis Inmediato de los Residuales Preparados	58
Tabla 8. Análisis Elemental de los Residuales Preparados y de los Residuales Base	59
Tabla 9. Porcentaje de Variación de Azufre.	62
Tabla 10. Análisis Inmediato de los Coques Obtenidos.....	74
Tabla 11. Contenido de Azufre de los Coques Obtenidos	77
Tabla 12. Contenido de Azufre de los Líquidos Condensables Obtenidos	80
Tabla 13. Contenido de Azufre de los Gases	82

INTRODUCCIÓN

Los procesos de refinación y mejoramiento de crudos son ampliamente utilizados en Venezuela debido a que es un país que cuenta con una enorme reserva en crudos, ubicándose en el primer lugar en reservas petroleras certificadas (PDVSA, 2013), los cuales corresponden en su mayoría a crudos pesados y extrapesados. Con la finalidad de obtener el mayor beneficio de este tipo de crudos, es necesario incorporar procesos de conversión profunda como coquización retardada, flexicoquización y coquización fluidizada; sin embargo el más utilizado en Venezuela es la coquización retardada, el cual consiste en un tratamiento térmico en donde ocurren fundamentalmente dos tipos de reacciones endotérmicas; una de craqueo térmico y otra de polimerización-condensación. No obstante, la química detallada de este proceso es desconocida, debido a que implica una serie de reacciones complejas. Como un aporte al conocimiento más preciso de las reacciones involucradas, se estudió el comportamiento de la coquización retardada ante cambios en las propiedades de la alimentación, por medio de la evaluación de la calidad y rendimiento de los productos del proceso.

Para cumplir con este objetivo, se llevó a cabo inicialmente una identificación S.A.R.A. de los 3 residuales disponibles en el laboratorio (Petrozuata, Amuay y Cardón); luego se utilizó Petrozuata para la obtención de cada fracción (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) a ser empleada para concentrar los residuales. Estos primeros pasos se llevaron a cabo con la finalidad de determinar cuál residual era más apto para la obtención de cada fracción así como también cual era más apto para preparar un residual rico en alguna de las fracciones. Una vez obtenidas las fracciones se procedió a preparar alimentaciones ricas en cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A., es decir que tuviesen al menos una concentración de 50% en peso, sin embargo también se utilizó parafina líquida para preparar la alimentación. Se eligió utilizar una concentración de al menos 50% en peso para poder observar una diferencia marcada de cada una de las fracciones. Concluida esta fase se llevaron a cabo, a condiciones de operación previamente fijadas en la tesis de maestría en el

mismo laboratorio por Salazar en el 2012, los procesos de coquización retardada de cada una de las alimentaciones preparadas, obteniéndose coque y destilados. Finalmente se llevaron a cabo las caracterizaciones necesarias de: análisis elemental, análisis inmediato, termogravimetría, contenido de metales; tanto a las alimentaciones como a los productos obtenidos.

En este Trabajo Especial de Grado se presenta la justificación o planteamiento de la problemática del presente, así como también los trabajos o investigaciones utilizados como antecedentes; los objetivos; un marco teórico, resaltando las bases teóricas necesarias para la comprensión del tema, definiendo conceptos y todo lo referente a la coquización retardada; un marco metodológico, detallando los métodos, técnicas y procedimientos llevados a cabo para alcanzar los objetivos; los resultados y sus respectivos análisis; y finalmente las conclusiones y recomendaciones las cuales serán de utilidad para futuras investigaciones relacionadas con el tema.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Venezuela se ha caracterizado por ser un país productor de petróleo, ubicándose en la actualidad en el primer lugar en reservas petroleras certificadas con un total de 316 mil millones de barriles de petróleo (PDVSA, 2013); la mayoría de estas reservas corresponden a crudos pesados y extrapesados, los cuales al ser destilados generan una gran cantidad de residuos. Por ello, es necesario incorporar procesos donde se traten estos residuos con la finalidad de transformarlos en fracciones livianas de mayor valor comercial.

Para el tratamiento de estos residuos se utilizan procesos de conversión profunda como por ejemplo: coquización retardada, flexicoquización y coquización fluidizada. El proceso más utilizado en Venezuela es el de coquización retardada, el cual consiste en un tratamiento térmico, de una alimentación proveniente, por lo general, de las fracciones pesadas obtenidas de la destilación atmosférica o de la destilación al vacío (Barberii, 1998). Desde el punto de vista químico, en este proceso ocurren dos reacciones endotérmicas; una de craqueo térmico en donde grandes moléculas de hidrocarburos se fracturan para formar otras más pequeñas y livianas (gases, naftas y gasóleos), y otra de polimerización-condensación donde las moléculas grandes y pesadas son transformadas generando un subproducto denominado coque.

Actualmente en el país se generan alrededor de 20.000 toneladas diarias de coque (Fonacit/VTV, 2012), el cual desde el punto de vista físico es un sólido duro, quebradizo, poroso y de color negro, y respecto a su composición química se caracteriza por su alto contenido de carbono, azufre, cenizas y metales (vanadio y níquel principalmente). Estas últimas características hacen que el coque presente dificultades para su uso comercial, convirtiéndolo en un contaminante ambiental, debido a su acumulación a cielo abierto, pudiendo afectar a las poblaciones aledañas.

El comportamiento detallado del proceso de coquización retardada, desde el punto de vista químico, es desconocido debido a que involucra innumerables reacciones, pero su conocimiento parcial a partir de la definición de la influencia y comportamiento de cada uno de los cuatro grupos que componen el crudo, permitiría predecir las características del producto a partir de una alimentación determinada.

En busca de una solución para esta problemática se propone evaluar el efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y calidad de los productos de la coquización retardada a escala de laboratorio. Para ello, se someterán alimentaciones características de los cuatro grupos al proceso de coquización retardada a escala laboratorio, con el fin de establecer relaciones entre el tipo de alimentación y los productos obtenidos a través de la caracterización fisicoquímica tanto de la alimentación como del producto.

En el año 2003 Intevp realizó un estudio similar, obteniendo unos resultados que serán consolidados y verificados, debido a que la data proviene de una investigación realizada para PDVSA, resultando así difícil acceder a mucha de la información que se manejó en ese proyecto por el compromiso de confidencialidad que se tuvo con la empresa. Por otro lado, en ese proyecto se trabajó con un equipo y procedimientos que datan de los años 80, lo que se traduce en que la precisión de los resultados no es la más adecuada y puede ser mejorada con equipos de última tecnología disponibles en la USB y con los procedimientos que han sido actualizados desde la fecha. Por último el trabajo tiene como recomendación ampliar los análisis realizados a las cargas y al coque producido y evaluar la influencia de estas nuevas relaciones con las conclusiones obtenidas

I.2 ANTECEDENTES

A continuación se presentan los trabajos previos experimentales realizados por diferentes autores en el área de coquización retardada y caracterización del coque retardado, que representan aspectos importantes a considerar durante el desarrollo de este trabajo.

Linares (2003), estudió la naturaleza química de la carga al coquizador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor utilizando una planta piloto ubicada en PDVSA-INTEVEP. Para ello caracterizó de forma elemental distintas alimentaciones y a las muestras de coque obtenidas les realizó una caracterización microestructural; obteniendo que para las alimentaciones que presentan un porcentaje de aromáticos mayor de 35%, el área superficial de los coques tiende a ser baja mientras que las que poseen un menor porcentaje de aromáticos y mayor contenido de resinas, es decir tienen una alta fracción de moléculas pesadas en su composición, poseen un mayor área y se favorece la formación de coque tipo perdigón. También observó que con incremento de la relación resinas/aromáticos, conduce a una disminución del Índice de Textura Óptica (ITO), debido a que las fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) aumentan la viscosidad de la mesofase 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. Además se tiene que en el proceso de coquización retardada al disminuir el cociente resinas/asfaltenos de una alimentación, el rendimiento a coque aumenta debido a que se tiene una mayor concentración de asfaltenos en la carga y ellos se transforman en coque durante el proceso de coquización. Mientras que las cargas 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 esto se traduce en 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 lo que dificulta el craqueo de dichas estructuras y favorece la formación de coque.

Requena (2007), estudió la formación de la mesofase en residuales al someterlos a distintas condiciones de tratamiento térmico, así como también las propiedades estructurales del coque formado. En cuanto a las características del coque producido, se obtuvo que la microestructura del coque posee mayormente Mosaicos Gruesos (Mc) y Pequeños Dominios (SD) cuando la alimentación es rica en saturados y aromáticos. El rendimiento en coque no muestra correlación significativa con los valores de la relación C/H. Las variaciones en la viscosidad del medio de reacción durante la carbonización son el factor de mayor peso para establecer las propiedades texturales del coque, es decir, a mayor viscosidad se obtiene un menor Índice de Textura Óptica (ITO). Con lo dicho anteriormente, la presencia de saturados y aromáticos de bajo peso molecular, mejoran el patrón de coalescencia de la mesofase formada con el tratamiento térmico debido a que estos compuestos reducen la viscosidad del medio al momento de la consolidación de la textura del coque, ayudando al mayor desarrollo y extensión de las anisotropías fluidas en el coque, lo que se traduce en un incremento del ITO. Al aumentar el contenido de aromáticos de un residual manteniendo casi constante los demás compuestos (resinas, asfaltenos y saturados) se observa un aumento del índice de textura óptica del coque obtenido.

Requena, Pérez y Delgado (2008), procesaron diferentes residuales en unidades de coquización retardada tanto a escala piloto como a escala comercial, comparando las propiedades físicas, químicas y texturales de los coques obtenidos. Tanto para los coques obtenidos en plantas pilotos como comerciales, se observa una tendencia a incrementar el área superficial al aumentar la proporción de la fracción de saturados en la carga al coquizador. Las variaciones en la viscosidad del medio de reacción durante la carbonización parecen ser el factor de mayor peso para establecer las propiedades texturales del coque, es decir, al aumentar la viscosidad disminuye el Índice de Textura Óptica (ITO) del coque. Los modelos que se han desarrollado a nivel piloto para llevar a cabo la coquización de residuales de petróleo no predicen con absoluta certeza el comportamiento de un residual y las propiedades del coque

obtenido en coquizadores comerciales, no obstante constituyen un instrumento de gran utilidad para poder planear mejoras en la calidad del coque.

Páez y Suárez (2010), estudiaron las correlaciones existentes entre las características de tres crudos venezolanos y sus asfaltenos, con la textura óptica del coque obtenido por ensayos de pirólisis en atmósfera anóxica (carbón Conradson). Ellos observaron que al realizar la coquización del crudo usando una rampa de calentamiento se obtiene un coque con una mayor proporción de estructuras que contribuyen un alto Índice de Textura Óptica (ITO), debido que al tener un aumento controlado de la temperatura las partículas de coque se organizan mejor que al calentarlas violentamente. Por otro lado concluyeron que una menor cantidad de asfaltenos fomentaría la aparición de un coque de mayor calidad, ya que el tamaño de los asfaltenos inhibe su movilidad y reduce la posibilidad de formar estructuras ordenadas dando un valor de índice de textura óptica bajo. Además observaron que un crudo con una alta gravedad API produce un coque de mejor calidad, posiblemente debido a una menor viscosidad del crudo durante la formación de la mesofase.

Salazar (2012), logró realizar el montaje experimental a escala de laboratorio para el proceso de coquización retardada, el cual permite la modificación de la temperatura y tiempo de reacción así como también la recolección de productos sólidos y líquidos para su subsiguiente caracterización. Posteriormente, llevó a cabo un estudio del proceso mencionado, trabajando a presión constante pero modificando las condiciones de temperatura, tiempo de reacción y configuración del tambor de coquización (horizontal o vertical), observando el impacto de estas variables en la estructura del coque obtenido y proponiendo mejores condiciones para su operación, el cual presentó un rendimiento de aproximadamente 22% en peso en todos los casos. Para ello, se utilizaron alimentaciones provenientes de residuos de vacío de crudo de Mesa y de la refinería Amuay teniendo los porcentajes máxicos en los hidrocarburos S.A.R.A., en azufre y relación C/H mostrados en la Tabla1:

Tabla 1. Porcentajes Másicos de hidrocarburos S.A.R.A., azufre y relación C/H en las alimentaciones obtenidos por (Salazar, 2012).

Alimentación	Residual Crudo Mesa	Residual Refinería Amuay
%Saturados	20	18
%Aromáticos	42	32
%Resinas	24	28
%Asfaltenos	12	20
%S	2,66	3,92
C/H	0,62	0,60

Los resultados más resaltantes en cuanto a los coques obtenidos que ayudan a cumplir con los objetivos de esta tesis son: en primer lugar, el coque obtenido con las mejores características que se lograron a partir del residuo Amuay se llevaron a cabo a una temperatura de 500°C, tiempo de residencia de 30 min y configuración horizontal, logrando así un coque con aproximadamente 60% de texturas de gran tamaño tipo SD (pequeño dominio) y 20% de texturas tipo Mc (mosaico de grano grueso).

Por otro lado las mejores características del coque proveniente de la alimentación de residuo Mesa se lograron a una temperatura de 570°C, tiempo de residencia de 30 min y configuración vertical, logrando así un coque con una presencia clara de poros, macroporos y canales bien definidos orientados en una dirección. Para ese coque se obtuvo una relación C/H de 1,94 y una composición de azufre de 2,99%.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la Coquización Retardada, utilizando una planta a escala laboratorio.

I.3.2 Objetivos específicos

- (a) Analizar y seleccionar alimentaciones representativas de cada uno de los cuatro grupos constituyentes de los hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), empleando el análisis S.A.R.A.
- (b) Caracterizar fisicoquímicamente cada una de las alimentaciones a usar en la Coquización Retardada.
- (c) Aplicar el proceso de Coquización Retardada a escala de laboratorio a cada una de las alimentaciones seleccionadas, utilizando condiciones de operación previamente fijadas.
- (d) Caracterizar fisicoquímicamente los productos (líquidos condensables y coque) obtenidos del proceso de Coquización Retardada.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 CRUDOS Y SU CLASIFICACIÓN

Los crudos en base a su composición se clasifican en (Salazar, 2012):

Base Parafínica: son de olor dulce, color claro, de alta gravedad API, alto contenido de hidrocarburos líquidos y ceras (parafinas sólidas), bajos contenidos de naftenos y compuestos con heteroátomos. La composición en hidrocarburos saturados es mayor al 50%. Al procesarlos normalmente presentan rendimientos en: gasolinas primarias de bajo octanaje; kerosenes; gasóleos; aceites lubricantes; cera parafínica; productos de craqueo.

Base Aromática: Mayor proporción de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y pequeñas cantidades de asfáltenos. La composición en hidrocarburos saturados es menor al 50% y en aromáticos, resinas y asfáltenos mayor al 50%.

Base Mixta: Contienen parafinas, naftenos, y aromáticos en proporciones equivalentes. Buenos rendimientos en gasolinas; kerosenes; combustibles diesel; y lubricantes.

Base Asfáltica: Alto contenido de fracciones pesadas y polares mayor al 50% (resinas y asfaltenos) y compuestos con heteroátomos y metales como V y Ni. Buena para calidad en asfaltos.

Factor de Caracterización Kuop: (Cámara Argentina del Gas Natural Comprimido, s.f.)

Para la clasificación de los crudos, resulta útil la utilización de un índice como el método desarrollado por UOP (Universal Oil Product), el cual se basa en un factor de caracterización (Kuop), expresado según la siguiente ecuación:

$$Kuop = \frac{TB}{S} \text{ (Ecuación 1)}$$

Dónde:

TB = temperatura volumétrica media en grados Ranking (°F absoluto)

S = peso específico a 60°F.

El factor Kuop, es un valor que permite identificar o caracterizar el tipo de crudo en cuanto a su composición química, (base parafínica, mixta, nafténica, aromática). La temperatura volumétrica media, es la temperatura de ebullición de un componente hipotético con características equivalentes a la mezcla de hidrocarburos analizada.

Los crudos se pueden clasificar según lo señalado anteriormente en:

- ✓ K= 13 Base Parafínica
- ✓ K= 12 Base Mixta
- ✓ K= 11 Base Nafténica
- ✓ K = 10 Base Aromática

II.2 MEJORAMIENTO Y REFINACIÓN DE CRUDOS Y/O RESIDUALES

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. Estos productos derivados del petróleo se obtienen principalmente por medio de procesos a los cuales se les denomina refinación y petroquímica (Salazar, 2012).

La diferencia más relevante entre los hidrocarburos livianos y pesados es el contenido de hidrógeno por unidad de carbono o también conocida la relación C/H. Los hidrocarburos livianos presentan un contenido relativamente alto de hidrógeno (baja relación C/H), mientras que los hidrocarburos pesados tienen menor contenido de hidrógeno (alta relación C/H).

Por lo anteriormente mencionado, en la industria de refinación existen básicamente 3 esquemas de refinación dependiendo del número de procesos y la complejidad de los mismos. Estos esquemas son: conversión simple, conversión media y conversión profunda (Barberii, 1998).

La conversión simple utiliza procesos básicos de destilación; la conversión media, se desempeña con procesos de craqueo catalítico fluido, y la conversión profunda es mucho más compleja por la extensión e interrelación de sus plantas de fraccionamiento; de despojo de fracciones livianas; de procesos de descomposición profunda como coquización retardada; de fraccionamiento de productos craqueados, estabilización o fraccionamiento de productos de procesos anteriores; alquilación de olefinas; plantas de absorción y, finalmente, mezclas de productos semi-elaborados para obtener productos finales, principalmente destilados y gasolinas (Barberii, 1998).

Haciendo énfasis en la conversión profunda, ésta involucra el procesamiento de crudos pesados, extrapesados o residuales de petróleo a través de procesos de tratamiento térmico o catalítico que producen el craqueo de la alimentación. Los principales procesos de tratamiento térmico que involucra el esquema de conversión profunda son: coquización retardada (cuando es en lechos fijos), coquización fluida (cuando es en lechos fluidizados), flexicoquización (mejora de la coquización fluida) y Visbreaking (Salazar, 2012).

En la Figura 1 se pueden apreciar los diferentes esquemas de refinación de una planta de conversión profunda.

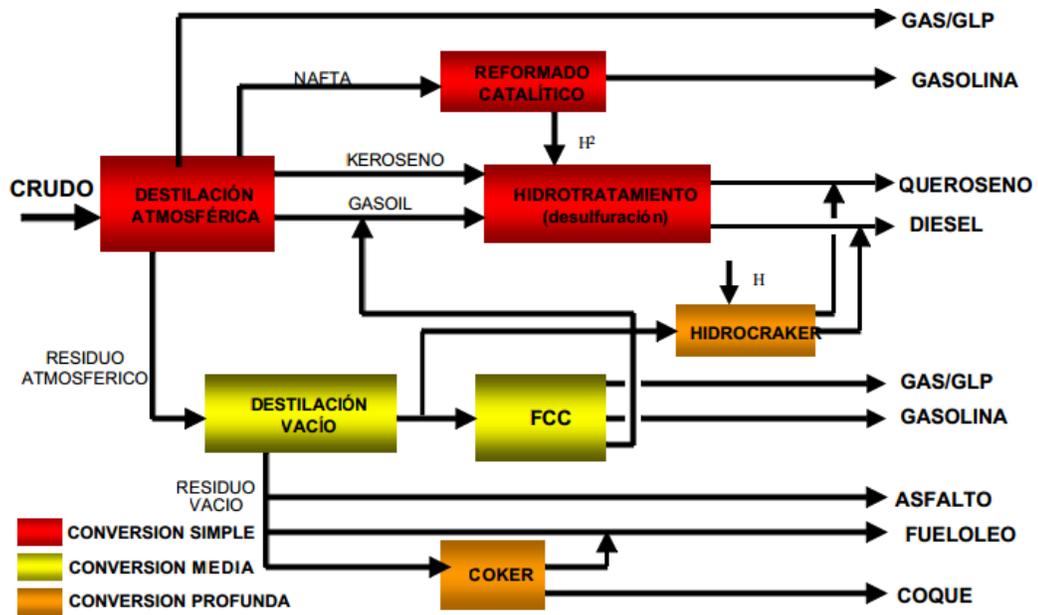


Figura 1. Diagrama Ilustrativo de los Diferentes Esquemas de Refinación. (Martín, 2010)

II.3 COQUIZACIÓN RETARDADA

La coquización retardada es un proceso de conversión térmica en el cual la alimentación fresca, constituida por crudo o residuo de vacío, se calienta en un horno hasta aproximadamente 485-515°C, para luego enviarla a una zona de reacción (tambores de coquización) donde ocurre el craqueo térmico formando gases, naftas, gasóleo y coque.

El término coquización retardada se debe a que en el horno existe suficiente temperatura para la formación de coque; sin embargo, se retarda la coquización mediante un calentamiento a alta velocidad, todo esto con la finalidad de que ocurra en los tambores, los cuales están diseñados para tal función (Gary & Handwerk, 1980).

II.3.1 Proceso de Coquización Retardada

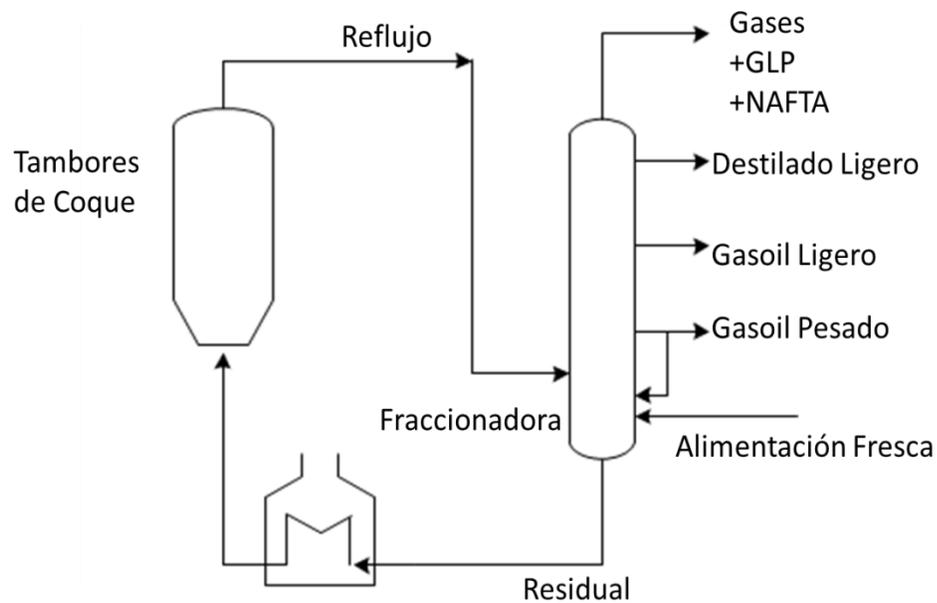


Figura 2. Esquema Simplificado del Proceso de Coquización Retardada (PDVSA-CRP, s.f.)

Como se aprecia en la Figura 2, la alimentación del sistema de coquización retardada lo constituye la alimentación fresca de la fraccionadora junto con el reflujo de la sección de coquización. Esta alimentación combinada es enviada a un horno en el que se le incrementa la temperatura (Mariño, 2007).

Una vez calentado el residual, se alimenta por el fondo de uno de los tambores de coquización, en donde finalmente se produce la coquización de la carga, para dar lugar a la formación de gases, nafta, gasoil y coque (Pineda, 2003).

Al concluir el proceso, el coque formado se deposita en el tambor de coquización y se recirculan los gases producidos a la fraccionadora (Mariño, 2007), y luego se comienza el proceso de descoquización por medio del cual el coque es removido de los tambores con el uso de agua a alta presión (2000 a 2500 psig) (Gary & Handwerk, 1980).

