

**CARACTERIZACIÓN DEL COQUE OBTENIDO POR COQUIZACIÓN  
RETARDADA DE ACUERDO A SU ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE ESPECIES  
QUÍMICAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS  
X (XPS)**

**NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
MAESTRÍA EN QUÍMICA  
2018**

**CARACTERIZACIÓN DEL COQUE OBTENIDO POR COQUIZACIÓN  
RETARDADA DE ACUERDO A SU ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE ESPECIES  
QUÍMICAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRICA DE RAYOS  
X (XPS)**

**NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA**

**Tesis de grado para optar por el título de Magister en Química**

**Ph.D Martha Eugenia Niño Gómez**

**Directora**

**Ph.D Fernando Martínez Ortega**

**M.Sc Héctor Julio Picón Hernández**

**Co-directores**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**MAESTRÍA EN QUÍMICA**

**2018**

*Dedicado a mi familia, gracias por su apoyo incondicional. Sin ustedes este logro no sería posible*

**QUIEN NO VIVE PARA SERVIR, NO SIRVE PARA VIVIR.**

## AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis, Dra. Martha Eugenia Niño por su apoyo incondicional durante este proceso cognitivo. Por ser una guía en mi formación como investigadora y como profesional.

A mis compañeros de Electroquímica: María Isabel, Julieth Suesca, Andrés Gualdrón, Natalia Pico, Silvia Rojas y Sebastián Ríos por demostrarme que el trabajo en equipo es mejor.

A Liseth Duarte, Jhonatan Rodríguez y Álvaro Amaya por su dirección y paciencia en el tedioso arte de enseñarme XPS, sin ustedes el análisis de los 48 espectros no hubiera sido posible.

Al laboratorio de Ciencias de Superficies – SurfLab y al laboratorio de Microscopia por la ayuda en la ejecución de este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT y el Instituto Colombiano del Petróleo – ICP por la oportunidad de vincularme al proyecto de colaboración 9445 y permitir mi formación como magister.

Finalmente, a mi co-director M.Sc Héctor Julio Picón por permitir ser su pupila y compartir su conocimiento sobre la industria conmigo, siempre estaré agradecida por la oportunidad de realizar investigación aplicada.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	16
2. JUSTIFICACIÓN .....	18
3. HIPÓTESIS .....	20
4. OBJETIVOS .....	21
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
5. PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS.....	22
5.1 INTRODUCCIÓN.....	22
5.2 EXPERIMENTAL .....	25
5.2.1 Muestreo .....	25
5.2.2 Pretratamiento .....	26
5.2.3 Espectroscopía Infra-rojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	27
5.2.4 Absorción Atómica (AA) .....	28
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	28
5.3.1 RESULTADOS DE FT-IR.....	28
5.3.2 Resultados de Absorción Atómica (AA).....	34
5.4 CONCLUSIONES.....	37
6. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DEL COQUE .....	39
6.1 INTRODUCCIÓN.....	39
6.2 EXPERIMENTAL .....	42
6.2.1 Propiedades texturales.....	42

6.2.2 Composición química .....	43
6.2.3 Caracterización estructural.....	44
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
6.3.1 Resultados de propiedades texturales .....	45
6.3.2 Resultados composición química .....	47
6.3.3 Resultados caracterización estructural.....	55
6.4 CONCLUSIONES .....	58
7. DETERMINACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS SUPERFICIALES.....	61
7.1 INTRODUCCIÓN.....	61
7.2 EXPERIMENTAL .....	63
7.2.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	64
7.3.1 Espectros generales.....	65
7.3.2. Espectros de alta resolución .....	66
7.4 CONCLUSIONES.....	78
8. CORRELACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA, LA COMPOSICIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO Y LA MORFOLOGÍA DEL COQUE .....	80
8.1 INTRODUCCIÓN.....	80
8.2 EXPERIMENTAL .....	84
8.2.1 Caracterización de los fondos de vacío.....	84
8.2.2 Microscopia electrónica de barrido – SEM .....	84
8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	85
8.3.1 Composición de los fondos de vacío .....	85
8.4 CONCLUSIONES.....	94