Cabe destacar que el proceso de coquización retardada es semi-continuo, debido a que se necesita ir cargando el tambor coquizador, y durante ese tiempo se llevan a

cabo las reacciones para posteriormente descargar el tambor. En operación normal, uno de los tambores se encuentra activo mientras que el otro está siendo despojado con vapor, enfriado, descoquificado, probado para verificar su hermeticidad y precalentado. Todo el proceso de cambio de tambor de coquización, enfriamiento, descoquización y vaciado del tambor dura 18 horas, tiempo durante el cual otro tambor estará siendo llenado (Mariño, 2007).

II.3.2 Variables del Proceso

Las principales variables de operación en el proceso de coquización retardada son: la temperatura de salida de los hornos, la presión de operación de los tambores, la relación de reciclaje y el tiempo de residencia de la carga dentro de los tambores (PDVSA-CRP, s.f.) (Mariño, 2007).

II.3.2.1 Temperatura

Es la variable de operación más importante dentro de la coquización retardada debido a que este proceso involucra reacciones endotérmicas. Cuando la temperatura es muy baja, las reacciones no terminan de desarrollarse completamente y se produce una brea (mesofase) o coque blando con un alto índice de material volátil. Por el contrario cuando la temperatura es muy alta el coque formado es muy duro y difícil de remover del tambor durante la etapa de descoquización. También, a altas temperaturas, aumenta la probabilidad de coquización prematura y que se forme coque tanto en las tuberías de los hornos como en las líneas de transferencia a los tambores, debido a que estas condiciones favorecen las reacciones endotérmicas como las de la coquización y, por lo tanto, el equilibrio se favorece rápidamente hacia los productos, generándose así coque antes de tiempo.

II.3.2.2 Presión

Esta variable tiene poco efecto en la cinética de las reacciones de craqueo térmico y polimerización, sin embargo la presión de operación recomendada depende del tipo de coque que se quiera producir. Así para la producción de coque grado combustible

se recomienda un rango de 15 a 25 psig. En el caso de coque esponja para la manufactura de ánodos electrolíticos las presiones oscilan entre 80 y 100 psig. Para producir el coque grado aguja para la industria de acero las presiones están entre 140 y 160 psig. En términos generales a presiones altas se favorecen los rendimientos de gases y de coque a costa del rendimiento en productos líquidos. En este caso la dureza del coque no se ve afectada. Por otro lado, las altas presiones influyen disminuyendo el área superficial del coque, debido a que estas condiciones impiden que los volátiles salgan de la mesofase, disminuyendo así el volumen de espacios vacíos disponibles.

II.3.2.3 Relación de recicló

Se define como el cociente entre el flujo de salida del fondo de la fraccionadora y el flujo de alimentación fresca (Linares, 2003). Al aumentar la relación de recicló se incrementa el rendimiento en coque y gas mientras que el de condensados disminuye; lo cual se debe a que al aumentar esta variable, también se incrementa el contenido de las fracciones pesadas que se alimentan a la coquización, y por ende se produce más coque y más gas. Es por ello que una relación de recicló baja es un método que se utiliza para incrementar el rendimientos de líquidos cuando la temperatura y la presión son constantes. Por otro lado el aumentar esta variable también se incrementa el área superficial y disminuye el tamaño de los poros del coque.

II.3.2.4 Tiempo de residencia

Esta variable determina el grado de desarrollo de las reacciones de polimerización y condensación propias de la coquización y también influye sobre la calidad del coque. De este modo a tiempos de residencia altos se tiene una polimerización más completa, una mejor estructura y área superficial del coque aunado a una mayor producción, mayor dureza y menor contenido de material volátil del mismo así como también se incrementa la cantidad de livianos producidos.

II.4 ALIMENTACIÓN AL PROCESO DE COQUIZACION RETARDADA

La alimentación a este proceso lo representan los hidrocarburos pesados como crudo pesado, residual largo o residual corto provenientes de la destilación atmosférica o de vacío respectivamente (Mariño, 2007).

II.4.1 Clasificación de los Componentes de la Alimentación

La gran cantidad de moléculas que conforman los crudos pesados y sus residuales de vacío dificulta enormemente poder efectuar una descripción adecuada y detallada de los mismos y que además, por lo general, se les considera una mezcla compleja con interacciones físicas importantes que le confieren propiedades únicas (Requena, 2007), razón por la cual es necesario definir cada una de estas variedades de moléculas agrupadas por familias, es decir, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, los cuales conforman los hidrocarburos S.A.R.A.

II.4.1.1 Saturados:

Son hidrocarburos que se encuentran tanto en el crudo como en sus derivados, sin embargo la proporción de saturados presentes en los crudos pesados es mucho menor que en los crudos livianos y medios. Son incoloros y de muy baja polaridad y están conformados por n-parafinas, iso-parafinas y cicloparafinas, algunos ejemplos se muestran en la Figura 3 (Lante, 1996).

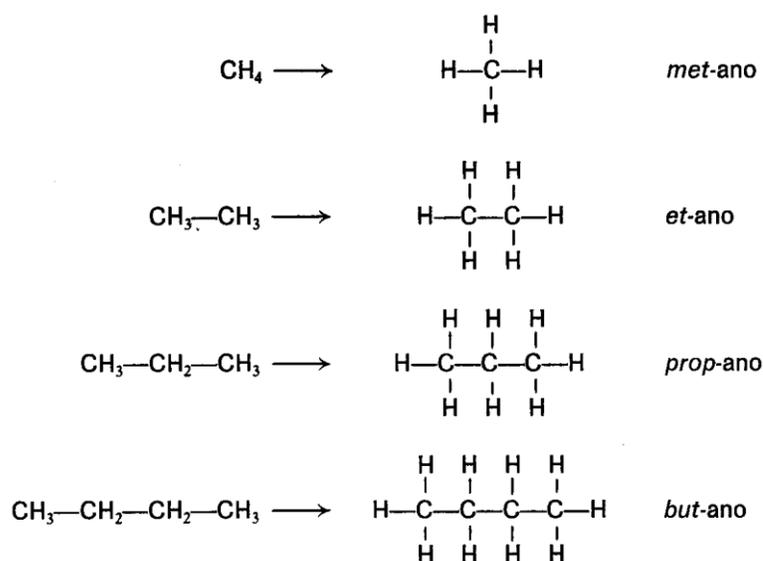


Figura 3. Ejemplos de Moléculas de Saturados

En esta fracción de hidrocarburos no se encuentran heteroátomos presentes y la relación atómica C/H es de 0,549. Las insaturaciones detectadas en las fracciones de saturados provenientes de crudos pesados se atribuyen a la presencia de cicloparafinas, siendo así que en los crudos pesados Morichal y Pao ellos pueden llegar a representar hasta un 90% de los saturados presentes (Requena, 2007).

II.4.1.2 Aromáticos:

Son componentes de baja polaridad, solubles en n-heptano, cuya principal propiedad es poseer por lo menos un anillo aromático, es decir, hidrocarburos cíclicos insaturados de seis o más carbonos, que contienen uno o más anillos con cadenas parafínicas unidas a ellos, algunos ejemplos se muestran en la Figura 4 (Lante, 1996). El único heteroátomo presente en esta fracción es el azufre. La proporción de aromáticos en los crudos pesados es mayor que en los crudos medios y livianos (López, 1997).

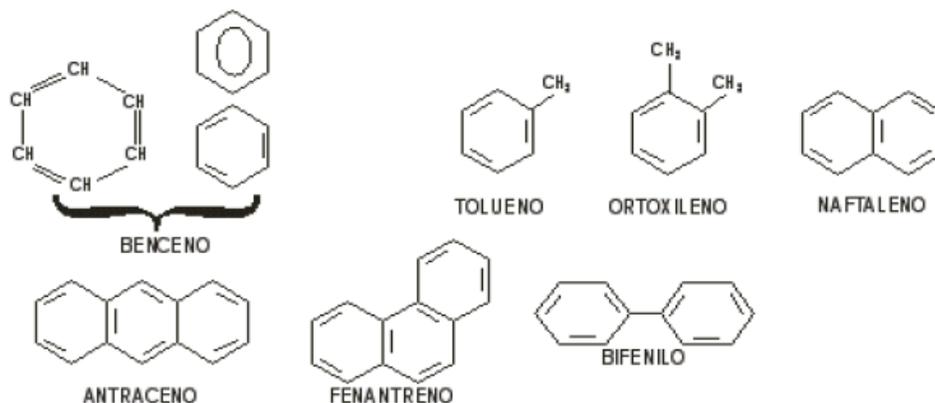


Figura 4. Ejemplos de Moléculas de Aromáticos

La relación atómica C/H es de 0,658, mientras que la relación de S/C es aproximadamente de 0,01 (Requena, 2007).

II.4.1.3 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, O, S y ocasionalmente Ni y V), un ejemplo de una molécula de resina se muestra en la Figura 5 (Lante, 1996).

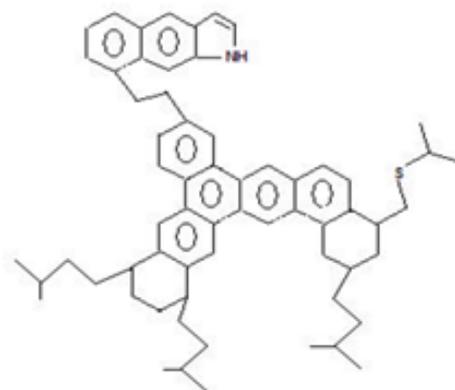


Figura 5. Ejemplo de la Estructura de las Moléculas de las Resinas

Las resinas representan, por lo general, la fracción con mayor carácter polar en los maltenos, así como también una fracción importante en los crudos pesados. Tienen un peso molecular comprendido entre 500 y 1.000 uma, una relación atómica C/H de $0,694 \pm 0,08$; una relación atómica O/C que varía entre 0,01 y 0,05 pero las relaciones atómicas N/C y S/C permanecen prácticamente constantes en 0,01 y 0,02 respectivamente (Requena, 2007).

Debido a su carácter aromático-polar no resulta fácil su separación de la fracción de aromáticos, siendo también posible su asociación con los asfaltenos. Es por esto que según algunos investigadores se habla de dos tipos de resinas, las resinas I son aquellas que co-precipitan con los asfaltenos y las resinas II permanecen con la fracción de maltenos (Requena, 2007).

En las resinas la relación de cadenas alifáticas/anillos aromáticos es mayor en comparación con la de los asfaltenos, puesto que las cadenas alifáticas son más largas en las resinas y tienen menor cantidad de anillos aromáticos. Esta estructura da la posibilidad que las resinas actúen como una interfase de polaridad media en los crudos (Requena, 2007).

II.4.1.4 Asfaltenos:

Son compuestos que se encuentran en el petróleo crudo y sus derivados con un peso molecular elevado (variando entre 3000 y 5000 uma) y de color oscuro, solubles en benceno y tolueno caliente e insolubles en n-pentano, es decir, representan la fracción del crudo que precipita al añadir cuarenta o más volúmenes de un compuesto alifático de bajo peso molecular, es decir, parafinas con un número de carbono entre cinco y ocho (normalmente se utiliza n-pentano y n-heptano). La fracción de asfaltenos en los fondos de vacío es una sustancia negra, no volátil, amorfa, presente como coloide disperso en aceite (Lante, 1996) (Requena, 2007).

Otras definiciones los consideran moléculas planas poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) y metales que existen en un estado de agregación en suspensión, rodeados y estabilizados por resinas que actúan

como agentes peptizantes; ejemplos de estructuras de asfaltenos se pueden apreciar en la Figura 6 (Petroperú, s.f.).

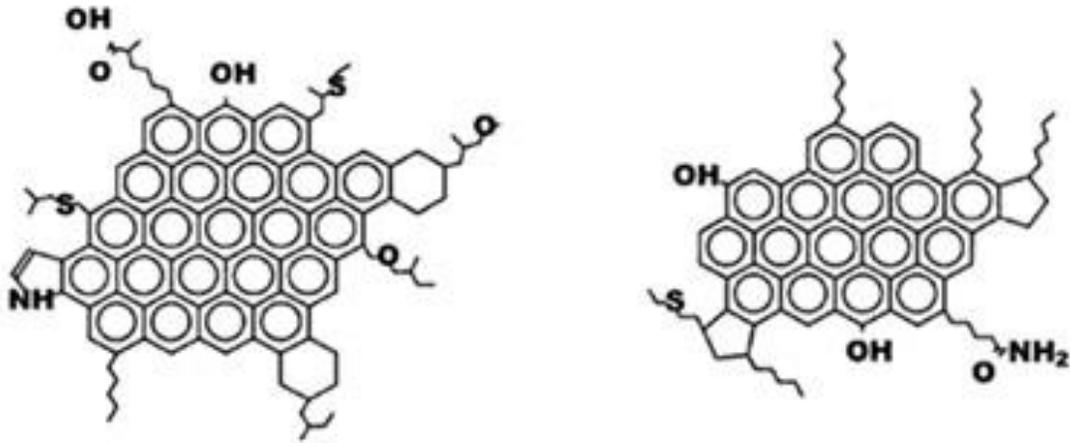


Figura 6. Ejemplos de la Estructura de las Moléculas de los Asfaltenos

La composición elemental y estructural presenta variaciones dependiendo del origen del crudo, sin embargo, los asfaltenos de los crudos pesados o sus residuales son, por lo general, de carácter predominantemente aromático con un contenido de hidrógeno comparativamente bajo.

Presentan una relación atómica C/H de 0,877; mientras que la relación O/C varía de 0,030 a 0,045 y la relación S/C varía de 0,001 a 0,049. Por otro lado el contenido de nitrógeno permanece prácticamente constante mostrando una relación N/C cercana a 0,02. Algunos estudios indican que los asfaltenos reaccionan a temperaturas moderadamente altas generando productos de menor peso molecular como resinas, aromáticos y saturados; por lo que actualmente se les consideran los componentes del crudo de mayor reactividad (Requena, 2007).

II.5 QUÍMICA DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

El proceso de coquización retardada convierte una mezcla de hidrocarburos pesados, como lo es un residual de petróleo proveniente de una unidad de destilación en gas, hidrocarburos livianos, nafta, gasóleo y coque.

El mecanismo exacto de la reacción de coquización 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:

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

Entonces, se puede decir, que la coquización es esencialmente una reacción de tres etapas, que consisten en craqueo térmico, polimerización y condensación. Las reacciones de craqueo son endotérmicas, por lo que requieren de 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 de un mayor tiempo de residencia.

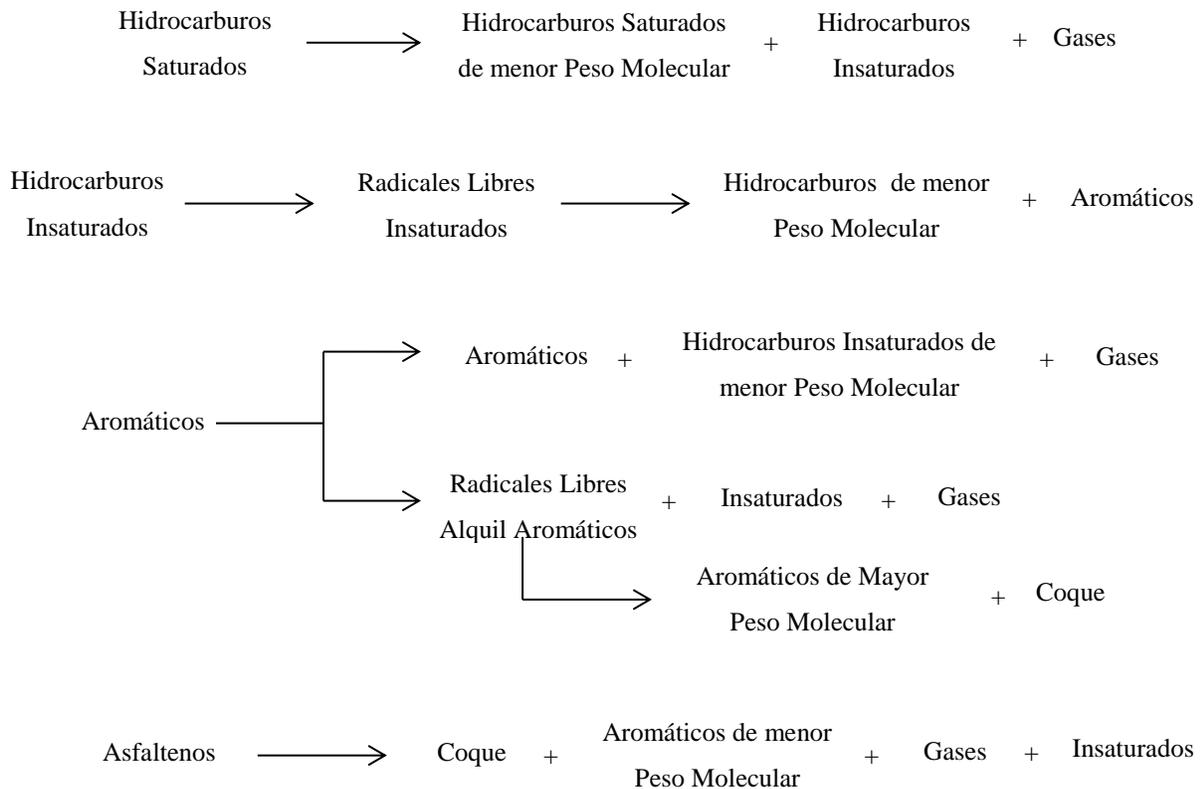
El craqueo térmico es la reacción mediante la cual los componentes de alto peso molecular, presentes en la alimentación, se descomponen en moléculas más livianas y de menor tamaño, que luego serán fraccionadas en gases, naftas y gasóleos. El mecanismo asociado a las reacciones de craqueo consiste principalmente en la ruptura de los 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 y mantenerla en el tambor de coquización, donde ocurren las otras dos etapas.

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.

Paralelamente a las reacciones mencionadas anteriormente ocurren reacciones secundarias de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno y azufre. Estos compuestos inorgánicos son convertidos en compuestos gaseosos, tales como sulfuro de hidrógeno y amoníaco (Linares, 2003).

II.5.1 Reacciones Típicas

Las reacciones claves en el proceso de coquización retardada son las de craqueo térmico que se muestran a continuación: (Perea, 2009)



II.6 PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA

Cuatro tipos de productos son generados por el proceso de coquización retardada: gas, nafta, gasóleo y coque (Salazar, 2012).

II.6.1 Gas

El gas producido en el coquizador se alimenta a una unidad de recuperación de vapor, donde el gas licuado de petróleo (LPG) y el gas combustible de refinería se producen. El gas LPG es tratado con H_2S y se obtiene gas combustible y C_3/C_4 , el LPG puede ser usado como materia prima para la alquilación o la unidad de polimerización.

II.6.2 Nafta

La nafta ligera de coquización, después de la estabilización en la unidad de recuperación de vapor, es a menudo endulzada para reducir los mercaptanos y luego es enviada al pool de gasolina. La nafta pesada es hidrotratada y se utiliza ya sea como materia prima del reformador catalítico o directamente enviada al pool de gasolina.

II.6.3 Gasóleo

El gasóleo liviano de coquización puede ser tratado con hidrógeno para la estabilización del color y usado en la refinería como combustible para calefacción. El gasóleo pesado es comúnmente utilizado como materia prima en el craqueador catalítico o hidrocraqueador.

II.6.4 Coque

Es un material carbonoso producido a partir de las 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, azufre, metales (vanadio y níquel principalmente) y cenizas (Linares, 2003).

II.6.4.1 Tipos de Coque

(a) Coque Esponja

El coque esponja se produce a partir de alimentaciones con alto o moderado contenido resino-asfaltenos. Dependiendo del tipo de alimentación usada en su obtención, el contenido de impurezas, azufre y metales, puede ser alto (azufre mayor al 3% p/p y metales menores de 700 ppm) o bajo (azufre menor de 3% p/p y metales menores de 700 ppm). Este coque está formado por poros pequeños y posee una textura cristalina, de paredes gruesas, su apariencia es semejante al de una esponja. Este coque es usado como combustible y como reductor en la industria metalúrgica (Linares, 2003).

(b) Coque Aguja

El coque aguja se produce a partir de materias primas altamente aromáticas, libre de asfaltos. La textura de su superficie se caracteriza por contener poros delgados y elípticos conectados entre sí, no direccionales y de paredes muy finas. Posee excelente conductividad eléctrica, buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica, bajo contenido de azufre y metales. El coque aguja es utilizado como materia prima en la fabricación de electrodos de grafito de alta calidad para la industria del acero (Salazar, 2012).

(c) Coque Colmena

Producido por alimentaciones de alto contenido resino-asfaltenos. 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 (Linares, 2003).

(d) Coque Perdigón

El coque perdigón se produce por alimentaciones con alto contenido de asfaltos, turbulencia en el tambor de coquización y altas temperaturas. Este coque se forma por

aglomeración de partículas de 2 a 10 mm de diámetro generando a su vez una partícula de mayor tamaño que se fractura y rompe con facilidad, en tanto que las pequeñas aglomeraciones son duras, densas y de baja porosidad. Dependiendo del contenido de azufre el coque perdigón es usado como combustible (Salazar, 2012).

II.7 CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN Y LOS PRODUCTOS

II.7.1 Análisis S.A.R.A.

El análisis S.A.R.A. consiste en separar los diferentes componentes de una muestra en cuatro fracciones: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, basándose en la diferencia de solubilidad en diversos solventes. Una vez obtenidas las fracciones, éstas pueden ser sometidas a distintos ensayos como infrarrojo (IR), difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear (RMN) que permitan establecer sus características generales y estructura molecular promedio, las cuales pueden ser empleadas en el desarrollo de modelos moleculares que expliquen el comportamiento del crudo y sus fracciones.

El proceso de separación puede ser por cromatografía de columna como se muestra en la Figura 7 o de capa fina mostrado en la Figura 8 ambos precedidos por la separación de las fracciones de maltenos (saturados, aromáticos y resinas) y asfaltenos.

Una vez separados los asfaltenos (precipitados) de los maltenos, ya sea por cromatografía de capa fina o de columna, se emplea n-hexano como eluyente adicionándolo continuamente hasta separar la fracción de saturados. Posteriormente se incrementa la polaridad del eluyente para extraer las demás fracciones, se suele emplear tolueno para separar los aromáticos y por último metanol para arrastrar las resinas. La columna emplea alúmina como relleno (Salazar, 2012).

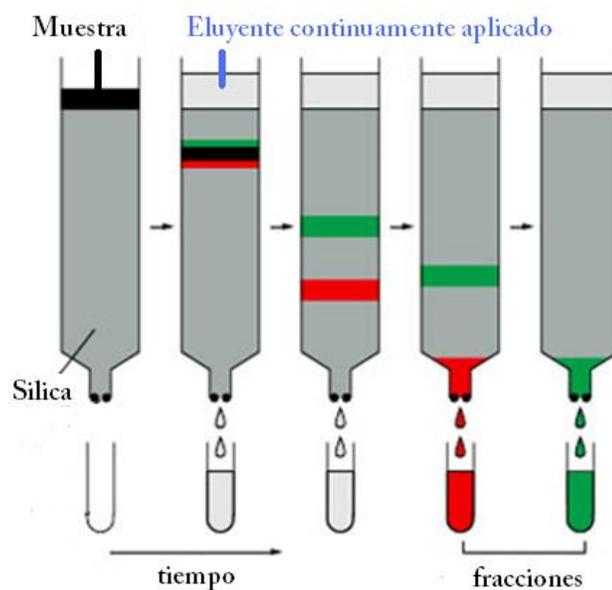


Figura 7. Fraccionamiento S.A.R.A. por cromatografía de columna (E, Sep-Dic 2009)

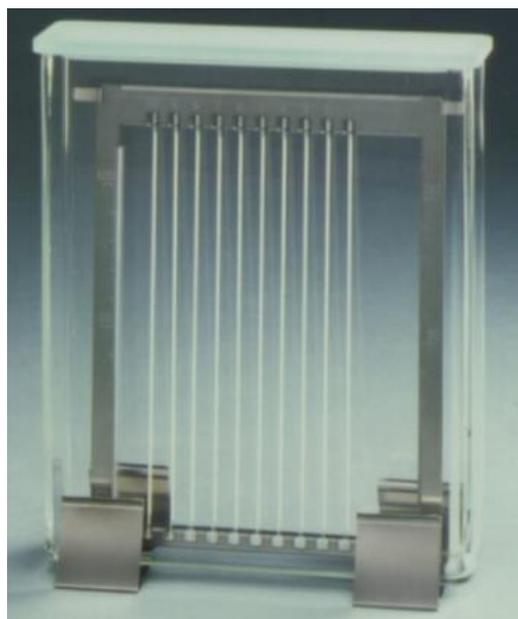


Figura 8. Fraccionamiento S.A.R.A. por cromatografía de capa fina (E, Sep-Dic 2009)

II.7.2 Carbón Conradson

El contenido de carbón Conradson de un hidrocarburo es la cantidad de residuos de carbón que deja un producto derivado del petróleo después de su evaporación y pirolisis y representa una medida del potencial del mismo a formar coque y se relaciona con el rendimiento de coque en el proceso de coquización 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 (Linares, 2003).

II.7.3 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica (Pineda, 2003).

El programa de temperatura puede ser a temperatura constante (isotérmico), calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son nitrógeno (N_2), aire, argón (Ar) y dióxido de carbono (CO_2)

Una característica fundamental de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, entre otros, mientras que no permite estudiar procesos como fusiones y transiciones de fase.

II.7.4 Análisis Inmediato

El análisis inmediato estudia los grandes grupos de materiales que conforman un corte petrolífero o carbón sin proporcionar información sobre su composición química o estructura interna. Mediante el análisis inmediato se obtiene la distribución de los productos que se pueden generar al realizar la pirolisis del material. Este

análisis comprende la medida del contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo (Salazar, 2012).

II.7.4.1 Humedad

Al comienzo de la formación del carbón, durante la acumulación de la materia orgánica, se encuentra en la presencia de agua provocando reacciones químicas como la hidrólisis. Conforme madura el carbón pierde agua y aunque en su etapa final se escapa casi toda, permanece un poco de humedad, esta humedad puede estar combinada químicamente dentro del carbón o puede proceder de una impregnación posterior. El contenido de humedad es un aspecto relacionado con la madurez del carbón siendo mayor cuanto menos evolucionado está (Díaz, 2002).

II.7.4.2 Cenizas

Se denomina cenizas al residuo sólido tras una combustión completa de toda la materia orgánica y de la oxidación de la materia mineral presente en el corte petrolífero o carbón. No es nunca igual al contenido en sustancias minerales del combustible antes de la combustión pues éstas modifican sus formas de combinación (Díaz, 2002).

II.7.4.3 Material Volátil

Durante la fase inicial del proceso de combustión se desprenden del corte petrolífero: volátiles, óxidos de carbono, metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular. El contenido en volátiles de un carbón constituye una importante propiedad de éste proporcionando una indicación de su reactividad y facilidad de ignición. En un análisis termogravimétrico el contenido de material volátil representa la pérdida de masa que experimenta una muestra desde los 100°C hasta la temperatura final de dicho análisis (Díaz, 2002).

II.7.5 Análisis Elemental

El análisis elemental de los cortes petrolíferos o carbón es importante ya que permite evaluar rápidamente la calidad de un corte o la eficiencia de un proceso de refino. Este análisis proporciona la composición química de los cortes petrolíferos o carbón en cuanto a los elementos que lo forman: carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre (Díaz, 2002).

II.7.5.1 Carbono e Hidrógeno

El contenido de carbono e hidrógeno permite estimar el dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) que se producirá en la combustión. Normalmente estos dos elementos se encuentran en el carbón constituyendo hidrocarburos complejos, si bien una parte del carbono se encuentran como carbonatos inorgánicos (Díaz, 2002).

La calidad de un corte petrolífero aumenta generalmente con la relación H/C en todos los casos con una disminución del contenido de heteroátomos, como nitrógeno azufre, metales, entre otros.

II.7.5.2 Azufre

El contenido de azufre presente en la alimentación influye directamente en la calidad de los destilados y el coque. El azufre presente en la alimentación genera reacciones de entrecruzamiento, las cuales inhiben la formación de las mesofases carbonosas. El azufre presente en los destilados y el coque genera problemas ambientales por las emisiones de SO_x a la hora de la combustión del material (Díaz, 2002).

II.7.6 Heteroátomos y Metales

La alimentación al proceso de coquización 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 está 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 pocas partes por millón hasta más de 1000 ppm (Gary & Handwerk, 1980), y su proporción en el crudo tiene considerable importancia. A su vez, el contenido de sodio tiene particular relevancia en el proceso de coquización retardada, puesto se presume que éste acelera las reacciones de formación de coque dentro de los tubos de los hornos (Linares, 2003).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se describen los pasos necesarios para cumplir con los objetivos propuestos de este Trabajo Especial de Grado. En el siguiente flujograma se señalan de forma simplificada los pasos seguidos:

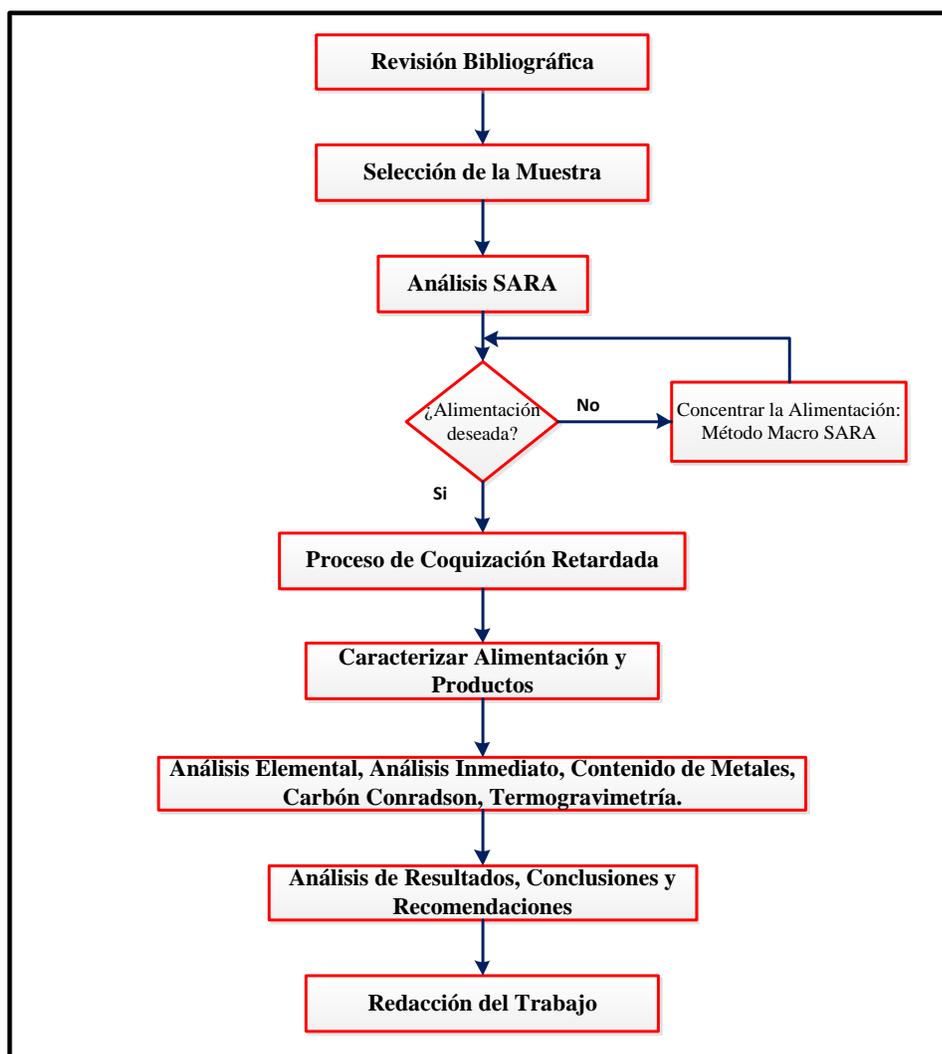


Figura 9. Flujograma demostrativo de los pasos a seguir para cumplir con los objetivos propuestos.

III.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una revisión bibliográfica con la finalidad de establecer las bases teóricas necesarias para la comprensión de los análisis realizados y los resultados obtenidos. Para ello se contó con tesis de grado, tesis de maestría, informes técnicos, publicaciones y libros de textos. La información teórica incluyó los siguientes tópicos:

- Proceso de Coquización Retardada:
 - Variables del proceso.
 - Química Involucrada.
 - Reacciones Típicas.
- Propiedades de la Alimentación y Productos:
 - Importancia de los grupos de hidrocarburos presentes
 - Conceptos básicos sobre pruebas de caracterización

III.2 IDENTIFICACIÓN DEL RESIDUAL BASE

El residual alimentado a la unidad de coquización retardada, debe ser un residual que posea en mayor porcentaje uno de los hidrocarburos S.A.R.A. La determinación de este porcentaje se realizó siguiendo el criterio de clasificación de los crudos en base a su composición, por lo que un residual se considera rico en una de las fracciones S.A.R.A. si el porcentaje en peso de ésta es mayor al 50%. Se seleccionó este criterio, ya que preparar alimentaciones con el 100% en peso de cada una de las fracciones, requeriría invertir mucho tiempo y cantidad de reactivos (solventes), además se debía establecer un parámetro reconocido en la industria petrolera.

Se contó con tres residuales base llamados: Amuay, Cardón y Petrozuata, a los cuales se les determinó su composición de hidrocarburos. El procedimiento realizado para la determinación consistió en un Análisis S.A.R.A. el cual se realiza siguiendo la Norma ASTM D 4124-09. El ensayo consistió en separar cada una de las fracciones

presentes basándose en los principios de adsorción y afinidad con solventes, utilizando una columna de alúmina calcinada grado cromatográfico.

En la Figura 10 se presenta un esquema que muestra, cómo se lleva a cabo este procedimiento:

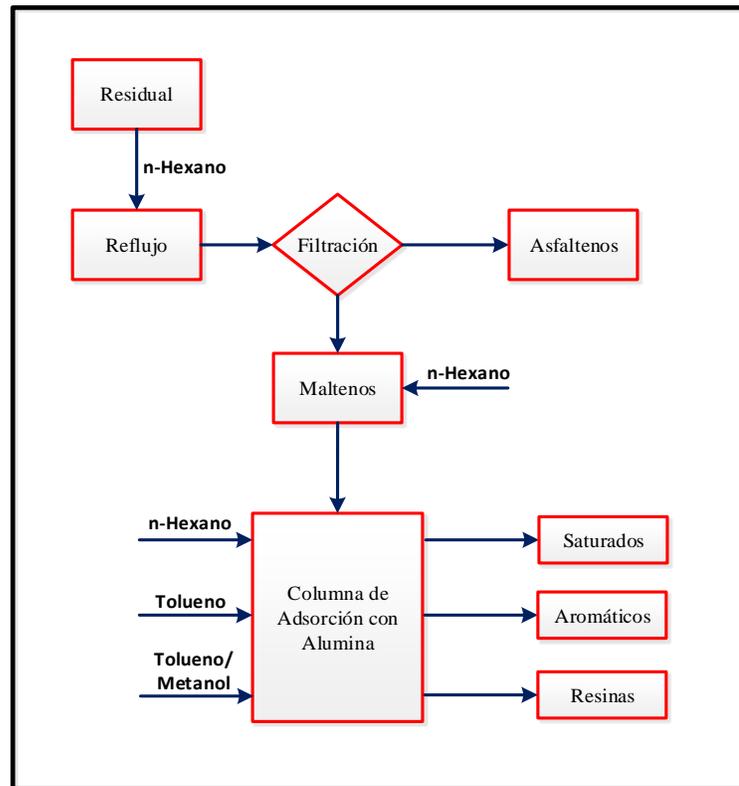


Figura 10. Flujograma demostrativo de los pasos seguidos al realizar el Análisis S.A.R.A.

III.2.1 Separación del Residual en Asfaltenos y Maltenos

La separación del residual en asfaltenos y maltenos se realiza considerando la solubilidad en n-hexano, debido a que los asfaltenos precipitan en su presencia por ser insolubles; mientras los maltenos conformados por saturados, aromáticos y resinas son solubles. La separación asfaltenos-maltenos se realiza mediante un reflujo del residual con n-hexano, con lo cual se precipitan los asfaltenos. La suspensión se filtra y se coloca en la estufa para secar el solvente y remover los asfaltenos. La

extracción de los maltenos se realiza recuperando el n-hexano usando un rotoevaporador.

III.2.2 Separación de Maltenos en Saturados, Aromáticos y Resinas

La separación de los maltenos en cada una de las fracciones (saturados, aromáticos y resinas), se realiza por medio de una columna empacada de alúmina calcinada. Los maltenos son diluidos en n-hexano y alimentados a la columna por la parte superior, previamente humedecida con n-hexano. La fracción de saturados se obtiene cuando se han introducido a la columna 150 ml de n-hexano y 33 ml de tolueno, la separación de los saturados se observa en la columna, ya que va descendiendo una banda de color amarillo, el eluato que se obtiene es de color amarillo.

La extracción de aromáticos se realiza usando 67 ml de Tolueno y 75 ml de una mezcla 50:50 tolueno-metanol con la que comienza la remoción de las resinas. La separación de los aromáticos y las resinas se observa en la columna, ya que va descendiendo una banda de color marrón y se queda depositada una de un color más oscuro. El eluato de los aromáticos es de color marrón. La fracción de resinas es la última que se recoge y posee un color más oscuro a la de los aromáticos.

Posteriormente, se eliminan los solventes de cada una de las fracciones separadas en un rotoevaporador aplicando vacío y se trasvasan a viales previamente pesados, se colocan en la estufa hasta que se sequen y finalmente se pesan, los porcentajes de cada fracción son obtenidos a través de un balance de masa.

III.3 PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Debido a que ninguno de los residuales base disponibles en el laboratorio, cumplían con la especificación de contener en su composición el 50% o más en uno de los hidrocarburos S.A.R.A. se realizó la preparación de la alimentación, dejando como criterio que un residual es rico en una de las fracciones si el porcentaje en peso de ésta es mayor al 50%.

La preparación de la alimentación consistió en mezclar la muestra de residual con un concentrado del hidrocarburo del cual se quería aumentar su porcentaje. La obtención del hidrocarburo concentrado se realizó aplicando una separación S.A.R.A.

Dicha separación se realizó tantas veces fue necesario ya que se debió obtener la cantidad suficiente de cada una de las alimentaciones. La cantidad necesaria se determinó por medio de un balance de masa y por el número de ensayos que se llevarían a cabo para cada alimentación.

La técnica de separación S.A.R.A. que se empleó es una variación de la norma ASTM D4124-09, modificación que fue desarrollada por (López, 2004). El método empleado propone el mismo principio de adsorción y afinidad con los solventes que se utiliza en la norma ASTM D4124-09, pero en vez de la columna, se emplean varios balones, entre los cuales se distribuye equitativamente una cantidad de 25 gramos de alúmina por gramo de maltenos.

La diferencia entre esta variación del método con el original, es que en la variación se puede utilizar un mayor volumen del residual, es decir, el método original se utiliza para pequeñas cantidades de masa mientras que la modificación de dicho método permite trabajar con grandes cantidades de masa, es por ello que a este método se le denominó “Macro-S.A.R.A.”.

El procedimiento Macro-S.A.R.A. se puede dividir en dos etapas. Primero se realiza una precipitación para extraer los asfaltenos, que luego son filtrados separando así a los maltenos y segundo los maltenos son adsorbidos sobre alúmina activada para luego ser separados en saturados, aromáticos y resinas por medio de su desorción con solventes que aumentan la polaridad. En la Figura 11 se observa un esquema del procedimiento de separación Macro-S.A.R.A.

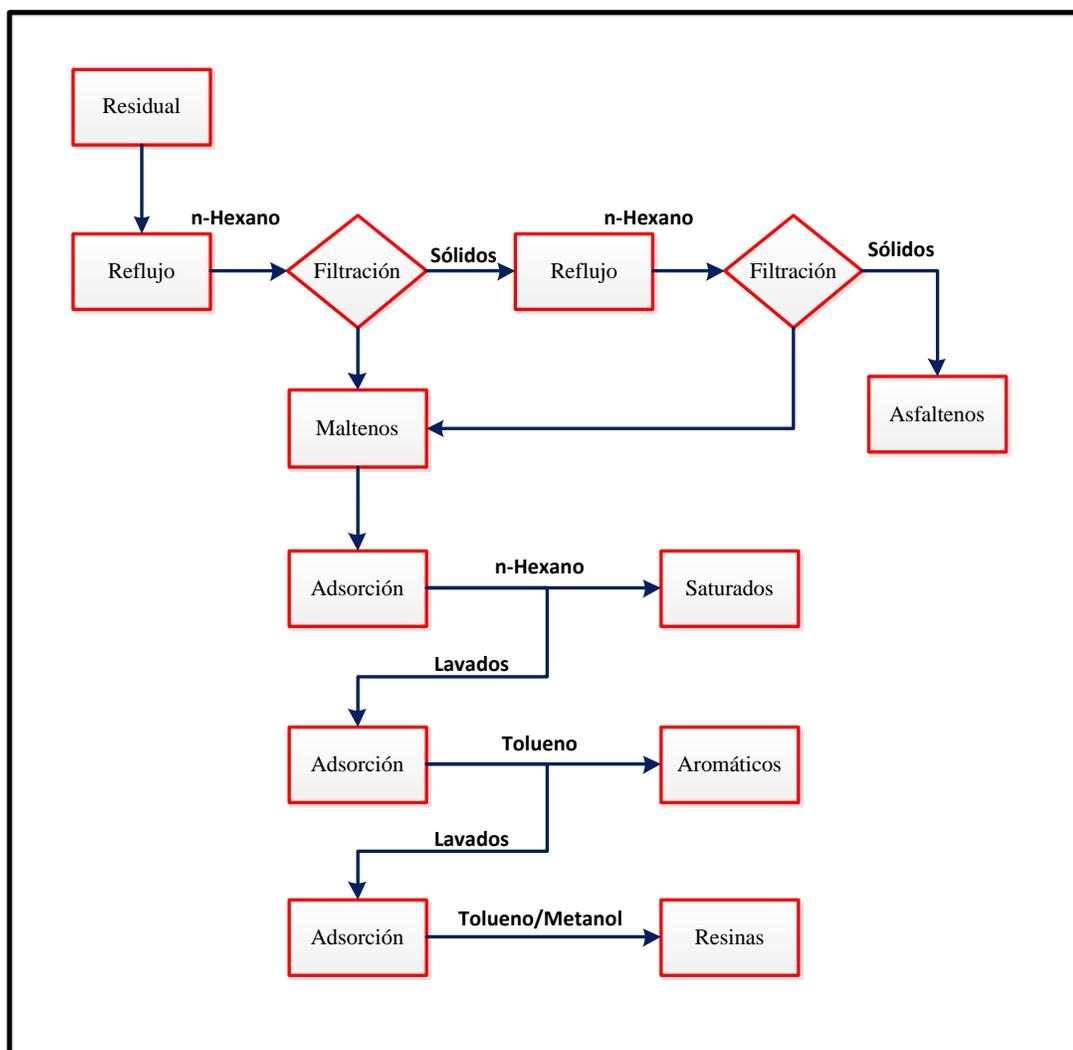


Figura 11. Flujograma demostrativo de los pasos llevados a cabo para realizar el Análisis Macro-S.A.R.A.

III.3.1 Procedimiento de separación Macro-S.A.R.A.

III.3.1.1 Separación de los asfaltenos

La separación de los asfaltenos presentes en los residuales se realiza considerando la solubilidad de estos en n-hexano, debido a que los asfaltenos precipitan en su presencia por ser insolubles; mientras que los maltenos, conformados por saturados, aromáticos y resinas permanece soluble. La Figura 12 muestra el sistema utilizado para realizar la separación.



Figura 12. Montaje para la separación asfaltenos-maltenos

La separación asfaltenos-maltenos se realiza mediante un reflujo del residual con n-hexano, con lo cual se precipitan los asfaltenos. La suspensión se filtra y se coloca en la estufa a 70°C con la finalidad de secar el solvente y facilitar la remoción manual de los asfaltenos. Para extraer los máltenos co-precipitados, los asfaltenos recogidos se llevan a reflujo con n-hexano. Luego se filtra y se deja secar en la estufa junto a los asfaltenos. Los filtrados se combinan y destilan para eliminar el solvente, finalmente son colocados en la estufa hasta alcanzar un peso constante, obteniendo así la fracción de maltenos.



Figura 13. Asfaltenos filtrados y secados. Fuente propia.

III.3.1.2 Separación Maltenos en Saturados, Aromáticos y Resinas

La separación de los maltenos se realiza utilizando el principio de adsorción y afinidad con solventes. Para la adsorción se utilizó alúmina calcinada grado cromatográfico. El calcinado de la alúmina se realiza colocándola en el horno a una temperatura de 425°C durante 16 horas. Luego se coloca en el desecador durante 3 a 5 horas evitando el contacto con el aire.

La alúmina calcinada se distribuye de forma equitativa (25 gramos de alúmina por gramo de maltenos) en cuatro balones de agitación de 1 litro a los cuales se les añade una pequeña cantidad de n-hexano, como se observa en la Figura 14, esto se realiza con la finalidad de mantener la alúmina impregnada y evitar así la desactivación.

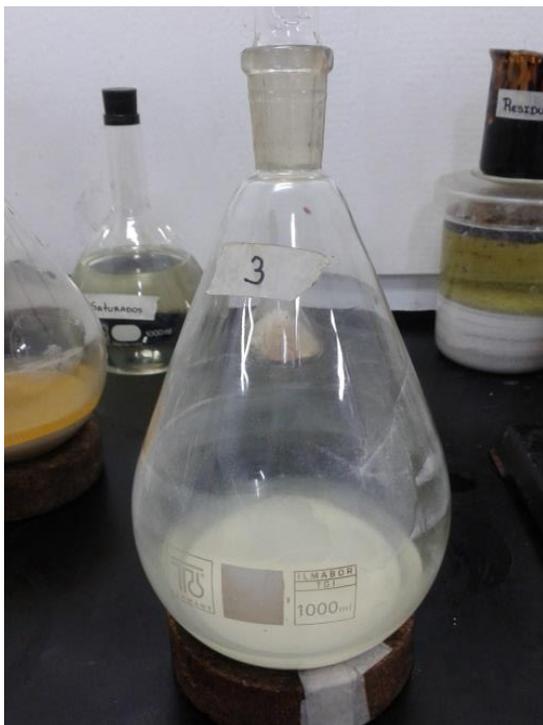


Figura 14. Balón con alúmina y n-hexano

La primera fracción a separar consistió en los saturados, para ello se diluyeron los maltenos en 10 mililitros de n-hexano por gramo de maltenos. La muestra diluida se agrega al primer balón que contiene alúmina, se agita por 25 minutos en un rotoevaporador, como se muestra en la Figura 15. Al terminar la agitación se deja

reposar por 25 minutos, luego el sobrenadante presente es trasvasado al segundo balón, mientras que al primer balón se le realiza un primer lavado añadiéndole un volumen de n-hexano igual al agregado para la dilución. La operación de agitación-reposo-trasvasado se repite para los cuatro balones hasta que se realizan cuatro lavados con n-hexano al primer balón. El líquido ligeramente amarillo que es obtenido se recolecta en un balón de capacidad adecuada y se rotoevapora al vacío para recuperar el n-hexano y obtener los saturados.