9. CONCLUSIONES GENERALES.....	96
10. RECOMENDACIONES.....	98
REFERENCIAS .....	99
BIBLIOGRAFIA.....	105

## LISTADO DE FIGURAS

...Página

<b>Figura 1.</b> Esquema general de la unidad de coquización retardada convencional	24
<b>Figura 2.</b> Esquema general nomenclatura de las muestras de coque, código de 4 dígitos .....	26
<b>Figura 3.</b> Esquema general del equipo usado para el lavado con solventes de las muestras de coque. ....	27
<b>Figura 4.</b> Espectro de grupos funcionales en el espectro infra-rojo de la muestra de coque 1-1-1-1.....	29
<b>Figura 5.</b> Comparación de espectros IR para las muestras de coque 1-1-1-1, 1-1-1-2 y 1-1-1-3 .....	30
<b>Figura 6.</b> Comparación de espectros IR para las muestras de coque 2-1-1-1, 2-1-1-2 y 2-1-1-3 .....	31
<b>Figura 7.</b> Comparación de espectros IR para las muestras de coque 3-1-1-1, 3-1-1-2 y 3-1-1-3 .....	32
<b>Figura 8.</b> Comparación de espectros IR para las muestras de coque 4-1-1-1, 4-1-1-2 y 4-1-1-3 .....	33
<b>Figura 9.</b> Comparación de espectros IR para las muestras 5-1-1-1, 5-1-1-2 y 5-1-1-3.....	34
<b>Figura 10.</b> Área superficial específica BET de 15 muestras de coque proveniente de coquización retardada.....	46
<b>Figura 11.</b> Distribución de metales presentes en las muestras de coque utilizando TXRF .....	54
<b>Figura 12.</b> Termogramas de las muestras de coque (a) 1-1-1-1, (b) 3-1-1-1 y (c) 5-1-1-1 en atmósfera inerte (línea roja) y oxidante (línea negra). ....	56
<b>Figura 13.</b> Espectros MAS NMR de <sup>13</sup> C en estado sólido de la muestra de coque 1-1-2-3. (a) espectro CP-TOSS y (b) espectro de un pulso de protones desacoplados.....	57

<b>Figura 14.</b> Esquema general del funcionamiento de un equipo de XPS .....	62
<b>Figura 15.</b> Espectros XPS generales de las muestras de coque (a) 1-1-1-3, (b) 2-1-1-3, (c) 3-1-1-3 y (d) 4-1-1-3 .....	66
<b>Figura 16.</b> Espectro XPS de alta resolución C 1s de la muestra de coque 1-1-1-3 .....	68
<b>Figura 17.</b> Espectro XPS de alta resolución C 1s de la muestra de coque 3-2-1-3 .....	69
<b>Figura 18.</b> Espectro de alta resolución del O1s para las muestras de coque (a) 1-1-1-3 y (b) 5-1-1-1-3.....	70
<b>Figura 19.</b> Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 1-1-1-3, (b, e y h) 1-1-2-3 y (c, f e i) 1-2-1-3.....	72
<b>Figura 20.</b> Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 2-1-1-3, (b, e y h) 2-1-2-3 y (c, f e i) 2-2-1-3.....	73
<b>Figura 21.</b> Espectros de alta resolución de N 1s, S 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 3-1-1-3, (b, e y h) 3-1-2-3 y (c, f e i) 3-2-1-3.....	74
<b>Figura 22.</b> Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 4-1-1-3, (b, e y h) 4-1-2-3 y (c, f e i) 4-2-1-3.....	75
<b>Figura 23.</b> Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 5-1-1-3; (b, e y h) 5-1-2-3 y (c, f e i) 5-2-1-3.....	76
<b>Figura 24.</b> Representación gráfica de los contenidos superficiales de C 1s, O 1s, N 1s, S 2p y Si 2p en las 15 muestras de coque.....	78
<b>Figura 25.</b> Fotografías de coque tipo (a) shot, (b) esponja y (c) aguja.....	82
<b>Figura 26.</b> Micrografías de la muestra de coque 1-1-1-1 a diferentes magnificaciones (a) 200X, (b) 600X y (c) 2000X.....	87
<b>Figura 27.</b> Micrografía SEM 200X del borde de la muestra de coque 1-1-1-1. ....	88
<b>Figura 28.</b> Micrografía SEM 200X de las muestras de coque (a)1-1-2-1 y (b) 1-2-1-1.....	89
<b>Figura 29.</b> Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 2-1-1-1, (b) 2-1-2-1 y (c) 2-2-1-1 .....	90