Una vez que se realiza el trasvasado del primer balón con el último lavado de n-hexano de la separación de la fracción de saturados comienza la separación de la fracción de aromáticos empleando tolueno. Se añaden 10 mililitros de tolueno por gramo de maltenos. El procedimiento de agitación-reposo-trasvasado es el mismo. El líquido color marrón y ligeramente café sobrenadante se recolecta en un balón de capacidad adecuada y se rotoevapora al vacío para eliminar las trazas de n-hexano, y luego el tolueno, de esta manera se obtiene cuantitativamente la fracción de aromáticos.

Por último para la separación de la fracción de resinas se emplea una mezcla equivolúmica de tolueno/metanol como solvente. Se añaden 10 mililitros de tolueno/metanol por gramo de maltenos luego de haber trasvasado la última carga de tolueno del primer balón en la separación de la fracción de aromáticos. Se realiza el procedimiento de agitación-reposo-trasvasado hasta completar los cuatro lavados del primer balón. El líquido sobrenadante de color negro se recolecta en un balón de capacidad adecuada y se rotoevapora al vacío para eliminar las trazas de metanol, y luego de tolueno, de esta manera se obtiene cuantitativamente la fracción de resinas.



Figura 15. Montaje para la separación de las fracciones del residual (rotovaporador, baño de calentamiento y bomba de vacío)

En la Figura 16 se pueden observar las fracciones separadas de saturados, aromáticos y resinas diluidas en sus respectivos solventes.



Figura 16. Fracciones obtenidas por medio de la separación Macro-S.A.R.A.

III.3.2 Mezclado

El proceso de mezclado se realizó sometiendo aproximadamente entre 10-20g de residual base a un calentamiento con agitación, a medida que se iba calentando el residual se añadía poco a poco la fracción deseada manteniendo la agitación. Esto se realiza hasta que la mezcla sea homogénea. En la Figura 17 se observa el montaje elaborado para realizar el mezclado.



Figura 17. Montaje para el mezclado residual-fracción.

III.4 UNIDAD DE COQUIZACIÓN RETARDADA A ESCALA LABORATORIO

III.4.1 Generalidades

La producción de coque, se realiza utilizando la unidad de coquización retardada a escala laboratorio construida por (Salazar, 2012), ubicada en el Laboratorio de Carbón de la Universidad Simón Bolívar. Para cada una de las alimentaciones se

llevaron a cabo 2 experimentos con la finalidad de asegurar no sólo la precisión de los resultados sino también la obtención de suficiente coque para su posterior análisis; resultando así ocho experimentos en total. La Figura 18, muestra las partes que comprenden la Unidad de Coquización Retardada.

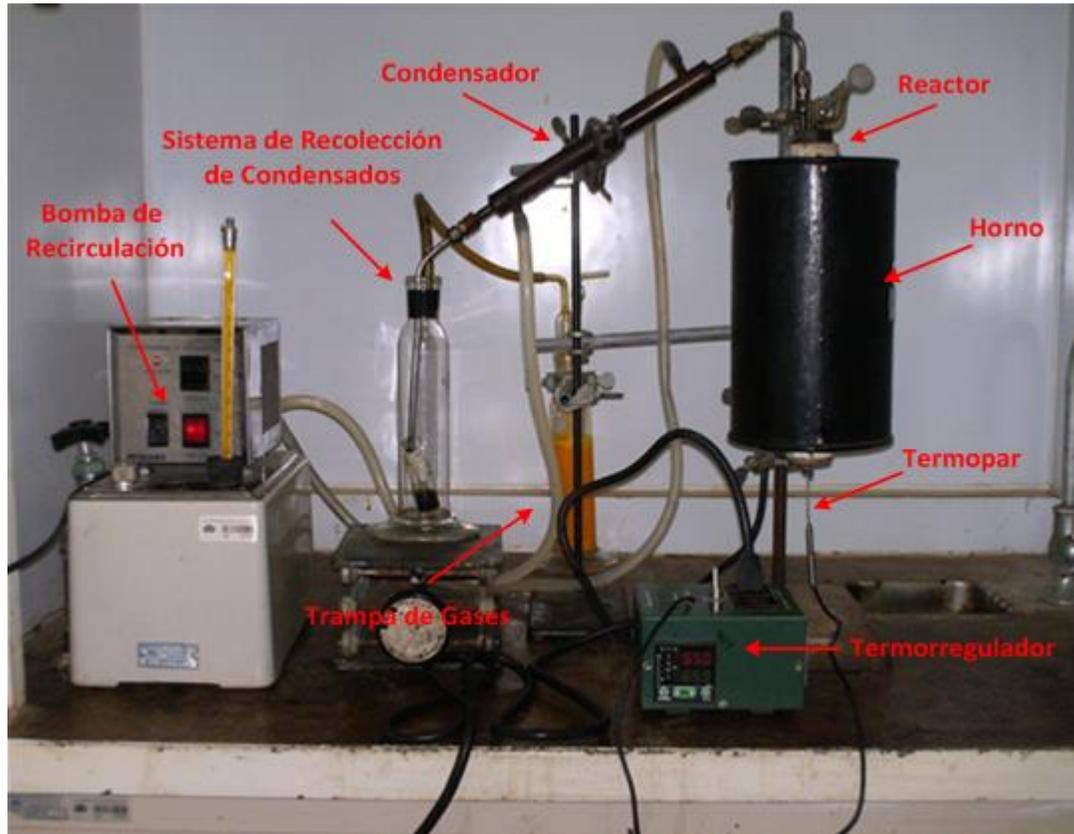


Figura 18. Unidad de Coquización Retardada a escala laboratorio.

III.4.2 Condiciones de Operación

El Proceso de Coquización Retardada se llevó a cabo a una temperatura de 650°C, presión atmosférica, un tiempo de reacción de 60 minutos y una rampa de calentamiento de 7°C/min. Todas estas variables fueron establecidas previamente en la Tesis de Maestría realizada por (Salazar, 2012).

III.4.3 Áreas de la Unidad de Coquización Retardada

La unidad de coquización retardada consta de cuatro áreas (Salazar, 2012):

Área de reacción. Conformada por un reactor de acero de 11,5 cm de longitud; 2,0 cm de diámetro interno; 2,4 cm de diámetro externo, además cuenta con un horno de material refractario el cual es controlado por un termorregulador y un termopar. Esta área trabaja en un rango de temperatura entre 500°C y 700°C y un tiempo de reacción entre 30 y 60 min. El incremento de la temperatura se realiza con una rampa de calentamiento entre 3°C/min y de 60°C/min.

Área de intercambio de calor. Conformada por un condensador doble tubo de cobre, el cual emplea agua de enfriamiento (circula por la chaqueta) impulsada por una pequeña bomba de recirculación.

Área de recolección de productos líquidos. Conformado por un recipiente de vidrio con un tapón de goma con dos (2) orificios; uno de ellos permite la entrada y descarga de la línea de tubería proveniente del Área de intercambio de calor a un vial donde se recolecta los productos líquidos. El otro orificio permite la salida de los gases no condensables a la trampa de gases.

Área de trampa para gases. Constituida por un recipiente de vidrio en donde los gases no condensables son burbujeados en una solución de acetato de cadmio, la cual atrapa los gases ácidos de azufre debido a la formación de un compuesto de coordinación entre el azufre y el acetato de cadmio. Los otros gases son expulsados hacia la campana de extracción para no generar sobre-presión en el sistema.

III.4.4 Puesta en Marcha de la Unidad de Coquización Retardada

A continuación se describen brevemente los pasos a seguir para llevar a cabo la Coquización Retardada:

1. Limpieza del condensador para eliminar residuos y posibles obstrucciones.
2. Limpieza del reactor.
3. Cargar el reactor con la masa de residual ésta debe estar comprendida entre 6-12g.
4. Introducir el reactor dentro del horno y realizar un ajustar con la llave.

5. Introducir la termocupla en el sistema conformado por el Horno-Reactor, asegurando que quede tocando las paredes del Reactor para evitar lecturas de temperatura erradas.
6. Ajustar y conectar el condensador al reactor.
7. Introducir un vial en el recipiente para condensados y conectar éste último al condensador.
8. Conectar el recipiente para condensados a la trampa de gases.
9. Conectar la bomba de agua y el termostato al tomacorriente.
10. Encender la bomba haciendo “click” en el botón “on” y empezar el calentamiento hasta llegar a una temperatura de 60°C.
11. Encender el termostato e iniciar una primera fase de calentamiento del reactor, incrementando la temperatura con una velocidad de 100°C cada tres minutos hasta llegar a 400°C.
12. Iniciar una segunda fase de calentamiento con una rampa de calentamiento previamente fijada desde 400°C hasta la temperatura final.
13. Dar por terminada la coquización cuando el volumen de líquido condensable es menor de 0,5 ml cada 2 minutos, tres veces consecutivas.
14. Apagar y desconectar la bomba de agua y el termostato.

III.5 CARACTERIZACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN Y LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN

III.5.1 Contenido de Carbón Conradson

La determinación del contenido de carbón Conradson se realizó según la Norma ASTM D1296. El ensayo consistió en pesar una muestra bajo una atmósfera de nitrógeno y calentarla hasta 500 °C a una velocidad controlada. El residuo carbonoso que queda en el recipiente, representa la cantidad de carbón presente en la muestra, la cual llevada a porcentaje en peso respecto a la muestra inicial resulta en el porcentaje

de carbón Conradson. El porcentaje de carbón Conradson está relacionado directamente con el rendimiento de coque producido.

III.5.2 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico se realizó de acuerdo a la Norma ASTM E1641, el ensayo consistió en observar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura, calentándola bajo atmósfera inerte de nitrógeno en un intervalo de temperatura entre 50-800°C a una velocidad de 10°C/min. El equipo utilizado fue una balanza marca TA Instrument, modelo TAQ500, la cual posee una temperatura máxima de operación de 1000°C.

III.5.3 Análisis Inmediato

El análisis inmediato se realizó mediante un analizador termogravimétrico TAQ-500 haciendo uso de la norma ASTM D5142. Este análisis comprendió la determinación de:

- Humedad
- Material Volátil
- Cenizas

III.5.4 Análisis Elemental

III.5.4.1 Determinación del contenido de carbono e hidrógeno

La determinación del contenido de carbono e hidrógeno presente en el residual se realizó según la Norma COVENIN 2596-89. El método consistió en quemar una cantidad determinada de muestra en un sistema cerrado, el cual consta de un tren de absorción, donde quedan fijados los productos de la combustión, y por diferencia de masas se conocen los porcentajes totales de carbono e hidrógeno presentes.

III.5.4.2 Determinación del contenido de azufre total

La determinación del contenido de azufre total se realizó según la Norma ASTM D4294. El ensayo consistió en quemar la muestra en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de 1250°C, en presencia de peróxido de hidrógeno, el cual absorbe los gases ácidos y por medio de una determinación volumétrica se determinó el azufre total.

III.5.5 Contenido de metales

La determinación del contenido de metales (V y Ni) se realizó según la Norma EPA-6010. El método describe la determinación de multi-elementales por ICP-AES utilizando sistemas ópticos secuenciales o simultáneos y visualización axial o radial del plasma. El instrumento mide los espectros de emisión característicos por espectrometría óptica, relacionándolos con la concentración de los metales presentes en las muestras.

En la Tabla 2 se presenta un resumen del total de ensayos realizados, teniendo en cuenta que fueron 5 muestras de residuales con lo cual se produjeron 5 tipos de coque y 5 tipos de líquidos condensables.

Tabla 2. Resumen de Pruebas Realizadas

Prueba	Residual	Coque	Líquidos Condensables
Carbón Conradson	8	-	-
Termogravimetría	5	5	-
Contenido de Metales	4	4	-
Análisis Elemental:	-	-	-
Contenido de Carbono e Hidrógeno	10	10	-
Contenido de Azufre	10	10	10
Análisis Inmediato:	-	-	-
Contenido de Cenizas	-	4	-
Contenido de Humedad Total	4	4	-
Contenido de Material Volátil	4	4	-

Las pruebas de termogravimetría y contenido de metales fueron realizados por técnicos del laboratorio, ya que se tratan de equipos delicados que requieren una técnica especializada para su uso.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y los análisis de las pruebas realizadas tanto a las alimentaciones como a los productos del proceso de coquización retardada. Con la finalidad de presentar los resultados de manera simplificada y ordenada se establece una nomenclatura para identificar cada una de las muestras. Para ello se estableció el siguiente orden:

- El primer término corresponde al tipo de muestra
- El segundo término al origen o fracción que se tiene en mayor porcentaje.

En las Tablas 3 y 4 se presentan los términos utilizados

Tabla 3. Tipos de muestras

Muestra	Nomenclatura
Residual	R
Coque	C
Líquidos Condensables	L
Gases	G

Tabla 4. Identificación para el origen o fracción que se encuentra en mayor porcentaje en la alimentación y productos.

Alimentación/Productos	Nomenclatura
Saturados	2
Parafinas	3
Aromático	4
Resinas	5
Asfaltenos	6

Por ejemplo, si se habla del residual que posee en mayor porcentaje la fracción de aromáticos este se identifica como R4, donde:

R = Residual

4 =Aromático

IV.1 Identificación de los Residuales Base

En la Figura 19 se presenta la composición que posee cada uno de los residuales base evaluados. Como se puede observar el residual que presentan una mayor cantidad de asfaltenos es el Amuay, mientras que Cardón posee un mayor porcentaje en aromáticos y resinas. A su vez Petrozuata tiene una composición similar en las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos. Con respecto al porcentaje de la fracción de saturados presente se encontró que para los tres residuales la cantidad de esta fracción fue muy pequeña.

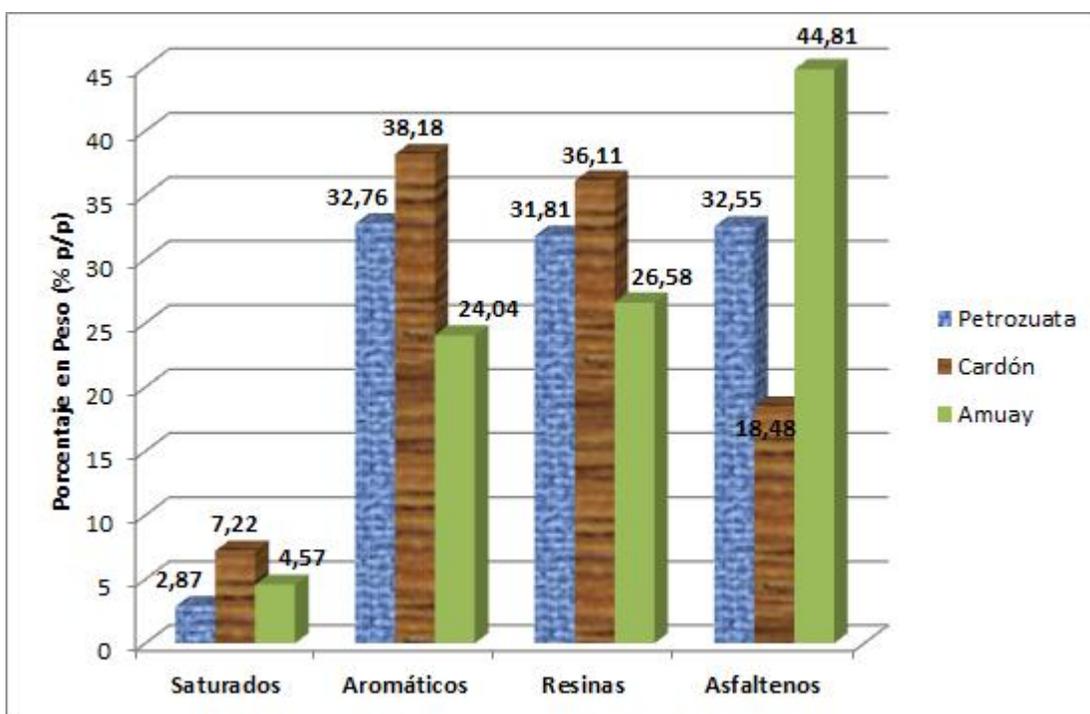


Figura 19. Composición S.A.R.A. de los Residuales Disponibles

Debido a que ninguno de los residuales base cumplió con el criterio de poseer más del 50% en una de las fracciones se debieron preparar los residuales concentrados en la cada fracción S.A.R.A. Por lo que se hizo necesario obtener cada una de las fracciones por separado con el fin de unir las nuevamente en cantidades apropiadas para formar los residuales deseados.

Debido a la poca masa disponible de los residuales Amuay y Cardón, el residual Petrozuata fue el seleccionado como la primera opción para la obtención de las fracciones, puesto que de este residual se contaba con una gran cantidad de masa. Sin embargo, con la finalidad de realizar la menor de cantidad de separaciones y así ahorrar en el consumo de los distintos reactivos, se utilizó como base para la preparación de cada uno de los residuales, el residual en donde la fracción a concentrar fuese mayor. Por lo que para la preparación del residual asfáltico se utilizó el residual Amuay. Debido a que la masa disponible del residual Cardón era muy limitada, no se pudo utilizar para preparar los residuales aromáticos y resínicos, sino que sólo se pudo utilizar para uno de ellos (residual resínico), con el fin de optimizar el tiempo de trabajo partiendo de que la fracción de resinas es la última que se obtiene en la separación S.A.R.A. Para preparar el residual aromático se utilizó el residual Petrozuata debido a las limitaciones de masa del residual Cardón.

La preparación del residual saturado se realizó utilizando el residual Petrozuata como base. Como se dijo anteriormente la fracción de saturados se encuentra en pequeñas cantidades en los tres residuales, por lo que para obtener la fracción concentrada se necesitaría separar una gran cantidad de residual; de modo que para preparar 34g de residual saturado, sería necesario obtener al menos 17g de saturados del residual de Petrozuata, lo cual requeriría separar aproximadamente 600g del respectivo residual, necesitando aproximadamente 6 L de hexano sólo para separar los asfaltenos (10ml hexano/1g residual) y aproximadamente 4 L para obtener finalmente los saturados (10ml hexano/1g maltenos). Por lo anteriormente expuesto y con el fin de optimizar el tiempo y disminuir el uso de los distintos reactivos, la preparación del residual saturado se realizó con los saturados obtenidos al separar las otras fracciones, es decir, no se realizó un fraccionamiento único para la obtención de saturados.

Para establecer un patrón de comparación del residual saturado y debido a que éste no fue suficiente para realizar todos los análisis, fue necesario utilizar un sustituto para los saturados. Un sustituto apropiado y de fácil disponibilidad fueron las parafinas, ya que éstas representan un compuesto saturado y son de venta libre en farmacias. Se

preparó un residual parafínico utilizando el residual Petrozuata como base, para obtener la cantidad suficiente de coque y líquidos condensables.

Finalmente se muestra un resumen en la Tabla 5, en donde se indica cual residual base se utilizó para preparar cada tipo de residual utilizando extractos concentrados provenientes del residual Petrozuata.

Tabla 5. Residuales Base utilizados para la obtención de los Residuales Preparados.

Tipo de Residual	Residual Base		
	Amuay	Cardón	Petrozuata
R2	-	-	X
R3	-	-	X
R4	-	-	X
R5	-	X	-
R6	X	-	-

IV.2 Preparación de la Alimentación

En la Tabla 6 se observan las concentraciones de los residuales preparados. Para obtener una concentración de 53,92% en resinas en el residual R5 y 53,45% en aromáticos en el residual R4, fue necesario utilizar un concentrado de 14,1g de resinas y 14,15g de aromáticos, los cuales se obtuvieron en 10 semanas.

En el caso de los asfaltenos sólo se requirieron 6,25g de los mismos para preparar el residual R6 y obtener una concentración de 50,42%, compuestos que se obtuvieron en aproximadamente 2 semanas. Por último para lograr una concentración de 56,58% de saturados se utilizó un concentrado de 9,40g del mismo, el cual se obtuvo en aproximadamente 16 semanas.

Tabla 6. Composición S.A.R.A. de los Residuales Preparados.

Composición Residual	Concentración (% p/p)			
Tipo de Residual	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
R2	56,58	14,65	14,22	14,55
R3	53,38	15,73	15,27	15,62
R4	1,99	53,45	22,02	22,53
R5	5,21	27,54	53,92	13,33
R6	4,11	21,60	23,88	50,42

Se hace énfasis en el tiempo de obtención de cada una de estas fracciones debido a que ello representó más del 70% del tiempo invertido en el trabajo, motivo por el cual a medida que se obtenían las fracciones, se procedía a preparar los residuales respectivos para poder llevar a cabo los procesos de coquización retardada.

Por otro lado, para preparar el residual R3 no se requirió un tiempo previo debido a que se utilizó parafina líquida comprada en una farmacia.

IV.3 Caracterización de la Alimentación

IV.3.1 Carbón Conradson

En la Figura 20 se muestra el porcentaje de carbón Conradson obtenido para cada uno de los residuales preparados así como también de sus respectivos residuales base. Este porcentaje muestra la tendencia que tiene cada uno de los residuales a la producción de coque, por lo que se espera que el residual R6 tenga el mayor rendimiento de este producto, mientras que el parafínico sólo presente un poco más del diez por ciento según lo estudiado por (PDVSA-CRP, s.f.).

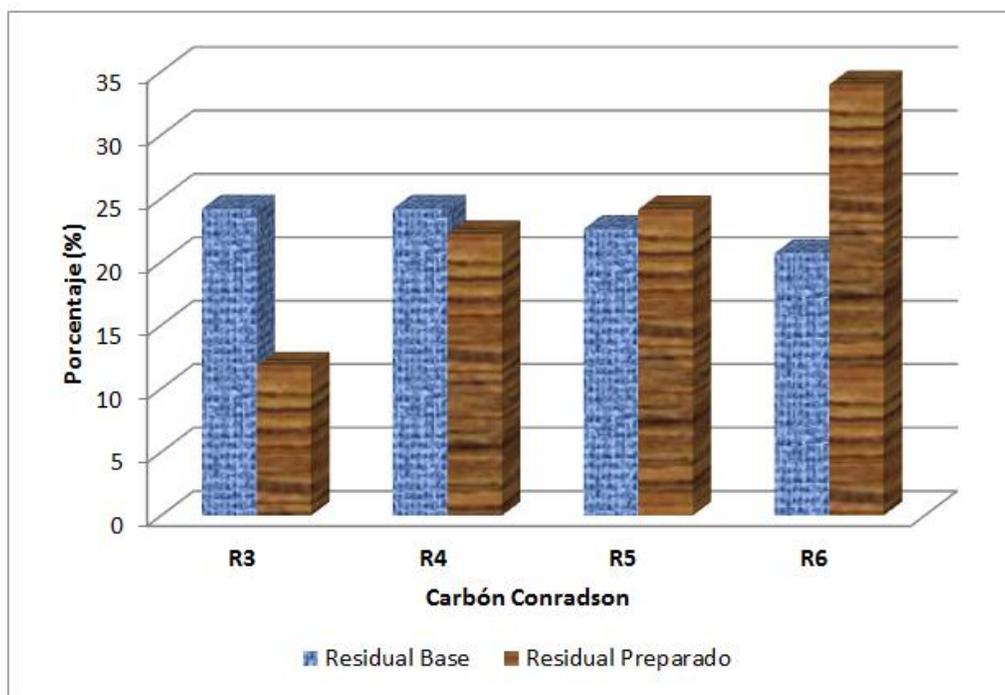


Figura 20. Carbón Conradson de los Residuales Base y de los Residuales Preparados

Comparando el porcentaje de carbón Conradson obtenido para los residuales base con el de los residuales preparados, se tiene que al aumentar la concentración de una de la fracciones S.A.R.A., se modifica el contenido de carbón fijo presente. Observando que para R3 y R4 el porcentaje de carbón Conradson disminuye, mientras que para R5 y R6 aumenta, esto se debe a que tanto la fracción de resinas como de asfaltenos están constituidas por moléculas pesadas las cuales favorecen la formación de coque (Requena, 2007), mientras que las fracciones de parafinas y aromáticos son moléculas más livianas que favorecen la producción de líquidos disminuyendo así la formación de coque. (Linares, 2003).

IV.3.2 Termogravimetría

La Figura 21 representa el termograma de los residuales preparados. En éste se puede observar la relación que tiene la pérdida de peso con la temperatura. Para los residuales R2, R4, R5 y R6 se tiene que el porcentaje de pérdida de peso (descomposición) es similar, por lo que estos cuatro residuales tienen una

composición muy parecida en compuestos con temperatura de descomposición menor de 500°C.

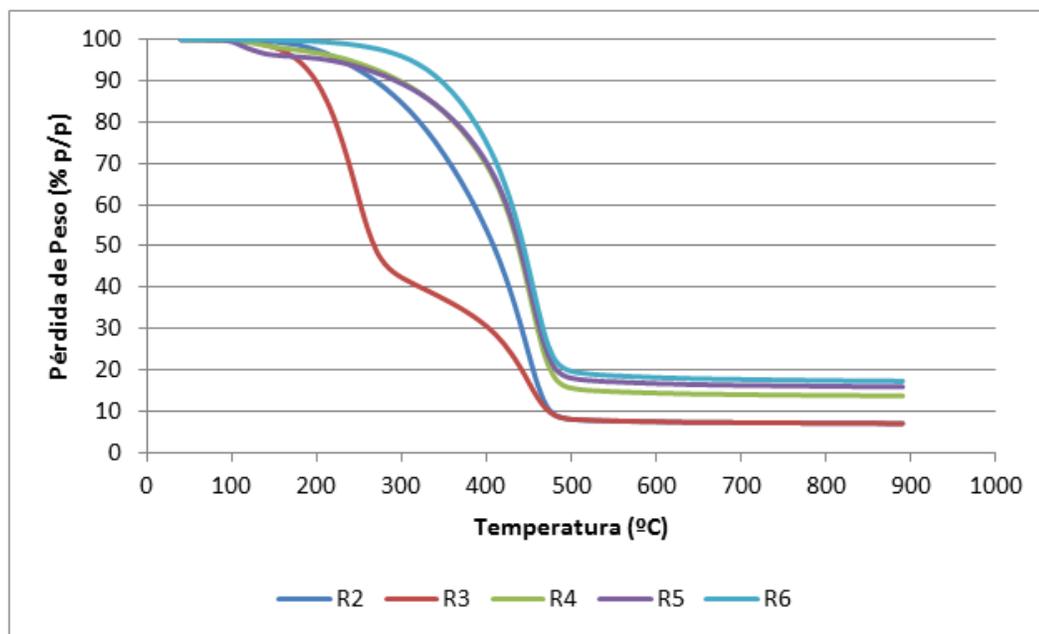


Figura 21. Análisis Termogravimétrico de los Residuales Preparados: Curva de Pérdida de Peso.

Para el residual R3 la descomposición ocurre de forma más violenta, esto se debe a que como R3 es el residual parafínico existe una mayor presencia de compuestos de bajo peso molecular, además ésta no fue extraída de un residual de vacío.

Por otro lado una información muy importante en el caso de las 5 curvas, es que a partir de aproximadamente 500°C la pérdida de masa es prácticamente constante, y observándolo desde el punto de vista de la derivada en la Figura 22 se aprecia que ésta tiende a ser prácticamente cero. Este resultado es significativo desde el punto de vista de la coquización retardada, debido a que esto indica que la temperatura mínima para llevar a cabo el proceso de coquización debe ser 500°C, ya que a esta temperatura se han craqueado la mayoría de los compuestos, es decir, que con ello se vislumbra que al trabajar a temperaturas mayores a los 500°C, como por ejemplo 550°C, se pueden obtener resultados favorables en dicho proceso asegurando una conversión total, ya que un aumento aún mayor de la temperatura no tendría entonces un efecto significativo en el proceso.

Desde el punto de vista cinético se tiene que el residual (R) se transforma en Gases y Vapores (G) y al mismo tiempo en Sólidos (S), asumiendo que las reacciones de la coquización retardada son independientes entre sí, se tienen las siguientes ecuaciones químicas:



Cada ecuación con su respectiva constante de rapidez (K_2 y K_3 respectivamente).

En el análisis termogravimétrico se puede observar que a una temperatura entre 150-500°C se favorece la primera reacción (Ecuación 2) que consiste en las reacciones de craqueo, ya que en este intervalo de temperatura en la Figura 21 se observa una gran pérdida de masa correspondiente a la producción de volátiles. Luego a temperaturas mayores de 500°C se ve favorecida la segunda reacción (Ecuación 3) por lo que se tiene que a temperaturas mayores de 500°C predominan las reacciones de condensación, por lo que $K_3 \gg K_2$, es decir, se siguen llevando a cabo las reacciones de craqueo pero se tienen rendimientos muy bajos, debido a que como se observa en la Figura 21, la pérdida de masa es baja entre 500 y 900°C.

Adicionalmente, al comparar R2, R4, R5 y R6, se tiene que a más de 600°C las curvas forman escalones, observando que el residual con mayor pérdida de masa es R2 por ser el que posee una mayor concentración de livianos (saturados), luego le siguen R4, R5 y R6. Este resultado se debe a que el grupo funcional mayoritario influye en el punto de ebullición del residual, es decir, a medida que el residual se hace más pesado, aumentan el punto de ebullición (Liceoagb, s.f.).

La Figura 22 representa los termogramas de la derivada de la pérdida de peso, en estos se observa cuán rápido es el cambio de peso respecto a la temperatura durante los ensayos termogravimétricos así como también la temperatura máxima de reacción para la descomposición.

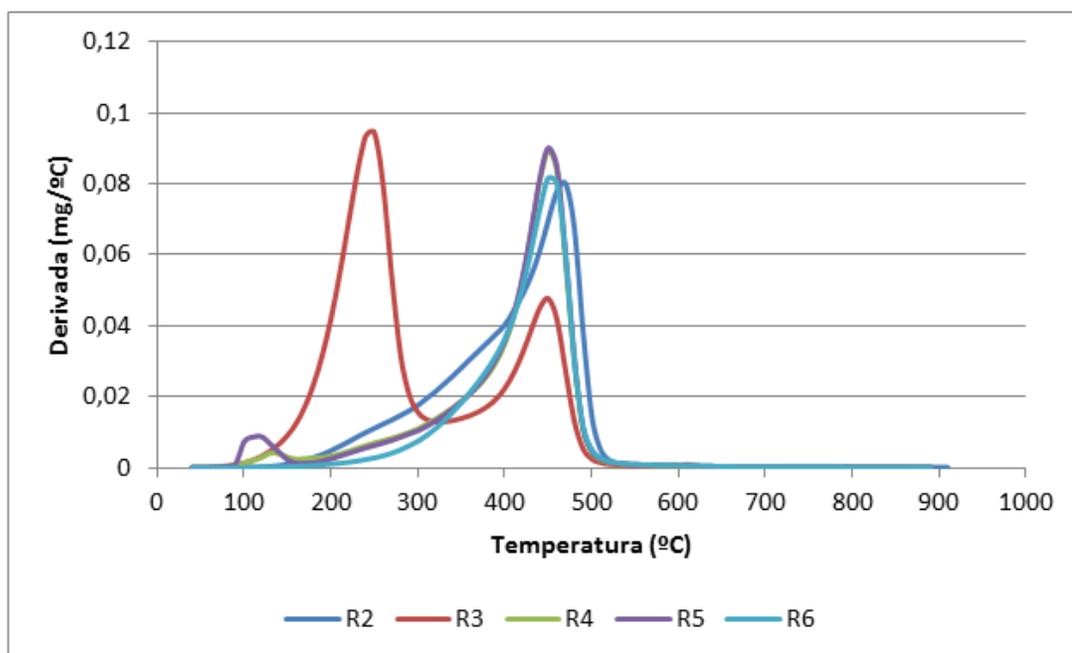


Figura 22. Análisis Termogravimétrico de los Residuales Preparados: Curva de la Derivada de la Pérdida de Peso.

Todos los residuales presentan un pico en el intervalo 440-460°C, el cual representa la temperatura máxima de reacción para que se lleve a cabo la descomposición de una forma rápida y eficiente. A temperaturas mayores de 500°C, la velocidad de reacción disminuye de forma drástica, aumentando el tiempo que se requiere para lograr altas conversiones.

En el caso de R3 se puede apreciar además un segundo pico a una temperatura de aproximadamente 250°C, el cual corresponde al punto de autoignición de la parafina líquida (Paraffin Oils, 2004).

Adicionalmente, R5 también posee un segundo pico a una temperatura de aproximadamente 100°C, éste corresponde a la vaporización del agua presente, ya que como se muestra en la Tabla 7 el residual R5 presenta el mayor contenido de humedad, lo que se puede atribuir a una posible elevada concentración de humedad en el ambiente durante el calentamiento para la preparación del residual o a un indebido almacenamiento luego de su preparación.

IV.3.3 Análisis Inmediato

Los resultados obtenidos al realizar el análisis inmediato a los diferentes residuales se muestran en la Tabla 7. En ésta se puede apreciar que existe una disminución en cuanto al contenido de material volátil a medida que el grupo mayoritario del residual se hace cada vez más pesado, debido a que la relación C/H aumenta (Requena, 2007).

Tabla 7. Análisis Inmediato de los Residuales Preparados

Residual	Contenido de	
	Humedad (%)	Material Volátil (%)
R2	0,09259	93,00
R3	0,1548	93,00
R4	0,2226	86,31
R5	0,4808	84,11
R6	0,01082	82,74

Con respecto a los residuales R4, R5 y R6 se tiene que el porcentaje de material volátil se redujo en menor proporción que para los dos primeros residuales, por lo que se presume que al aumentar la concentración de la fracción se realizó una reestructuración o rearrreglo de las moléculas.

El contenido de humedad en los residuales es bajo, ya que como se esperaba al preparar residuales a base de residuales de vacío el contenido de agua presente ya fue extraído en procesos anteriores.

IV.3.4 Análisis Elemental

En la Tabla 8 se presenta el contenido de carbono, hidrógeno y azufre de todos los residuales. Al observar esta tabla, se tiene que el contenido de carbono en cada residual representa alrededor de un 80% y éste aumenta a medida que el grupo mayoritario del residual se hace cada vez más pesado, a excepción de R3 y R5.

En el caso de R3, éste presenta un alto contenido de carbono a pesar de tratarse del residual parafínico. Este comportamiento se puede atribuir a que el compuesto parafínico se trata de una sustancia adquirida de forma comercial, y las variaciones en sus propiedades dependen de la configuración que adopten los átomos de carbono e hidrógeno en las moléculas a la hora de su obtención, ya sea de bajo peso molecular

donde predominan los hidrocarburos de cadena lineal o parafinas normales, o de alto peso molecular, donde son mayoritarios los hidrocarburos ramificados o isoparafinas, y los cíclicos (Caba, 2003).

Para R5 se tiene que el porcentaje de carbono es menor a R4, debido a que la fracción de resinas tiende a poseer estructura químicas con sustituciones de carbono por S, N y O (G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., s.f.), incrementando así la concentración en estos heteroátomos y por ende disminuyendo la de carbono.

Con respecto al contenido de hidrógeno se tiene que éste disminuye a medida que aumenta la cantidad de insaturaciones (Requena, 2007), tales como heteroátomos, anillos aromáticos y cadenas sustituyentes, es decir, a medida que el residual se hace más pesado.

Tabla 8. Análisis Elemental de los Residuales Preparados y de los Residuales Base

Residual	Contenido de		
	Carbono (%)	Hidrogeno (%)	Azufre (%)
Petrozuata	82,25	8,44	5,53
Amuay	83,28	10,54	3,93
Cardón	83,29	10,06	4,42
R2	78,46	8,08	3,66
R3	80,24	7,62	1,81
R4	80,08	5,78	4,67
R5	79,61	4,90	4,58
R6	81,93	4,04	4,69
*Residual Mesa	72,99	9,78	2,66

* Residual referencia reportado por (Salazar, 2012)

Por otro lado, se observa que el contenido de carbono e hidrógeno para los residuales preparados es menor al que presentan los residuales base. Esto se puede deber a que al realizar las nuevas concentraciones en los residuales preparados además de variar el contenido de carbono e hidrogeno también se modifica el contenido en otros heteroátomos (N y O) por lo que las concentraciones en general se ven modificadas. Por ello para apreciar las variaciones en el contenido de carbono e hidrógeno es mejor establecer la relación C/H de los residuales.

La Figura 23 muestra la relación atómica C/H para cada uno de los residuales, en ella se observa que a medida que el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado la relación C/H es mayor, esto indica que al incrementar la presencia de moléculas de mayor peso aumenta el grado de condensación de los componentes del residual (Requena, 2007). Por lo que R6 que corresponde al residual asfáltico presenta la mayor relación C/H y posee un mayor rendimiento a la producción de coque, en cambio para R2 y R3 que son los residuales saturados y parafínico la relación C/H es menor a uno por lo que presentan un mayor rendimiento a la producción de gases y livianos.

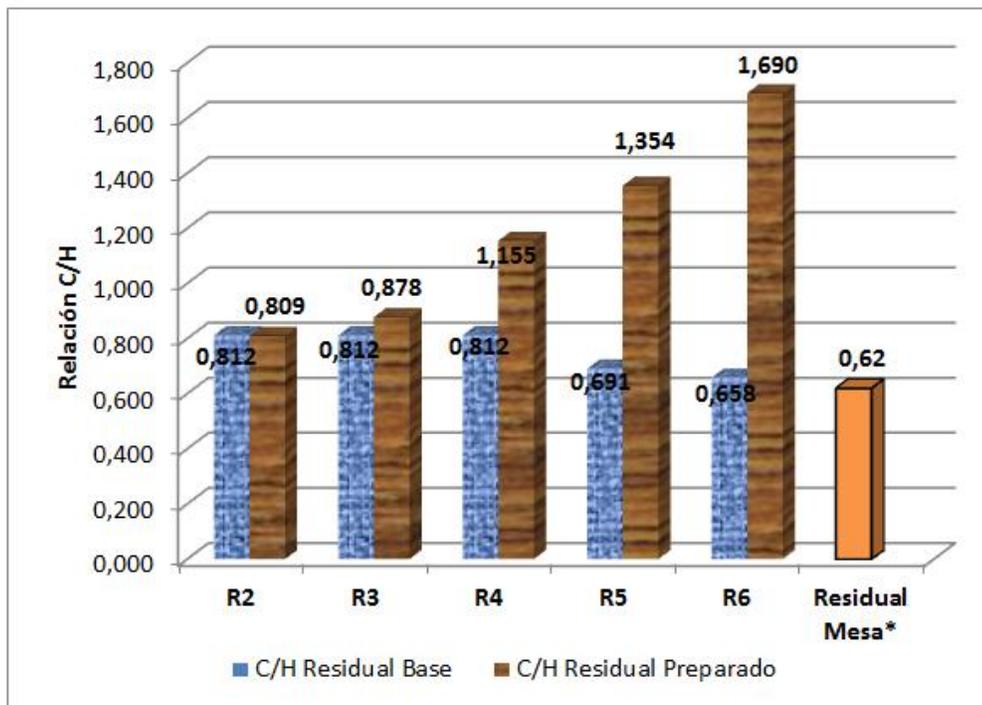


Figura 23. Relación C/H de los Residuales Base y Preparados

* Residual Mesa fue analizado por (Salazar, 2012)

En la Figura 23 también se observa la relación C/H de los residuales base, al comparar ésta relación C/H con la de los residuales preparados. Se tiene que para R2 y R3 la relación C/H es mayor a la esperada, ya que al aumentar la presencia de saturados y parafinas se esperaba que el contenido de hidrogeno aumentaría, por lo

que se presume que esta diferencia se debe a errores desde el punto de vista experimental en la estimación del análisis elemental.

Con respecto a los residuales R4, R5 y R6 se observa un aumento en la relación C/H a medida que se aumenta la concentración de moléculas cada vez más pesadas lo que evidencia que se logró aumentar el contenido de carbono disminuyendo el de hidrógeno.

En la Figura 23 también se incluye la relación C/H del residual Mesa analizado por (Salazar, 2012), valor que constata la reproducibilidad los resultados obtenidos.

Con respecto al contenido de azufre presentado en la Tabla 8 se tiene que este aumenta a medida que aumenta la concentración en fracciones más polares y de mayor peso, con excepción a R5. Por lo que se tiene que los residuales R4 y R6 contienen una mayor cantidad de heteroátomos de azufre asociada a su estructura, a diferencia de los residuales R2 y R3 ya que la fracción de saturados y parafinas no presentan heteroátomos (Requena, 2007). En el caso de R5, aunque su contenido de azufre es menor al presentado por R4 y R6, se debe considerar un aumento respecto a su residual base.

En la Tabla 9 se muestra el porcentaje de variación del contenido de azufre de cada uno de los residuales preparados con respecto al residual base. Este parámetro se presenta con la finalidad de poder apreciar si se disminuyó o aumentó el contenido de azufre en el residual preparado, para calcularlo se utilizó la siguiente ecuación:

$$V = \frac{(S_{RP} - S_{RB})}{S_{RB}} * 100\% \text{ (Ecuación 4)}$$

Dónde:

S_{RP} = Contenido de azufre del residual preparado (%p/p)

S_{RB} = Contenido de azufre del residual base (%p/p)

V = Variación de Azufre (%)

Tabla 9. Porcentaje de Variación de Azufre.

Tipo de Residual	Variación de Azufre (%)
R2	-33,82
R3	-67,27
R4	-15,55
R5	3,62
R6	19,34

Se tiene que los residuales R5 y R6 presentan un aumento en la cantidad de azufre, lo que representa una variación del 3,62% y 19,34% respectivamente, esto se debe a que los asfaltenos y las resinas son moléculas conformadas por compuestos heterocíclicos en los cuales se tiene la presencia de heteroátomos como el azufre (Requena, 2007), por lo que al concentrar la fracción de resinas o asfaltenos también se aumenta la presencia de azufre. Por el contrario, los residuales R2 y R3 tienen un porcentaje de variación de azufre negativo debido a que al ser mayoritariamente saturados poseen una menor cantidad de heteroátomos presentes en su estructura (Requena, 2007).

IV.3.5 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio)

En la Figura 24 se muestran los valores del contenido de metales (níquel y vanadio) de cada uno de los residuales preparados, se tiene que la mayor proporción de ambos elementos se concentran en la fracción más polar o más pesada del crudo, lo que es un indicativo de que la mayor parte de estos elementos se encuentran en forma de compuestos porfirínicos, no porfirínicos y sales de ácidos nafténicos (Campos, 2012).

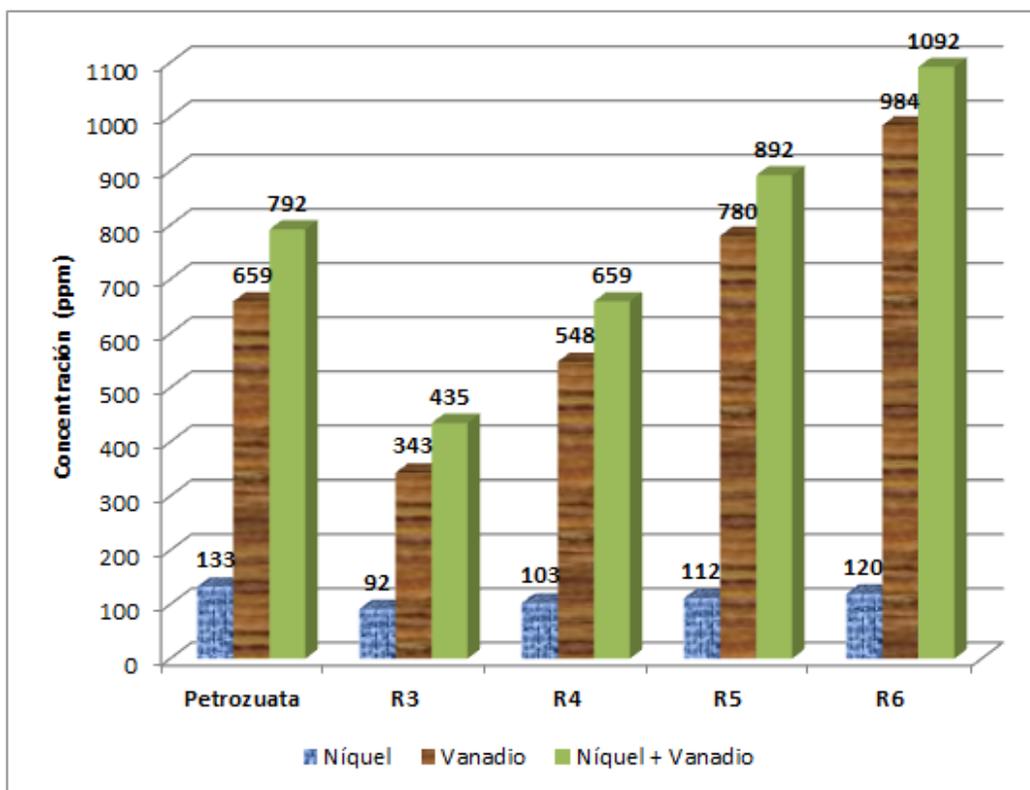


Figura 24. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Residuales Preparados.

Con lo anteriormente dicho, se observa una tendencia a aumentar el contenido de metales a medida que el residual se hace más pesado, o dicho de otro modo a medida que aumenta la relación C/H, debido a que las fracciones más pesadas (de mayor densidad y punto de ebullición) del crudo tienden a poseer estructura químicas con sustituciones de carbono por S, N, O y metales asociados; además de que en los residuos de la destilación de crudos se concentran asfaltenos y resinas, así como los metales asociados a ambos (G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L., s.f.). El residual R3 posee los valores más bajos debido a que los saturados (en este caso la parafina líquida) no poseen heteroátomos presentes (Requena, 2007).