**Figura 30.** Micrografías de la muestra de coque 2-2-1-1 a magnificaciones de (a) 200X y (b) 600X .....91

**Figura 31.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 3-1-1-1, (b) 3-1-2-1 y (c) 3-2-1-1 .....92

**Figura 32.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 4-1-1-1, (b) 4-1-2-1 y (c) 4-2-1-1 .....93

**Figura 33.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 5-1-1-1, (b) 5-1-2-1 y (c) 5-2-1-1 .....93

## LISTADO DE TABLAS

...Página

<b>Tabla 1.</b> Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T1 y P1.....	35
<b>Tabla 2.</b> Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T1 y P2.....	36
<b>Tabla 3.</b> Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T2 y P1.....	37
<b>Tabla 4.</b> Análisis elemental de 15 muestras de coque de 5 diferentes fondos de vacío, a diferentes temperaturas y presiones de coquización retardada. ....	49
<b>Tabla 5.</b> Factor de aromaticidad de 15 muestras de coque.....	51
<b>Tabla 6.</b> Trazas de metales encontrados en el bulk de 15 muestras de coque [ppm] por TXRF. ....	53
<b>Tabla 7.</b> Contenidos superficiales de C 1s, O 1s, N 1s, S 2p y Si 2p en las 15 muestras de coque. ....	77
<b>Tabla 8.</b> Propiedades de los 5 fondos de vacío utilizados para la producción del coque .....	85
<b>Tabla 9.</b> Clasificación morfológica de las 15 muestras de coque de acuerdo con los resultados SEM.....	94

## RESUMEN

**TITULO:** CARACTERIZACIÓN DEL COQUE OBTENIDO POR COQUIZACIÓN RETARDADA DE ACUERDO A SU ANÁLISIS COMPOSICIONAL DE ESPECIES QUÍMICAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)\*

**AUTOR:** NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** delayed coking, delayed coker coke, XPS

### DESCRIPCIÓN

La coquización retardada es la tecnología más utilizada para convertir los residuos de vacío en productos de alto valor comercial, sin embargo, en este proceso reacciones secundarias tienden a producir coque. Ya es conocido que las propiedades físicas y químicas, composición de la carga de alimentación y las condiciones del proceso afectan la morfología del coque. Recientemente, una nueva clasificación morfológica ha sido descrita y denominada como coque transición; este tipo de morfología debe ser evitado porque induce riesgos operacionales y de seguridad industrial en las unidades de coquización retardada. Muchos estudios han intentado comprender la estructura compleja de este tipo de coque y los factores que controlan su formación; por esto el propósito de este estudio es dar indicios adicionales sobre la correlación existente entre la composición química superficial y la morfología del coque con las variables del proceso de coquización retardada, como temperatura y presión y la composición elemental de los fondos de vacío.

Todas las muestras presentaron áreas superficiales específicas entre 1-4 m<sup>2</sup>/g demostrando la falta de porosidad del coque. La clasificación morfológica realizada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostro un coque tipo transición/shot asociado y esponja. Por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), fue posible identificar heteroátomos como N, S, Si y O en la superficie de las muestras. No fue posible detectar metales en la superficie de las muestras, a pesar de encontrarse contenidos de Ni y V en el bulk por medio de Absorción Atómica (AA) y Fluorescencia de Rayos-X de reflexión Total (TXRF). La Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (ssNMR) fue utilizada para identificar las regiones aromáticas y alifáticas, calcular el factor de aromaticidad ( $f_A$ ) y la relación entre carbonos peri/cata condensados  $C_{peri}/C_{cata}$ , en la estructura aromática de las muestras, permitiendo calcular el grado de condensación,  $\phi$ , de las especies aromáticas.