La Figura 24 también presenta el contenido de metales del residual de vacío Petrozuata, con éste se puede observar que las modificaciones en la concentración de un residual se corresponden, ya que al incrementar la presencia de fracciones livianas (saturados y aromáticos) el contenido total de metales se encuentran por debajo del

residual base, mientras que al aumentar la presencia de fracciones pesadas (resina y asfaltenos) el contenido total de metales incrementa

En la Figura 25 se muestra el contenido total de metales (vanadio + níquel) de los residuales base y los preparados. En ésta, se observa que un incremento en la concentración de parafinas y aromáticos representado en los residuales R3 y R4, conlleva una disminución en el contenido de metales. Esto se debe a que como las parafinas son un compuesto puro, es decir no provienen de un residual, no tienen estos metales asociados en su estructura. Con respecto a los aromáticos a éstos sólo se les asocia la presencia de heteroátomos de azufre (Requena, 2007).

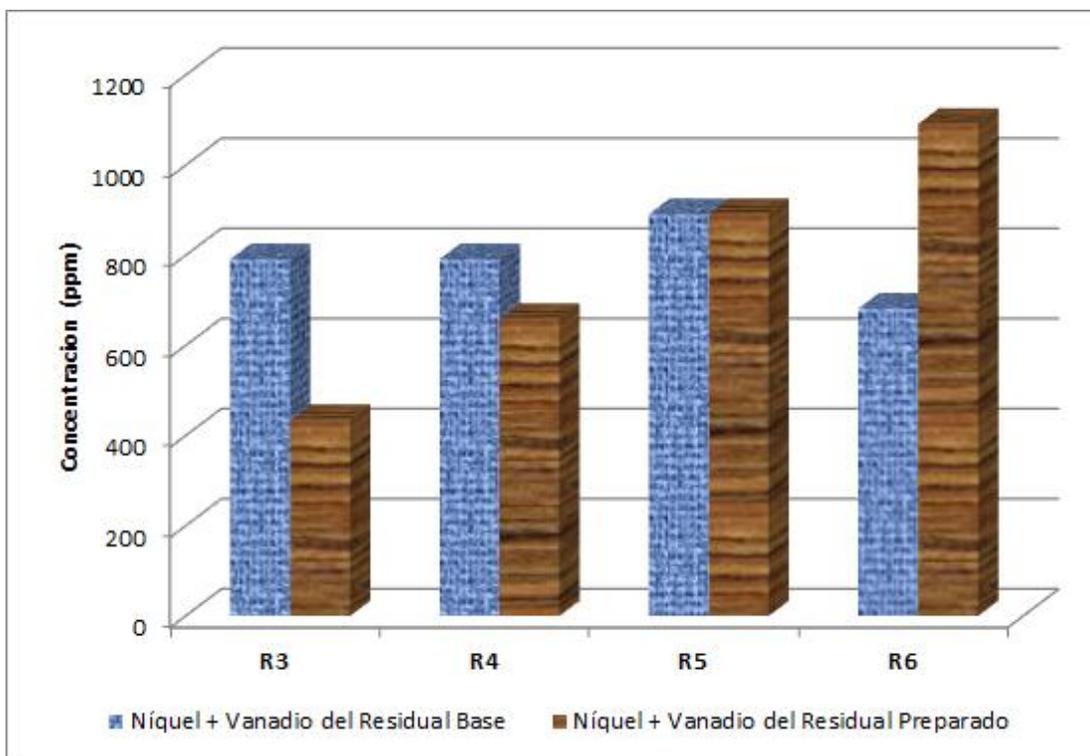


Figura 25. Contenido de metales (Níquel + Vanadio) de los Residuales Base y de los Residuales Preparados.

Para R5, representado por el residual resínico, no se presentan cambios por lo que no se asocia esta fracción con la presencia de altos contenidos de metales. Por último se tiene que para R6 (correspondiente al residual asfáltico) tal como era esperado, el contenido de metales aumenta significativamente.

IV.4 Proceso de Coquización Retardada

IV.4.1 Rendimiento

La Figura 26 muestra los rendimientos obtenidos para cada uno de los residuales al someterlos al proceso de coquización retardada, el cual se llevó a cabo a presión atmosférica y una temperatura de 650°C, condiciones establecidas en el Trabajo de Maestría realizado por (Salazar, 2012).

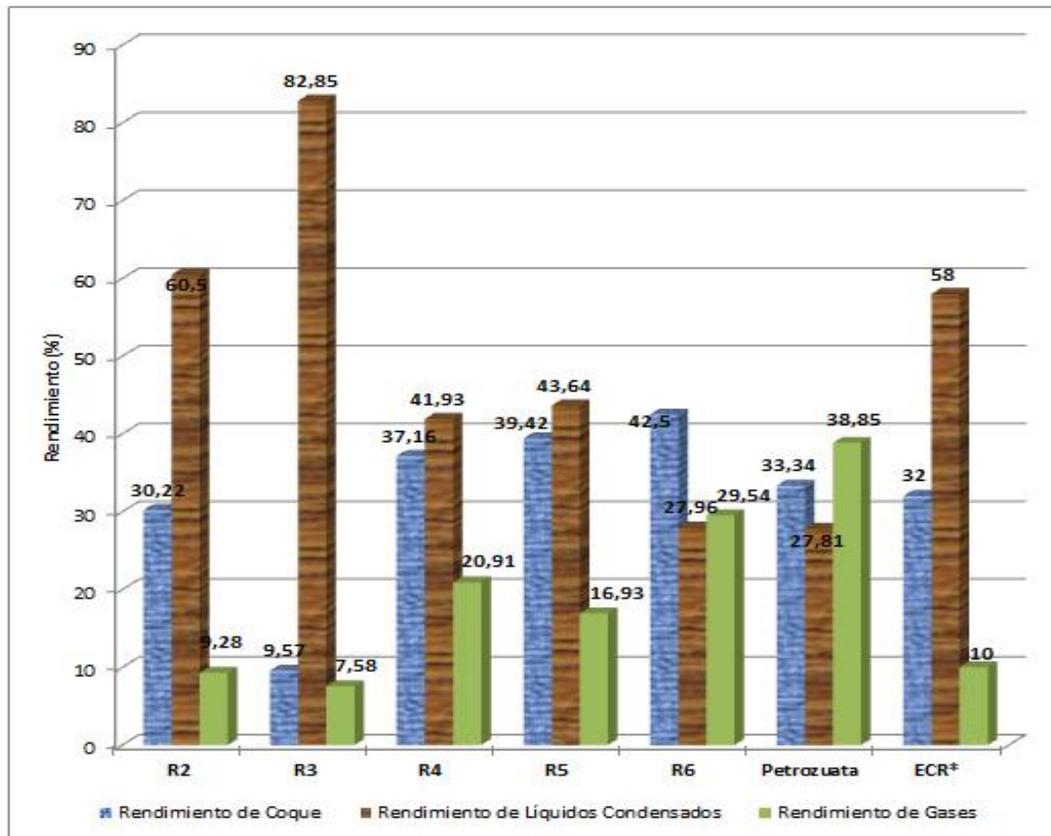


Figura 26. Rendimientos de la Coquización Retardada de los Residuales Preparados.

(*) ECR= Estándar Coquización Retardada (Perea, 2009)

De forma general en la Figura 26 se muestra que el residual parafínico presenta el mayor rendimiento a la producción de líquidos condensables, esto se debe a que las parafinas son moléculas livianas y libres de heteroátomos, por lo que poseen bajos puntos de ebullición y son las primeras en salir del proceso. Mientras que el residual

asfáltico genera el mayor rendimiento a la producción de coque, ya que los asfaltenos son los compuestos de mayor peso molecular y poseen un alto grado de condensación (Requena, 2007).

Revisando los rendimientos del residual saturados y el parafínico, se observa que existe una tendencia muy marcada de las parafinas a formar una mayor cantidad de líquidos condensados en comparación con la presentada por los saturados provenientes de un residual. Estos saturados incluyen parafinas en su composición pero también presentan otras moléculas de mayor peso, por lo que la producción de líquidos condensables no es tan alta. De forma contraria se observa que el rendimiento en coque es menor al utilizar parafina líquida, sin embargo, el resultado obtenido es menor al esperado, debido a que si se parte de un residual rico en parafinas con un 50% en parafina líquida y un 50% proveniente del residual Petrozuata y despreciando los efectos sinérgicos en la mezcla, se esperaría obtener al menos un 16% (Valor obtenido al despreciar los efectos sinérgicos presentes, calculando el rendimiento asumiendo que sólo reacciona el residual base (Petrozuata)) en rendimiento de coque ya que el residual base sería el único que participaría en la producción del mismo, mientras que la parafina líquida no lo haría.

Estos resultados indican que posiblemente ocurre un reordenamiento o rearrreglo de la estructura interna de los residuales, por lo que los saturados provenientes de un residual y la parafina líquida intervienen o actúan de distinta forma. Por otro lado, al comparar el rendimiento de coque y el de líquidos del residual saturado y el parafínico con el residual de Petrozuata, se observa que se obtienen los resultados esperados; el rendimiento de coque disminuye mientras que el rendimiento de líquidos aumenta.

Con respecto al residual asfáltico, éste presenta el mayor rendimiento a coque, lo que se debe a que los asfaltenos son moléculas pesadas que dentro de las reacciones de craqueo se transforman directamente en coque (Perea, 2009), por lo que al aumentar su presencia en el residual aumenta la producción de coque.

El residual aromático y el resínico no presentan una gran diferencia entre los rendimientos de líquidos condensables y coque. Se puede observar que en el residual aromático predomina la producción de líquidos condensables, esto se debe a que los hidrocarburos aromáticos hidrogenan la carga y aumenta la producción de livianos estabilizando los radicales libres evitando así recombinaciones para la formación de coque (Cortés, sf.).

A diferencia del residual aromático, el residual resínico tiene un mayor rendimiento en coque esto se debe a que las resinas poseen en su estructura un alto contenido de heteroátomos que permite su asociación con asfaltenos y crean moléculas más pesadas (Requena, 2007).

Al ser el componente mayoritario del residual cada vez más pesado se aprecia un aumento en los rendimientos de coque, con la misma tendencia se tiene también una disminución en el rendimiento de líquidos condensables a excepción del residual resínico R5, lo que se puede atribuir a la presencia de agua, ya que R5 posee el mayor contenido de humedad, y durante el proceso de coquización el agua se transforma en vapor y este puede arrastrar un mayor contenido de compuestos livianos, incrementando así el rendimiento de los líquidos condensables.

Es interesante observar que los hidrocarburos S.A.R.A. no sólo aumentan su peso molecular y el tamaño de sus estructuras al moverse horizontalmente de izquierda a derecha en el nombre S.A.R.A., sino que además aumentan su punto de ebullición y su complejidad estructural (Delgado, 2006).

Con lo anteriormente mencionado se puede intuir que la participación de cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A. se ve involucrada de forma individual pero afectando al residual como un todo, es decir, cada fracción se incorpora modificando o afectando la estructura de manera tal, que permite obtener mayor rendimiento en coque en el caso de las fracciones más pesadas u obtener mayor rendimiento en líquidos en el caso de las fracciones más livianas. Aunado a esto cuando el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado, el contenido de carbón Conradson aumenta

como lo muestra la Figura 20, lo que disminuye el rendimiento en líquidos. (PDVSA-CRP, s.f.)

Al observar los rendimientos de gases de todos los residuales con excepción de las resinas (R5), se aprecia una tendencia a aumentar a medida que la fracción mayoritaria se hace cada vez más pesada. Esto se debe a que, como lo indican las reacciones típicas de la coquización retardada (Perea, 2009), los hidrocarburos pesados se transforman en hidrocarburos más livianos, y éstos vuelven a reaccionar, formando así en cada una de las reacciones gases, por lo cual al haber mayor cantidad de hidrocarburos pesados, mayor será la producción de gases. Cabe destacar que en el caso de R6, la influencia de los asfaltenos se ve muy marcada, debido a que éstos se transforman de forma directa en gases, según las reacciones asociadas a la coquización (Perea, 2009), por lo que el rendimiento en la producción de gases para este residual es aproximadamente un 30%.

Con respecto al residual resínico (R5), se tiene que el rendimiento de gases y líquidos no sigue las tendencias mencionadas, asemejándose más estos rendimientos al residual R4. Esto se puede atribuir al carácter aromático-polar (Requena, 2007) que poseen las resinas, ya que los aromáticos generan una mayor cantidad de líquidos y menor de gases (Perea, 2009).

Es importante destacar que (Salazar, 2012) reporta un rendimiento de aproximadamente 22% p/p en coque en sus experiencias al utilizar el mismo equipo de coquización retardada. Este valor es importante debido a que establece un aproximado de lo que se puede llegar a obtener en dicho proceso.

Adicionalmente en la Figura 26 se observan los rendimientos que generalmente se obtienen en el proceso de coquización retardada, al cual se le denominó estándar (Perea, 2009). Comparando los valores del rendimiento del estándar con el de los residuales preparados, se puede observar que las modificaciones en la concentración de un residual se corresponden, ya que al incrementar la presencia de fracciones livianas (saturados y parafinas) se incrementa el rendimiento a la producción de líquidos condensables y disminuye el de gases y coque, mientras que al aumentar la

presencia de fracciones pesadas (resina y asfaltenos) se incrementa el rendimiento a la producción de coque y disminuye el rendimiento a la producción de líquidos. Con respecto al residual aromático se tiene que la variación en los tres rendimientos es pareja, lo que es esperado ya que si se observa cómo estos reaccionan en el proceso de coquización (Perea, 2009), se tiene que participan en las tres producciones. Con estos valores se puede decir que la unidad de coquización retardada a escala laboratorio es capaz de reproducir los porcentajes de rendimiento del proceso realizado a nivel industrial.

En cuanto al residual Petrozuata se observa que tiene un rendimiento muy alto en gases y relativamente bajo en líquidos respecto a su composición S.A.R.A., comportamiento no esperado debido a que debería presentar una menor producción de gases. Esto se puede atribuir a que para este residual sólo se realizó una prueba de coquización por lo que no se puede comprobar la repetitividad de los resultados, así que se supone que pudieron existir errores experimentales en la obtención de estos datos.

IV.4.2 Comparación Carbón Conradson y Rendimiento de Coque

En la Figura 27 se compara el porcentaje de carbón Conradson con el rendimiento de coque. Se observa que el rendimiento de coque obtenido para cada uno de los residuales es mayor al esperado según los resultados de carbón Conradson, exceptuando para R3 donde el comportamiento es distinto a la tendencia mostrada, esto se atribuye a que las parafinas provienen de un origen distinto al de las demás fracciones utilizadas para preparar los residuales.

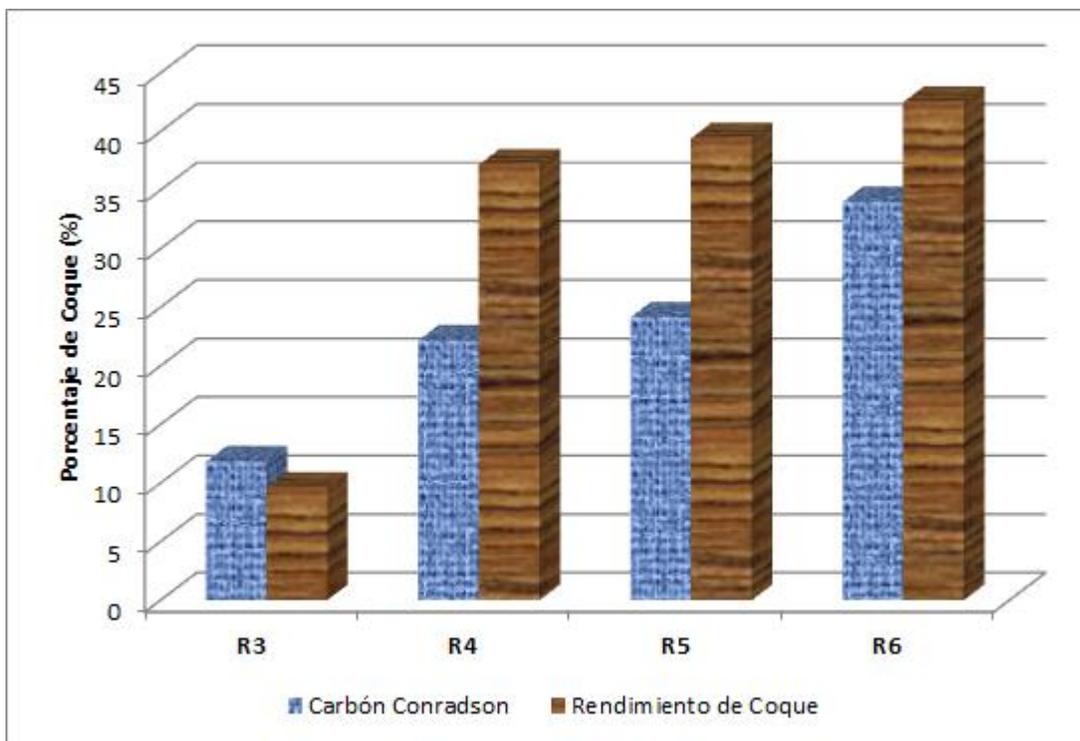


Figura 27. Carbón Conradson de la Alimentación y Rendimiento de Coque.

Para R4, R5 y R6 la diferencia entre el carbón Conradson y el rendimiento en coque se atribuye principalmente a que en el interior del reactor se tiene un efecto por cambios en la presión. A medida que avanzan las reacciones de craqueo dentro del reactor, el contenido de gases incrementa por lo que éstos empiezan a salir del reactor dirigiéndose al intercambiador de calor, donde la fluidodinámica de este proceso se ve afectada debido a que el flujo de gas atraviesa un cambio brusco en el diámetro de tubería, y al no controlar el flujo de gas se incrementan las pérdidas por fricción y taponamiento trayendo como consecuencia que la presión dentro del reactor no pueda permanecer constante, condensando parte de los vapores generados durante el craqueo y dejándolos atrapados en el coque.

En cambio la determinación del carbón Conradson se realiza utilizando tres crisoles que van de 2,5 cm de diámetro a 7 cm, lo que permite que el desprendimiento de los vapores sea más rápido y evita que éstos se condensen en el trayecto de salida por la disminución violenta de diámetro que genera cambios en la presión.

Debido a estos problemas operacionales se tiene que los rendimientos de coque obtenidos son superiores a los esperados, ya que se esperaría que los valores de carbón Conradson y rendimiento para todos los residuales (a excepción de R3) sean más cercanos (PDVSA-CRP, s.f.).

A pesar de lo dicho anteriormente en la Figura 27 se puede observar que para R4, R5 y R6 el porcentaje de carbón Conradson aumenta a medida que se incrementa el rendimiento en coque, comportamiento esperado según lo estudiado por (PDVSA-CRP, s.f.) lo cual se debe a que el carbón Conradson representa una medida de la predisposición o propensión que posee un residual para formar carbón (ASTM International, 2001). Asimismo, se encontró que cuando el componente mayoritario de la alimentación se hace cada vez más pesado, es decir al pasar del residual R4 a R6, aumenta la relación C/H en la alimentación, siendo otro parámetro que destaca este comportamiento tan esperado, debido a que cuando este tipo de variables o parámetros se incrementa, se obtienen estructuras cada vez más complejas (Delgado, 2006); dicho de otra forma, al ser el componente mayoritario del residual cada vez más pesado este es más propenso a la producción de coque debido a que estas estructuras son cada vez más complejas y pesadas.

IV.5 Caracterización del Coque

IV.5.1 Termogravimetría

En la Figura 28 se observan los termogramas obtenidos para el residuo carbonoso que se encuentra en el reactor luego de realizar el proceso de coquización retardada. Las seis muestras presentan una rápida pérdida de masa en el intervalo de temperatura que va desde el inicio del experimento hasta 500°C, lo que es correspondiente a la descomposición (craqueo térmico) de material volátil, lo que refleja que en el material carbonoso formado aún existe la presencia de livianos, comprobando así las diferencias mostradas en la Figura 27 donde se comparan los resultados de los análisis de carbón Conradson y rendimiento de coque.

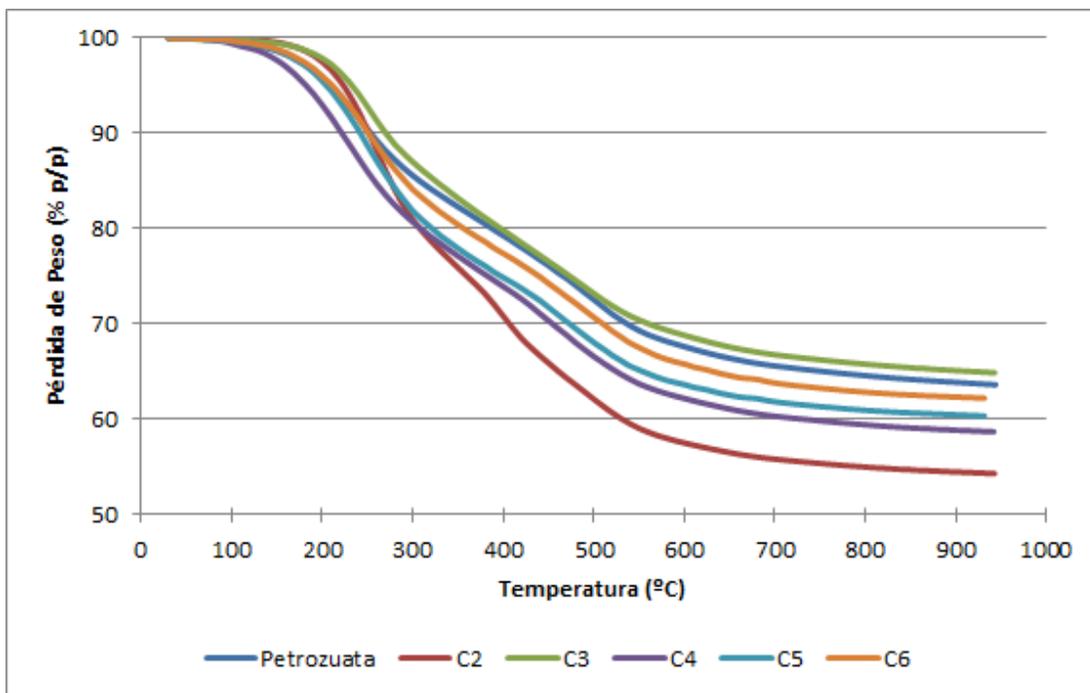


Figura 28. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de Pérdida de Peso.

Esta presencia de material volátil indica que la coquización no se llevó a cabo al 100% debido a los cambios de presión generados en el reactor por la fluidodinámica del proceso, la cual se ve afectada por el cambio brusco de diámetro que existen entre la salida del reactor y la entrada al intercambiador de calor, además de no contar con un sistema de control de presión. Cabe destacar que el porcentaje de volátiles que se esperaba obtener no excedería el 10% (PDVSA-CRP, s.f.).

Al observar las seis curvas se tiene un comportamiento parecido al comienzo de la descomposición de craqueo térmico aproximadamente hasta una temperatura de 250°C lo que indica que presentan composiciones similares en familias de compuestos que se volatilizan a esa temperatura, luego las curvas se van separando a medida que disminuye la cantidad de material volátil. La muestra C2 es la que presenta una mayor pendiente por lo que ésta tiene de forma más rápida la mayor pérdida de masa seguida por las muestras C4, C5 y C6 respectivamente. Este comportamiento indica que cuando el coque proviene de residuales cada vez más pesados y por ende con una relación C/H mayor, éste se hace cada vez más estable

térmicamente (García, 2011), lo que se evidencia con sus contenidos de material volátil (Tabla 10) ya que C2 presenta la mayor pérdida de masa por tener mayor contenido de material volátil (García, 2011).

Observando las curvas del coque Petrozuata y de C3, éstas presentan un comportamiento similar, mostrando que al aumentar la composición de parafinas en el residual no se altera de forma drástica el comportamiento de ésta en el proceso coquización retardada, ya que se obtiene un coque con comportamiento parecido al que se produce al alimentar el residual base.

La Figura 29 muestra la derivada de la pérdida de peso de los coques producidos, se tiene que las seis muestras presentan dos reacciones de descomposición y la primera de ellas ocurre en un intervalo de temperatura de 200-250°C, la cual corresponde a las reacciones de craqueo térmico propias de la coquización retardada, descomponiéndose la familia de compuestos livianos debido a que, como se mencionó anteriormente, la coquización retardada no se llevó a cabo al 100%.

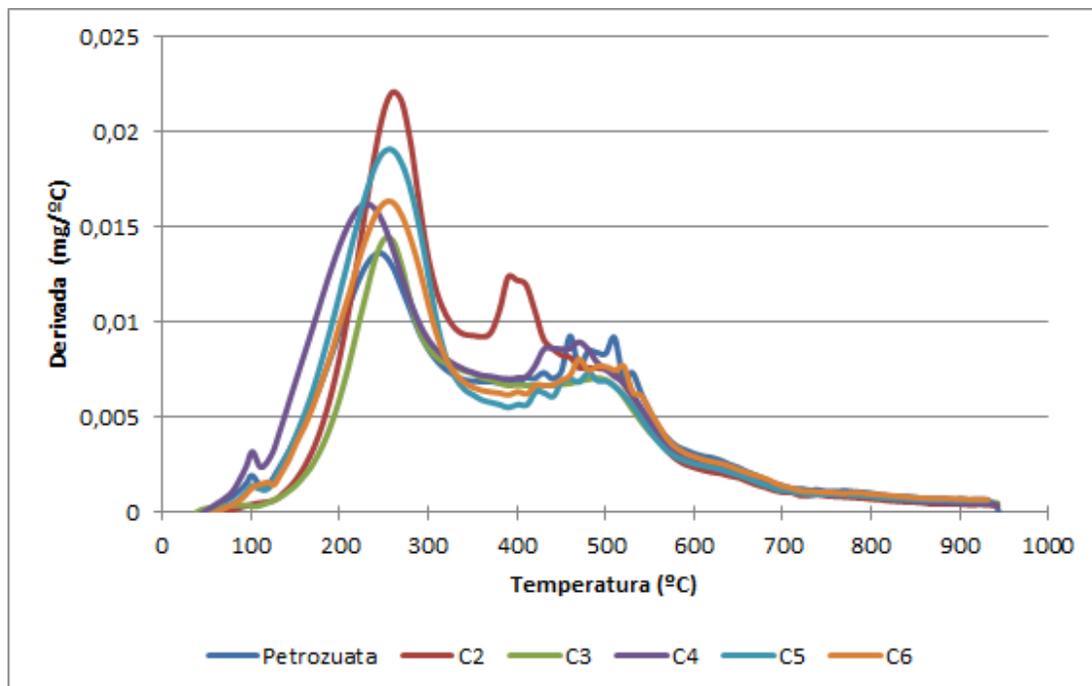


Figura 29. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de la Derivada de la Pérdida de Peso.

La segunda reacción correspondiente al segundo pico pertenece a la descomposición primaria (García, 2011) de los compuestos más pesados y para C2 se tiene a una temperatura de aproximadamente 400°C y para las otras muestras se encuentra entre 400 y 550°C, incrementando a medida que se hace más pesada la alimentación de donde proviene los coques, debido a que se incrementa la presencia de moléculas estructuradas y complejas que requieren una mayor energía para su descomposición. Estos resultados se corresponden con los obtenidos por (García, 2011) quien mostró unos rangos de descomposición primaria entre 450 y 600°C.

IV.5.2 Análisis Inmediato

El análisis inmediato realizado al material carbonoso obtenido se muestra en la Tabla 10. En esta se puede observar que el contenido de cenizas presente es menor a 1% para todas las muestras lo que indica que se tiene poca presencia de material incombustible, por lo que se puede considerar que estos coques obtenidos poseen un alto poder calorífico (Cortés, s.f.).

Tabla 10. Análisis Inmediato de los Coques Obtenidos

Coque	Contenido de		
	Cenizas (%)	Humedad (%)	Material Volátil (%)
C2	0,7191	0,09709	45,70
C3	0,9805	0,1949	35,13
C4	0,7059	0,5372	41,32
C5	0,6878	0,1136	39,66
C6	0,6406	0,3906	37,81

Con respecto al contenido de material volátil se tiene que las muestras contienen un alto porcentaje, ya que se tiene una presencia mayor a la esperada para un coque que debería estar entre 7-10% en peso (Gary, 1980). A excepción de C3 cuyo comportamiento difiere por provenir del residual preparado a base de parafina comercial, se puede observar que el contenido de material volátil disminuye a medida que se incrementa el contenido de pesados en el residual que los produjo o dicho de otro modo a medida que aumenta su relación C/H, comportamiento esperado debido a que la materia volátil está asociada con el porcentaje de productos volátiles (excepto

humedad) liberados durante el calentamiento del coque bajo condiciones controladas (García, 2011).

El alto porcentaje de material volátil confirma lo mostrado en los termogramas (Figura 28), éste se asocia a problemas en el diseño del equipo, específicamente en la salida del reactor de coquización, ya que el reactor presenta una disminución violenta de diámetro lo que hace que el desprendimiento de los vapores sea lento y ocurran cambios en la presión del reactor. Se atribuyen las causas a problemas de diseño del equipo debido a que como se puede observar en los termogramas realizados a los residuales (Figura 21) la temperatura de trabajo estuvo por encima de la necesaria para que ocurra la volatilización de los compuestos livianos.

El contenido de humedad en el coque corresponde al esperado después de realizar el proceso de coquización, este sigue siendo menor al 1%, cifras que se corresponden con los reportados por (Requena, 2007) con un rango entre 0,6% y 2,0%, por lo que se considera que el tipo de alimentación no influye en esta variable sino que depende del contenido inicial que se tenga en el residual base.

IV.5.3 Análisis Elemental

La Figura 30 muestra la relación C/H para el material carbonoso obtenido del proceso. En ésta se puede observar que la relación aumenta a medida que aumenta el contenido de pesados en el coque, lo cual se debe principalmente a las mismas razones que se observaron en el análisis de la relación C/H de las alimentaciones, debido a que una mayor cantidad de carbono respecto al hidrógeno en esa alimentación indica que pueden craquearse mayor cantidad de enlaces C-C producto de las reacciones de craqueo térmico (desmetanización, desalquilación, deshidrogenación) (Salazar, 2012) lo que trae como consecuencia que el coque formado haya sido fuertemente craqueado generando coques cada vez más pesados y por ende con relaciones C/H aún mayores (Requena, 2007).

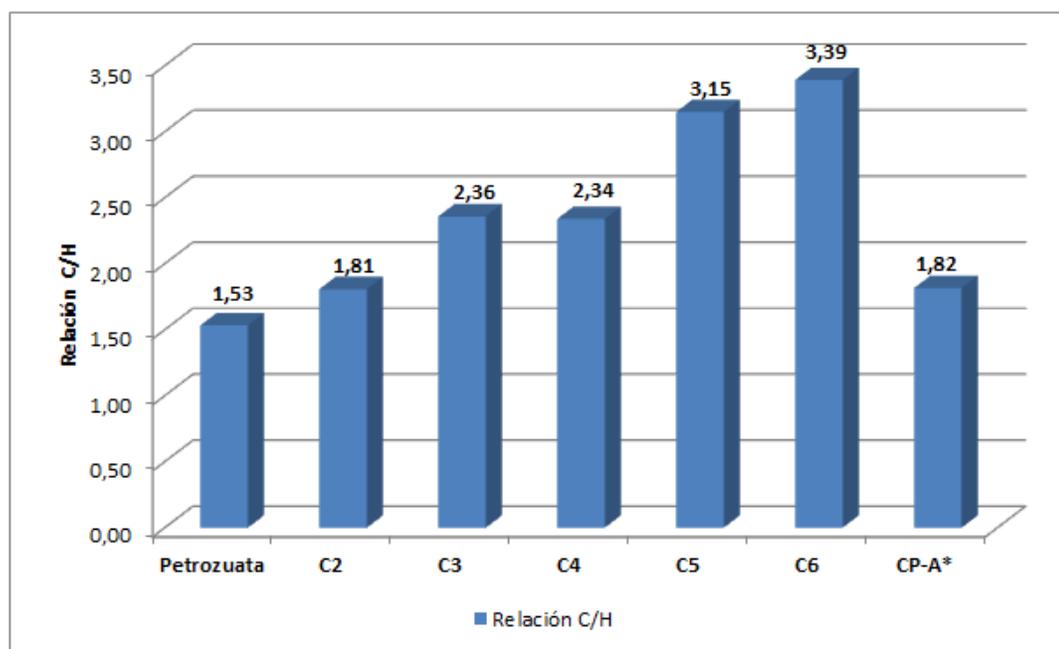


Figura 30. Relación C/H de los Coques Obtenidos

(*) Coque industrial colombiano CP-A (Novoa, 2011)

Con respecto al coque de Petrozuata, se observa que posee una relación C/H menor a la de C2, esto podría deberse a que al llevar a cabo el proceso de coquización retardada del residual Petrozuata, las reacciones de craqueo térmico y de polimerización-condensación no fueron completas, por lo que parte de los compuestos no se transformaron generando así un coque menos pesado a C2. Cabe destacar que para este residual sólo se realizó una coquización por lo que no se puede comprobar la repetitividad de los resultados, así que se atribuyen errores experimentales con respecto a este valor.

En la Figura 30 se presenta, adicionalmente, la relación C/H de un residual industrial colombiano el cual fue denominado CP-A por (Novoa, 2011), con el cual se observa que los resultados obtenidos se encuentran dentro de los parámetros reproducibles tanto industrialmente como en un laboratorio.

En la Tabla 11 se observa el contenido de azufre de los coques obtenidos. Se observa que para C2 y C3 la concentración es menor, lo que se debe a que provienen de los

residuales saturado y parafínico respectivamente, destacándose de estos grupos funcionales que en ellos no se encuentran heteroátomos de azufre (Requena, 2007).

Tabla 11. Contenido de Azufre de los Coques Obtenidos

Coque	Contenido de Azufre (%)
C2	4,64
C3	3,88
C4	5,18
C5	5,28
C6	5,17

Para las muestras C4, C5 y C6 se tiene un contenido de azufre mayor al 5% por lo que se considera que las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, concentran gran parte del contenido de azufre en el coque, estableciendo que para residuales cada vez más pesados el contenido de azufre es mayor y por ende se incrementa la producción de coque.

Adicionalmente se tienen resultados esperados, debido a que como lo reporta (Requena, 2007), el contenido de azufre en el coque en laboratorio se ubica en el intervalo 5,0% y 5,2%; mientras que el obtenido a escala comercial se ubica entre 4,9% y 5,2%.

IV.5.4 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio)

En la Figura 31 se muestra el contenido de metales (níquel y vanadio) del material carbonoso obtenido. Para todas las muestras se tiene que la concentración de metales aumentó con respecto a los residuales preparados, esto indica que la mayor parte del contenido metálico se concentró en el producto carbonoso.

Al igual que ocurre con los residuales preparados, la concentración de metales aumenta al aumentar la presencia de fracciones más polares y más pesada, esto se debe a que en estas fracciones se encuentra una mayor cantidad de compuestos porfirínicos, no porfirínicos y sales de ácidos nafténicos donde se encuentran los metales (Campos, 2012).

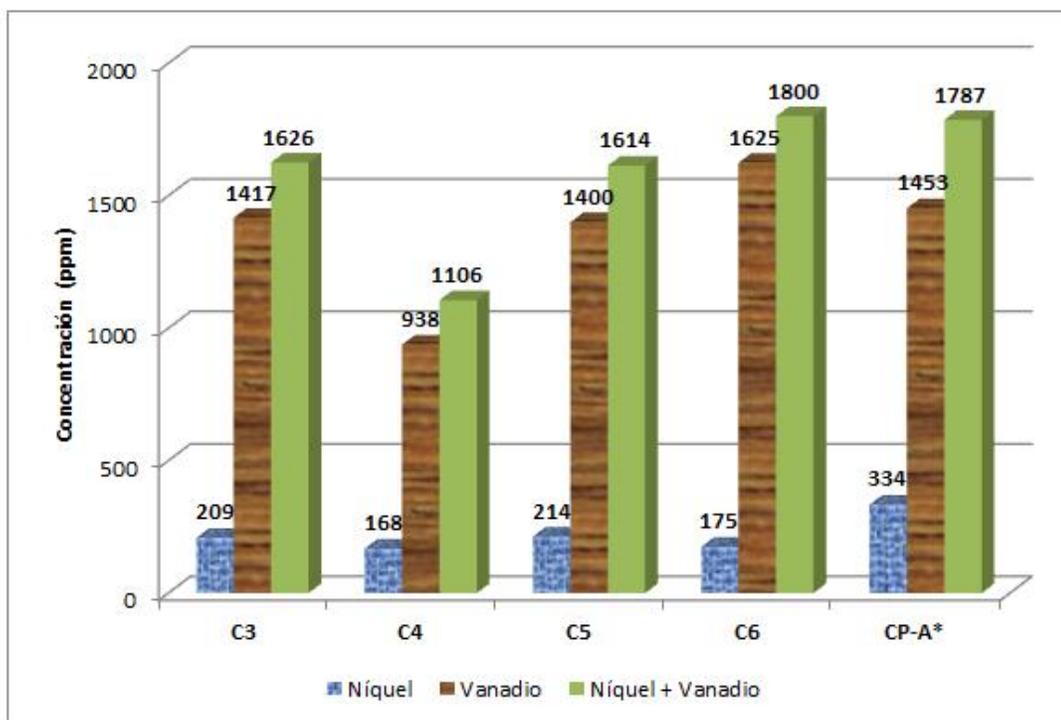


Figura 31. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Coques Obtenidos
 (*) Coque industrial colombiano CP-A (Novoa, 2011)

Además, al comparar el contenido de metales de los coques obtenidos con un coque industrial colombiano (Novoa, 2011), se tiene que aunque el contenido de níquel de este coque es mayor a los producidos en el laboratorio, el contenido de vanadio se mantiene en el rango de estos otros. No obstante, el contenido total de metales del coque CP-A es muy semejante al del coque C6 y C3.

En líneas generales el contenido de metales en el coque está entre 10-3000ppm para el níquel y de 5-5000ppm para el vanadio, con respecto a estos rangos se tiene que los coques obtenidos se encuentra dentro de los límites establecidos para los coques de la industria petrolera venezolana (López, 2010).

Para el coque se tenía planteado al inicio del Trabajo de Grado realizar otras dos caracterizaciones correspondientes al Índice de Textura Óptica y el Análisis Superficial.

El análisis de Índice de Textura Óptica del coque permitiría clasificar los coques obtenidos según las estructuras presentes (Linares, 2003) y así evaluar el comportamiento o la influencia que tiene cada fracción en la formación de dichas estructuras. Este análisis no se pudo llevar a cabo debido a problemas presentados con la resina utilizada para preparar las pastillas que luego se observarían en el microscopio, por lo que se deja como recomendación para futuros trabajos buscar técnicas complementarias que permitan la preparación de la pastilla.

Con respecto al análisis de superficie que corresponde a una medida representativa del tamaño de los poros o el espacio interlaminar de los coques (Linares, 2003), se pretendía observar la influencia que tienen las fracciones en las reacciones de formación de coque y como se ve afectado éste con respecto a la formación de poros. Para ello se tenía planteado el uso de una Analizador Acelerado de Área Superficial que al momento de ser usado, presentó una falla electrónica, resultando un daño en una de las piezas centrales. Por lo que se deja planteado el realizar el análisis a las muestras obtenidas y así evaluar la influencia de las alimentaciones en estas variables que se piensa es de gran utilidad para completar el presente Trabajo Especial de Grado.

IV.6 Caracterización de Líquidos Condensables

IV.6.1 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico de los líquidos condensables no se pudo realizar debido a que se tenían compuestos tan volátiles que al empezar el incrementar la temperatura en el analizador, los líquidos se volatilizaban rápidamente impidiendo así tener una lectura confiable del porcentaje de masa que se va perdiendo. Con la finalidad de encontrar una solución al problema de rápida volatilización y establecer una recomendación para trabajos posteriores se plantea una técnica experimental que consiste en mezclar a los líquidos condensables con una sustancia soluble muy poco volátil y muy similar a estos líquidos, con la cual se lograría disminuir la presión de vapor de los líquidos (Ley de Raoult) y así llevar a cabo el análisis

termogravimétrico. Luego se realizaría el análisis sólo para la sustancia y por diferencia se obtendría el termograma de los líquidos condensables.

IV.6.2 Contenido de Azufre.

En la Tabla 12 se muestra el contenido de azufre para los líquidos condensables obtenidos del proceso de coquización retardada. Las muestras L4, L5 y L6 presentan una concentración de azufre similar por lo que aumentar la presencia de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, no altera la concentración de azufre en los líquidos condensables.

Tabla 12. Contenido de Azufre de los Líquidos Condensables Obtenidos

Líquidos Condensables	Contenido de Azufre (% p/p)
L2	2,21
L3	1,58
L4	2,73
L5	2,73
L6	2,70

Con respecto a L2 y L3 que representan los destilados de las alimentaciones de saturados y parafínica respectivamente, se tiene que un incremento en estas fracciones disminuye la presencia de azufre en los líquidos condensables esto se debe a que los saturados y las parafinas no presentan heteroátomos de azufre en su composición (Requena, 2007).

IV.6.3 Contenido de Metales (Níquel y Vanadio)

La determinación del contenido de metales en los líquidos condensables se realizó mediante un balance de masa por componente. En la Figura 32 se observan los resultados obtenidos, se tiene que en todas las muestras existe la presencia de metales lo cual no se corresponde a lo esperado teóricamente, debido a que los líquidos condensables provienen de compuestos que se vaporizaron previamente y los metales son elementos que no se vaporizan, por lo que estos debían concentrarse únicamente en el material carbonoso.

La presencia de metales en los líquidos condensables se atribuye a los problemas fluidodinámicos existentes entre el reactor de coquización y el intercambiador de calor, ya que en éste último existe un problema de taponamiento, lo que genera que parte del residual sea arrastrado por los líquidos condensables hasta el vial de recolección.

Por otro lado, se puede observar que la tendencia es que el contenido de metales disminuye a medida que aumenta la relación C/H de los residuales de los cuales provienen estos líquidos. Estos resultados indican que los metales pesados se encuentran unidos más fuertemente de las fracciones más polares y más pesadas del residual (Requena 2007), por lo que su arrastre se ve dificultado, y por ende disminuido o también podría ser un indicativo que los cortes con mayor contenido de moléculas de menor peso molecular tienden a generar espumas que promueven el arrastre de líquidos dentro del tambor.

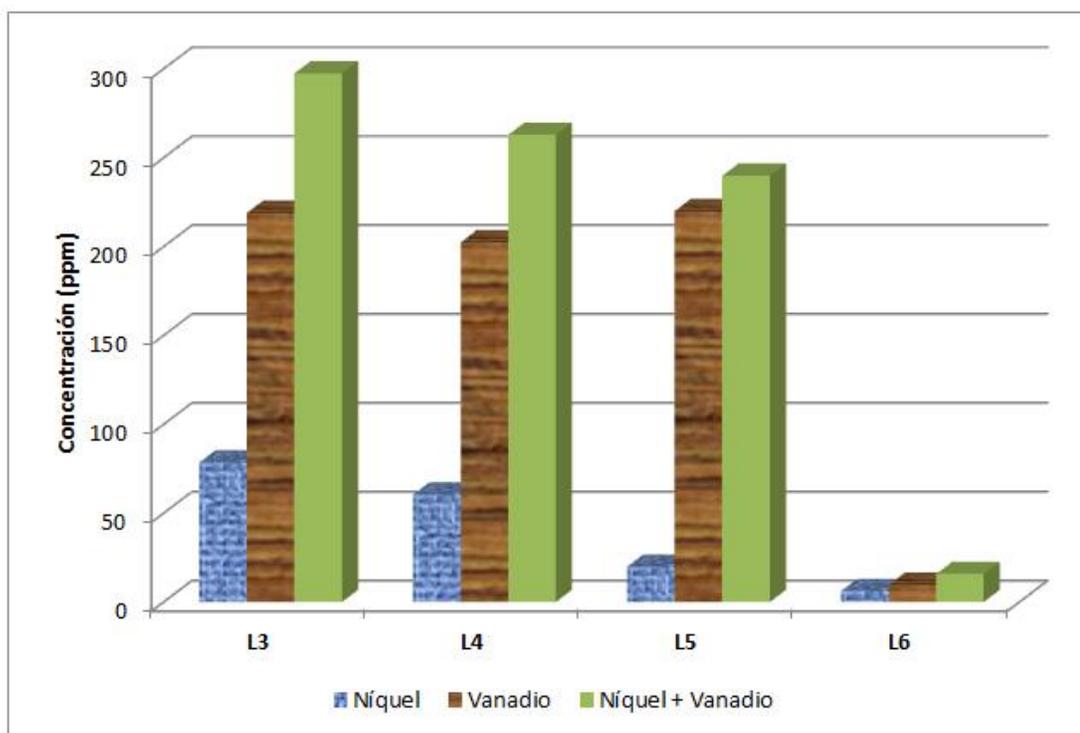


Figura 32. Contenido de Metales (Níquel y Vanadio) de los Líquidos Condensables Obtenidos.

IV.7 Caracterización de Gases

IV.7.1 Contenido de Azufre

En la Tabla 13 se observan el contenido de azufre contenido en los gases desprendidos durante la coquización retardada. Estos valores se obtuvieron mediante un balance de masa y reflejan una ligera tendencia con excepción de G5 a disminuir al mismo tiempo que se incrementa la relación C/H del residual.

Tabla 13. Contenido de Azufre de los Gases

Gases	Contenido de Azufre (% p/p)
G2	9,92
G3	1,71
G4	7,65
G5	7,71
G6	5,88

El contenido de azufre de G3 es el menor de todos debido a que estos gases provienen del residual parafínico, y al ser la parafina un compuesto puro no tiene asociada a su estructura azufre y sólo se cuenta con la cantidad presente en el residual base.

Con respecto a G2 que presenta el mayor contenido de azufre a pesar de provenir del residual saturado, se atribuye su alto contenido al presente en el residual base utilizado, ya que tanto para los líquidos como para el coque producido el contenido de azufre fue bajo, por lo que el azufre presente en el residual se asocia a estructuras sencillas donde es más fácil que reaccione y se libere como H_2S .

Para G4, G5 y G6 el contenido de azufre es el esperado ya que en los residuales más pesados, el azufre se encuentra en el interior de las moléculas (Requena, 2007), dificultándose así su combustión y que pueda ser liberado como H_2S .