---

\*Maestría en Química

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Investigación en Catálisis (CICAT). Directora: PhD Martha Eugenia Niño Gómez

## ABSTRACT

**TITLE:** CARACTERIZACIÓN DE DELAYED COKER COKE BY ITS COMPOSITIONAL ANALYSIS OF CHEMICAL SPECIES USING X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)\*

**AUTHOR:** NAYDU PAOLA ZAMBRANO URRUTIA\*\*

**KEYWORDS:** delayed coking, delayed coker coke, XPS

### DESCRIPTION

Delayed coking is the technology most used to upgrade vacuum residue into high value products, but in this process, secondary reactions produce coke. It is already known that the chemical and physical properties and composition of the feedstock and processing conditions affect coke morphology. Recently, a new type of morphology called transition coke has been described, but this morphology should be avoided because it induces operational and safety risks to delayed coking unities. Several studies have attempted to understand the complex structure of this type of coke and the factors that control the different final morphologies. Therefore, the purpose of this study is to shed additional insight on the correlation between surface chemical composition and the morphology of delayed coker coke with variables of the process such as temperature, pressure and elemental composition of the feedstock.

All the samples had a surface area between 1-4 m<sup>2</sup>/g showing that the coke lacks porosity. Morphological classification by Scanning Electron Microscopy (SEM) showed transition/associated shot type and sponge type coke. By X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), it was possible to identify heteroatoms as N, S, Si and O on the surface of the samples. Metals were not found on the surface of the solids, despite the fact that Atomic Absorption (AA) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) showed elements such as Ni and V in the bulk. Solid State Nuclear Magnetic Resonance (ssNMR) was used to identify the aromatic and aliphatic regions and to calculate the aromaticity factor ( $f_A$ ) and the relationship of peri- to cata-carbons,  $C_{\text{peri}}/C_{\text{cata}}$ , in the aromatic structure of the samples, giving us an idea of the condensation degree,  $\phi$ , of the aromatic moieties.

The results of this work allow us to verify that low metal amount in the samples are related to sponge and transition coke.

---

\*Master in Chemistry

\*\*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Investigación en Catálisis (CICAT). Director: PhD Martha Eugenia Niño Gómez

## INTRODUCCIÓN

### 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Colombia, en las últimas décadas entre el 50% y 60% de la producción del crudo corresponde a crudos pesados (CP) o extra pesados (CEP), siendo significativos los yacimientos ubicados en los llanos orientales (campo Castilla) y el Magdalena Medio (campo Jazmín), dichos crudos presentan características particulares como °API entre 10 y 13 que dificultan su tratamiento y transporte. En general, los crudos pesados y extra pesados (bitumen) tienen un alto contenido de especies metálicas y especies carbonosas en las fracciones de alto punto de ebullición y peso molecular, como los fondos de vacío, los cuales se consideran residuos de la columna de destilación/fraccionamiento. Sus altas concentraciones de asfaltenos, azufre, nitrógeno y compuestos metálicos hace que su tratamiento se convierta en un reto importante para obtener una mayor cantidad de productos de valor agregado como el diésel, la gasolina, gasóleo dando a su vez una adecuada disposición final de los mismos [1].

La coquización retardada es un proceso de craqueo térmico que permite el mejoramiento y la conversión de los residuos (fondos de vacío) hacia productos líquidos y gaseosos, con la formación respectiva de un material concentrado carbonoso conocido como coque [2]. La flexibilidad del proceso de coquización retardada en el manejo de cualquier tipo de residuos (atmosféricos y de vacío) es utilizado por un gran número de refinerías en el mundo [1]. La mayor desventaja de este proceso se centra en la alta formación de coque y el variable rendimiento de conversión hacia los productos líquidos, que se ve afectado por factores como la temperatura y presión.

El coque formado, se deposita en los tambores de coquización retardada y se constituye en un producto con un mercado definido principalmente en términos de generación de energía (Combustible). Una unidad básica de coquización retardada consta de dos tambores, de los cuales uno se encuentra en funcionamiento (producción del coque) mientras el otro atraviesa etapas de limpieza, enfriamiento, descoquización. Todas las etapas en total, hacen que el proceso de coquización retardada tenga una duración de 18 horas por ciclo, en cada tambor; además la capacidad de los tambores, limita la producción y retrasa el procesamiento de las muestras (fondos de vacío). La reducción en la duración del ciclo es una de las opciones más utilizadas para aumentar su productividad. sin embargo, las etapas determinantes del ciclo como la limpieza y descoquización se ven afectadas por el tipo de coque formado durante su procesamiento.