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 CONCLUSIONES

En lo que respecta a la Caracterización de los residuales preparados se concluye que:

- El Método de Separación S.A.R.A. desarrollado por López permite obtener una mayor cantidad de las fracciones de un residual en un menor tiempo, siendo efectivo al compararlo con la Norma ASTM D4124.
- Se puede considerar una alimentación rica en las fracciones: parafinas, saturados, aromáticos, resinas o asfaltenos cuando la concentración de dicha fracción representa el 50% o más de la masa del residual.
- El porcentaje de carbón Conradson muestra que cuando el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado la producción de coque aumenta.
- Se verificó que residuales con mayor concentración en resinas o asfaltenos favorecen la formación de coque, mientras que residuales ricos en saturados o aromáticos favorecen la producción de líquidos.
- Se verificó que la temperatura mínima para llevar a cabo el proceso de Coquización Retardada de forma satisfactoria es 500°C.
- El intervalo de mayor velocidad de descomposición de los residuales estudiados se encuentra entre 440-460°C.
- El análisis termogravimétrico permite observar el comportamiento cinético de los residuales durante el proceso de coquización retardada.
- Temperaturas menores a 500°C durante el Proceso de Coquización retardada favorecen las reacciones de craqueo térmico, mientras que temperaturas mayores favorecen a las reacciones de condensación.
- Para residuales cuyo componente mayoritario es cada vez más pesado el contenido de material volátil disminuye.

- La humedad de un residual no se correlaciona con su composición S.A.R.A. ni con su relación C/H.
- El alto contenido de humedad en el residual resínico se atribuye a una mayor humedad en el aire al momento de su preparación.
- La relación C/H de los residuales aumenta cuando el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado, aumentando así el grado de condensación de los componentes del mismo.
- Los residuales preparados presentan aproximadamente un 2% en otros elementos diferentes a C, H y S, mientras que los residuales preparados poseen alrededor de un 10% de elementos diferentes a los anteriormente indicados.
- El contenido de azufre de los residuales aumenta a medida que se concentran fracciones más polares y de mayor peso.
- Metales como vanadio y níquel se encuentran concentrados en las estructuras polares y pesadas de los residuales, incrementando su concentración al aumentar la presencia de este tipo de fracciones.
- Las variaciones en el contenido de metales para los residuales preparados se corresponden entre sí al compararlos con un residual base.

Con respecto al Proceso de Coquización Retardada se tiene:

- Residuales ricos en hidrocarburos aromáticos hidrogenan la carga estabilizando los radicales libres evitando así recombinaciones para la formación de coque.
- Residuales ricos en resinas forman asociaciones con asfaltenos y crean moléculas más pesadas aumentando así la formación de coque.
- A medida que el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado, aumenta el rendimiento de coque y el de gases en la coquización retardada.
- La Unidad de Coquización Retardada a escala laboratorio es capaz de reproducir el proceso realizado a nivel industrial.
- Las diferencias entre el porcentaje de carbón Conradson y el rendimiento en coque de los residuales se puede atribuir a cambios en la presión interna del reactor de coquización, así como al origen de la parafina líquida.

En relación de la caracterización de productos se tiene:

- El contenido de volátiles del coque excede el valor esperado debido a problemas en el diseño del reactor.
- La estabilidad de las moléculas de coques es mayor al incrementar la composición de las fracciones más pesadas de los residuales de los cuales provienen.
- El primer intervalo de descomposición (por craqueo térmico) de los coques estudiados se encuentra entre 220-260°C.
- El segundo intervalo de descomposición (correspondiente a la descomposición primaria) de los coques estudiados se encuentra entre 420-510°C.
- El contenido de humedad de los coques obtenidos no se correlaciona con el componente mayoritario ni con la relación C/H del residual del cual proviene.
- El porcentaje de material volátil del coque es menor al provenir de una alimentación más pesada.
- La relación C/H de los coques aumenta cuando el componente mayoritario del residual es cada vez más pesado.
- Para residuales cada vez más pesados el contenido de azufre es mayor incrementando la producción de coque.
- Metales como vanadio y níquel se concentran en su mayor parte en el coque y el contenido de estos aumenta a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y pesadas.
- El contenido de metales en los líquidos condensables disminuye a medida que el residual se hace más pesado.
- El contenido de azufre de los gases disminuye a medida que se concentran fracciones más polares y de mayor peso.
- El residual parafínico y los productos de éste se encuentran alejados de las tendencias establecidas por los otros residuales.

V.2 RECOMENDACIONES

- Controlar los problemas de fluidodinámica en el reactor de coquización mediante la implementación de sistemas de medición y control de la presión.
- Mejorar el sistema de circulación de agua de la refrigeración de la coquización retardada con la finalidad de que sea automático y facilite llevar a cabo el proceso de coquización.
- Mejorar el sistema de enfriamiento cambiando el condensador de la coquización retardada debido a que este último se tapona coquización tras coquización.
- Realizar el análisis termogravimétrico de los líquidos condensables aplicando la técnica experimental planteada
- Realizar el análisis de índice de textura óptica a los coques obtenidos, utilizando otras técnicas para la fabricación de las pastillas requeridas.
- Realizar el análisis de superficie a las muestras de coque obtenidas y así evaluar la influencia de las alimentaciones en esta variable.
- Repetir el proceso de coquización retardada para la muestra de residual Petrozuata con la finalidad de comprobar la reproducibilidad.
- Evaluar el efecto que tiene el contenido de humedad en los residuales sobre el proceso de coquización retardada y sus productos.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM International. (2001). *ASTM D189-01. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products*.
- Barberii , E. (1998). *El Pozo Ilustrado* (Cuarta ed.). Caracas, Venezuela: FONCIED.
- Caba, J. S. (2003). *Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ingeniería Química, Madrid.
- Cámara Argentina del Gas Natural Comprimido. (s.f.). *Hidrocarburos*. Recuperado el 23 de Enero de 2014, de GNC: <http://www.gnc.org.ar/downloads/Hidrocarburos.pdf>
- Campos, G. (Enero-Marzo de 2012). Estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado y en su fracción de asfaltenos y maltenos por ICP-OES. *Ciencia*, 20(1), 52-59.
- Cortés, V. (s.f.). *Carbón*. Recuperado el Diciembre de 2013, de <http://www.factoria3.com/documentos/CARBON.pdf>
- Delgado, J. (2006). *Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación*. Universidad de los Andes, Mérida.
- Díaz, J. S. (2002). *Corrección y Mejora del Análisis de Humedad del Carbón Térmico por medios No destructivos en tiempo real*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, España.
- E, E. (Sep-Dic 2009). *Evaluación y caracterización del petróleo*. Universidad Simón Bolívar, Tema 2 Curso Química y Tecnología del Petróleo.
- Fonacit/VTV. (12 de Julio de 2012). *VTV*. Recuperado el 21 de Enero de 2013, de <http://archivo.vtv.gob.ve/index.php/economicas/84776-ejecutivo-nacional-iniciara-investigaciones-para-el-aprovechamiento-del-coque-de-petroleo>
- G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. (s.f.). *Metales en Crudos: Origen y Significado*. Nota Técnica, Buenos Aires.

- García Contreras, G. (2011). *Estudio del Comportamiento Térmico del Coque de Petróleo y de sus Mezclas con Carbonos Bituminosos Colombianos*. Trabajo de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Gary, J. (1980). *Refino del Petróleo*. Barcelona, España: Reverte.
- Gary, J., & Handwerk, G. (1980). *Refinación de Petróleo. Tecnología y Economía*. Barcelona: Reverte.
- Kraus, R. S. (s.f.). *Petróleo y Gas Natural*. Recuperado el 19 de Diciembre de 2013, de Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/78.pdf>
- Kum, H. (2013). *Coquificación*. Universidad Central de Venezuela, Ciudad Universitaria.
- Lante, C. (1996). *Separación de Saturados, Aromáticos y Resinas. Método de Ensayo*. INTEVEP ATAE-ME 5012,96, Los Teques.
- Liceoagb. (s.f.). *Tema 3. Alcanos y Cicloalcanos*. Recuperado el 14 de Diciembre de 2013, de www.liceoagb.es/quimiorg/docencia/textos/TEMA3.pdf
- Linares Corrales, A. C. (2003). *Estudio de la Naturaleza Química de la Carga al Coquificador Retardado y su Relación con el Lecho de Coque Formado en el Tambor*. Trabajo de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- López, E. R. (2010). *Caracterización fisicoquímica y reactividad de coques de petróleo*. Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas.
- López, M. (1997). *Evaluación del Proceso de Desasfaltación del Crudo Hamaca Utilizando n-Pentano, n-Heptano y una Nafta*. Informe Final en Cursos de Cooperación, Universidad Simón Bolívar, Departamento de Ingeniería Química.
- López, M. (2004). *Estudio de las Reacciones de Condensación/Polimerización de las fracciones SARA de un residual de Refinación*. Trabajo de Grado, Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química.

- Mariño, M. (2007). *Evaluación De La Factibilidad De Incrementar La Capacidad De Procesamiento Del Área De Coquificación Retardada Del Complejo Mejorador De Crudo Extrapasado Petrolera Ameriven*. Trabajo de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Martín, C. (2010). *Refino y Logística de Productos*. Seminario de Formación de Formadores Sobre Mercados Regionales de Energía y Mercados del Petróleo, Madrid.
- Novoa Cortés, L. (2011). *Aprovechamiento de Coque de Petróleo como Aditivo en la Producción de Coque Siderúrgico*. Trabajo de Grado de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá.
- Páez, J., & Suárez, L. (2010). *Correlaciones Entre las Características de los Crudos y sus Asfaltenos y la Textura Óptica del Coque*. Universidad Simón Bolívar, Departamento de Procesos y Sistemas, Sartenejas.
- Paraffin Oils. (2004). *Material Safety Data Sheet: Light Liquid Paraffin*.
- PDVSA. (Enero de 2013). *PDVSA*. Recuperado el 21 de Enero de 2013, de http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespe/aspectostecnicos/produccion/reservas.html
- PDVSA-CRP. (s.f.). *Unidad de Coquificación Retardada*. Manual Técnico, Refinería de Amuay.
- Perea, Y. Y. (2009). *Implementación de una unidad de delayed coking como mejora de los rendimientos y optimización del fraccionamiento de crudo pesado*. Tesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima - Perú.
- Petroperú. (s.f.). *Petroperú*. Recuperado el 2 de Junio de 2013, de asfaltos.petroperu.com.pe/descrip_02.html
- Pineda Hernández, G. (2003). *Estudio de Influencia de la Interacción entre el Coque, la Pared y Altos Gradientes Térmicos en la Integridad Mecánica de Recipientes de Coquización Mediante el Modelado con Elemento Finito*. Trabajo de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Requena , A., Pérez, M., & Delgado, L. (Noviembre de 2008). Formación de la Textura del Coque de Petróleo en Coquizadores Retardados. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 23(3), 103-112.
- Requena G, A. (2007). *Formación de Mesofase en Crudos Pesados y sus Residuales*. Trabajo de Ascenso, Universidad Simon Bolívar, Sartenejas.
- Salazar Vega, S. R. (2012). *Estudio del Proceso de Coquización Retardada a Escala de Laboratorio*. Trabajo de Grado de Maestría, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Procedimientos Experimentales

A continuación se muestran los procedimientos experimentales de algunos de los análisis usados para las caracterizaciones de las alimentaciones y productos obtenidos.

Termogravimetría:

El análisis termogravimétrico se realiza según la Norma ASTM E1641. El equipo a utilizar es una balanza marca TA Instrument, modelo TAQ500, la cual posee una temperatura máxima de operación de 1000°C.

Procedimiento:

- Calibrar el instrumento de acuerdo con el procedimiento indicado en el manual de uso.
- Colocar el sensor de temperatura a 2 mm de la parte externa del soporte de la muestra. Se debe tener cuidado para asegurar que el soporte de la muestra no se toque de ninguna manera por el sensor y que no se mueva después de la calibración de temperatura. Mantener un caudal constante de gas de purga en el intervalo de 20 a 50 ml/min durante todo el experimento.
- Calibrar la temperatura del horno utilizando la misma velocidad del gas de purga, y la tasa de flujo utilizada para las muestras. La calibración de la temperatura se llevará a cabo antes de cada cambio en la velocidad de calentamiento.
- Colocar 3 ± 1 mg de la muestra en un soporte limpio y tarado. Distribuir de manera uniforme sobre el soporte de la muestra a fin de maximizar la superficie expuesta.
- Equilibrar la muestra a una temperatura, en grados Kelvin (K), de diez veces la velocidad de calentamiento en grados Kelvin por minuto por debajo de la

temperatura de descomposición conocido. Si la pérdida de masa en porcentaje se ha de registrar, establecer cero por ciento de pérdida en este momento.

- Calentar la muestra a una velocidad constante a través del perfil de descomposición hasta una masa constante o la temperatura está mucho más allá de la gama de temperatura útil del material ensayado. Registrar la curva de acompañamiento térmico, con la masa o el porcentaje de pérdida de masa se muestra en la ordenada y la temperatura de la muestra en la abscisa.
- Una vez que la descomposición de la muestra se completa, enfriar el instrumento a temperatura ambiente, retirar, limpiar y sustituir el soporte de la muestra.
- Use el mismo soporte para todas las muestras.
- Repetir el procedimiento descrito para tres velocidades de calentamiento adicionales que abarcan el intervalo de 1 a 10 K/min.

Determinación del contenido de Carbono e Hidrógeno

El procedimiento para la determinación del contenido de Carbono e Hidrógeno, se realiza según la Norma COVENIN 2596-89.

Procedimiento:

- Preparación del Equipo:
 - Tubo de combustión
 - Llenar el tubo de combustión con óxido cúprico y cromato de plomo o plata, para asegurar la completa oxidación de los productos de combustión y la remoción de sustancias que pueden interferir.
 - Si el tubo de combustión es usado, pero no se ha utilizado durante un día o más se debe probar bajo condiciones de operación durante 40 min sin quemar muestra, si se encuentran interferencias, son eliminadas mediante el uso de un horno de precalentamiento que contenga óxido cúprico.
 - Tren de absorción
 - Unidad de absorción de agua:

Llenar con un desecante sólido agregado en pequeñas porciones y golpeando entre cada adición. Para prevenir la pérdida del polvo reactivo, colocar un tapón de lana de vidrio entre el reactivo y la salida del absorbente.
 - Unidad de absorción de dióxido de carbono:

Llenar al igual que la unidad de absorción de agua, si se utiliza un reactivo sólido. Colocar una capa del desecante utilizado en la unidad de absorción de agua en la salida del recipiente, la capa debe tener un volumen entre 1/4 y 1/3 del volumen de ambos reactivos. Si se utiliza un desecante líquido se debe, el interior del bulbo de Vanier se debe llenar con el desecante usado en la unidad de absorción de agua. . Para prevenir la pérdida del polvo reactivo, se coloca un tapón de lana de vidrio en la sección de salida del recipiente.

- Llenar el tubo de protección con igual volumen de absorbente de agua y de dióxido de carbono. Se debe acondicionar el tren de absorción realizando la combustión de una muestra de coque, sin determinar los pesos de los tubos.
- Procedimiento:
 - Llevar los tubos de combustión al tren de absorción a temperatura ambiente por 15 o 20 min.
 - Abriendo y cerrando las llaves de paso llevar lentamente a presión atmosférica.
 - Pesar aproximadamente 0,2000 g (con precisión $\pm 0,0001$ g) de muestra en un bote de combustión.
 - Verificar que las temperaturas de la sección II y III del horno se encuentre dentro de las especificaciones.
 - Fijar al tubo el tren de absorción previamente pesado e introducir al tubo el bote de combustión a unos 20 mm del tapón.
 - Cerrar el tubo y ajustar el flujo de oxígeno a una velocidad entre 50-100 ml/min, a temperatura y presión estándar.
 - Calentar la Sección I del horno hasta la temperatura de operación entre 850 y 900°C.
 - Mover lentamente la Sección I hacia el bote que contiene la muestra hasta cubrirlo completamente y colocarlo en contacto con la sección II durante un tiempo de 10 a 20 min. Dejar en esta posición de 5 a 10 min adicionales y se devuelve la Sección I a la posición original.
 - Continuar el flujo de oxígeno por 10 min, luego cerrar las llaves de paso de las unidades de absorción bajo una presión positiva de oxígeno y desconectar el tren.
 - Retirar las unidades de absorción y enfriar el tubo a temperatura ambiente durante 15 ó 20 min, llevando lentamente a presión atmosférica abriendo y cerrando las llaves de paso. Se deben limpiar las áreas manipuladas y se pesan con una precisión de 0,1 mg.

- Revisar el bote de combustión, si se encuentran trazas de carbón no quemado, se debe repetir el procedimiento.

Determinación del Contenido de Azufre Total

El procedimiento para la determinación del contenido de azufre, se realiza según la Norma COVENIN 2103-83.

Procedimiento:

- Elevar la temperatura del horno a 1250°C.
- Pesar entre 0,2 y 0,5 g de muestra. Colocarla en la navicilla de combustión esparciéndola de forma uniforme, cubrir con 0,5 g de alúmina.
- Agregar en el absorbedor 100 ml de solución de peróxido de hidrógeno.
- Mantener el flujo de oxígeno en 300 ml/min.
- Colocar la navicilla con la muestra en la entrada del tubo de combustión. Asegurar la varilla deslizadora y la entrada de oxígeno.
- Empujar el bote 40mm cada 6 min, hasta haber recorrido una distancia de 240mm.
- Dejar la navicilla en esta distancia por 10 minutos. Desconectar el absorbedor y colocar la navicilla sobre una lámina de abesto.
- Lavar el adaptador y colocar los lavados en el absorbedor.
- Colocar el contenido del absorbedor en un Erlenmeyer de filtración de 250ml.
- Lavar el absorbedor y colocar los lavados también en el Erlenmeyer.
- Añadir al Erlenmeyer de filtración de 3 a 5 gotas de solución indicadora y titular con una solución de borato de sodio.
- Adicionar 20 ml de solución de oxicianuro de mercurio II.
- Titular con ácido sulfúrico.
- Realizar un blanco

Contenido de Carbón Conradson

La determinación del contenido de carbón Conradson se realizará según la Norma ASTM D1296.

Procedimiento:

- Para residuos menores del 5% pero mayores del 0,05%
 - La muestra se toma según la Norma Venezolana COVENIN 950, debe estar libre de humedad y de material en suspensión.
 - Agitar vigorosamente y calentar previamente, si es necesario, para reducir su viscosidad.
 - Pesar 10 g de la muestra con apreciación de ± 5 mg, en un crisol de porcelana ó sílice que contenga dos perlas de vidrio de 2,5 mm de diámetro.
 - Colocar este crisol en el centro del crisol tipo Skidmore.
 - Nivelar la arena contenida en el crisol de lámina de hierro y colocar el crisol tipo Skidmore exactamente en su centro.
 - Cubrir el crisol tipo Skidmore y el crisol de lámina de hierro un poco flojo para permitir la salida de los vapores que se formen.
 - Sobre un trípode de hierro colocar el triángulo de alambre y sobre éste el aislante.
 - A continuación se centra el crisol de lámina de hierro en el aislante con el fondo descansando sobre el tope del triángulo y se tapa todo el conjunto con la campana de hierro, a fin de que el calor se distribuya uniformemente.
 - Con el mechero tipo Meker calentar con llama alta y fuerte regulando ésta de manera que el período de preignición sea $(10 \pm 1,5)$ min (un período más corto puede causar la formación de espuma o una llama muy alta).
 - Cuando aparezca humo por la chimenea, inmediatamente se mueve o se inclina el mechero de manera que la llama toque los lados del crisol hasta conseguir que los vapores se inflamen.
 - Retirar el mechero temporalmente y ajustar la llama para que al volverlo a colocar los vapores inflamados se quemen uniformemente y la llama salga por la chimenea pero no sobre el puente de alambre.

- Cuando no aparezcan llamas por encima de la chimenea, se aumenta la cantidad de calor si es necesario. El período de combustión de los vapores debe ser de (13 ± 1) min.
- Si resulta imposible cumplir el requisito del tiempo de combustión y controlar la altura de la llama, es recomendable ceñirse al tiempo de combustión, el cual es el parámetro más importante en la prueba.
- Cuando los vapores cesen de arder y no se observen humos azules, se reajusta el mechero y se calienta como al principio, hasta que el fondo y la parte inferior del crisol de hierro adquieran un color rojo vivo; se mantiene así durante 7 min exactamente.
- El período total de calentamiento debe ser $30 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$, lo cual constituye una limitación adicional en la tolerancia para los períodos de pre-ignición y combustión.
- Retirar el mechero y dejar enfriar el aparato hasta que no se observen humos (15 min aproximadamente), luego se quitan las tapas de los crisoles tipo Skidmore. Se saca el crisol de porcelana (o sílice) con pinzas previamente calentadas y se coloca en el desecador. Se deja enfriar a la temperatura ambiente y se pesa. Se calcula el porcentaje de residuo carbonoso de la muestra original.
- Para residuos mayores al 5%
 Este procedimiento es aplicable a materiales tales como crudos pesados, residuales, combustibles pesados y diesel pesado. Cuando el residuo carbonoso obtenido en el apartado anterior es mayor del 5% pueden presentarse dificultades tales como derrame de la muestra por ebullición. También pueden encontrarse dificultades con productos pesados que son difíciles de deshidratar. Si la muestra presenta un residuo carbonoso mayor del 5% y menor del 15% por el procedimiento anterior, se repite la prueba usando $(5 \pm 0,5)$ g de muestra, pesada con apreciación de 5 mg.
 En caso de que el resultado obtenido sea mayor del 15%, se repite la prueba reduciendo la cantidad de muestra $(3 \pm 0,1)$ g, pesada con apreciación de 5mg.Si

al aplicar calor la muestra se derrama, se reduce la cantidad de muestra, primero a 5g y luego, si es necesario y para evitar dificultades se reduce hasta 3g.

Cuando se utilizan muestras de 3 g puede no ser posible controlar los tiempos de pre-ignición y combustión de los vapores dentro de los límites especificados en la primera prueba, no obstante en tales casos los resultados son válidos.

- Para residuales menores del 0,05%

En el caso de productos de petróleo que tengan un residuo carbonoso menor de 0,05%, se efectúa el ensayo sobre el 10% del residuo obtenido en la destilación efectuada según la Norma Venezolana COVENIN 850, con las modificaciones siguientes:

- El destilado se recoge en el mismo cilindro graduado de 200mL usado para medir la muestra inicial.
- Se utiliza un balón de destilación de 250mL. Usar una placa de asbesto como soporte del balón de destilación, que tenga una abertura en el centro de 51mm de diámetro.
- Enfriar la muestra entre 13°C y 18°C, se miden 200mL y transferir al balón de destilación.
- Mantener la temperatura del baño entre 0°C y 4°C. para algunos aceites es necesario elevar la temperatura y mantenerla entre 38°C y 60°C para evitar la solidificación de materiales parafinosos en el tubo condensador. Colocar el cilindro donde se midió la muestra (sin limpiarlo) como receptor, de manera que la punta del tubo condensador no toque sus paredes.
- Aplicar calor al balón para que la primera gota de condensado caiga a los 10 min a 15 min contados desde el momento en que se empezó a aplicar calor.
- Después de caer la primera gota, se mueve el cilindro de manera tal que la punta del tubo condensador toque las paredes del cilindro. Se regula el calor para que la destilación continúe a una velocidad uniforme de 8mL/min a 10mL/min.

- Continuar la destilación hasta que se hayan recogido 178mL de destilado; luego se quita el calor y se deja drenar el condensado hasta obtener 180mL, es decir, el 90% de la carga del balón.
- Inmediatamente remplazar el cilindro por un vaso de precipitado para terminar de recoger cualquier cantidad de condensado que pueda drenar. Transferir al vaso de precipitado, mientras aún está caliente, el residuo que quedó en el balón de destilación y se mezcla muy bien. Este residuo representa el 10% del producto original.
- Mientras el residuo esté suficientemente caliente como para fluir libremente, se transfieren aproximadamente $10g \pm 0,5g$ de éste a un crisol previamente pesado. Se deja enfriar el residuo a la temperatura ambiente y se pesa apreciando 5mg.