A nivel industrial, la clasificación morfológica del coque está dada en tres categorías: coque esponja, shot y aguja; existe una cuarta morfología que comprende características de las dos primeras clasificaciones, conocido como coque tipo transición. El coque tipo transición presenta desventajas como: dureza, alta estabilidad y baja aplicación, características que disminuyen las posibilidades de reducir la duración del ciclo de producción, incrementando el tiempo de limpieza de los tambores.

Es importante caracterizar y lograr modificaciones en la formación del coque con el fin de incrementar su valor y uso en las industrias de energía y materiales.

## 2. JUSTIFICACIÓN

El alto porcentaje de coque formado durante el proceso de coquización, hace necesario abrir espacios de investigación que permitan incrementar su valor y uso en las industrias de energía y materiales [3]. El estudio morfológico y de las propiedades químicas del coque formado durante la coquización retardada, son el paso inicial para un mayor entendimiento de este tipo de material carbonoso.

Marsh and Calveert [4] examinaron una serie de coques tipo shot y esponja provenientes de la unidad de coquización retardada, encontrando que el coque tipo shot presenta una morfología tipo esferoide y predomina una estructura interna fina-granulada. El coque tipo esponja presenta amplia textura óptica, con apariencia esponjosa que incluye ciertos dominios texturales (poros, burbujas atrapadas en la matriz sólida del coque). Las características del coque tipo transición, pueden ser predominantemente tipo esponja con una formación discreta de partículas esferoides del tipo shot [4], lo cual incrementa la dureza del mismo y disminuye su área superficial específica (necesaria para aplicaciones como absorbente). Como resultado, se incrementa el riesgo de operación durante el proceso de limpieza de los tambores de coquización y extiende el tiempo de mantenimiento, recolección de coque y por lo tanto del proceso en general [3].

La producción de coque tipo shot impacta operativamente en aspectos concernientes a seguridad debido a que el tambor y sus tuberías auxiliares pueden temblar violentamente durante su producción, la descoquización puede presentar fallas desde la espalación de grumos de coque shot mal adheridos y lesionar al

personal responsable de la limpieza de la parte inferior del tambor al colapsar las capas de coque.

Con el fin de mitigar los aspectos anteriormente mencionados, se hace necesario el estudio del mecanismo de formación y la relación existente entre sus características químicas y las condiciones operacionales (temperatura y presión) de formación, con el objetivo de evitar y/o controlar su formación en los tambores de coquización.

Según investigaciones [5]–[10], la composición química relacionada con la presencia de compuestos ricos en heteroátomos como nitrógeno, azufre, porfirinas y metilacetatos de níquel y vanadio entre otros, son parámetros claves que pueden ser asociados a la morfología del coque, sin embargo dichas observaciones han sido llevadas a cabo haciendo énfasis en la composición química de las cargas de alimentación (fondos de vacío) sin establecer una correlación con las especies presentes en la estructura del coque, las cuales juegan un papel importante en las propiedades texturales y morfología del mismo.

La Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X - XPS, es una técnica no invasiva que permite el estudio de las especies presentes en la superficie del coque, diferenciando entre el estado de oxidación de los metales y la naturaleza (grupos funcionales) de los mismos. Además de examinar la presencia y contenido de elementos como carbono, nitrógeno, azufre, calcio, sodio, los cuales influyen en relación directa entre la morfología del coque formado. Y las variables físicas del proceso y la composición química de la carga de alimentación (fondos de vacío) [10]–[13]. En este trabajo se investigó el uso del XPS como herramienta para obtener información sobre la morfología del coque mediante la identificación de las especies superficiales formadas durante el proceso coquización retardada.

### **3. HIPÓTESIS**

Mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X – XPS es posible identificar y cuantificar las especies químicas presentes en el coque proveniente de la coquización retardada que, en conjunto con los resultados de caracterización fisicoquímicas, permitirán establecer una relación entre la morfología del coque, la composición química de los fondos de vacío y las condiciones del tratamiento térmico.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la relación entre las especies químicas con heteroátomos de N, S, O y C presentes en la superficie de las muestras de coque, con las características de los fondos de vacío y las condiciones del proceso de coquización retardada.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Establecer un protocolo experimental de XPS que permita el análisis de muestras tipo coque provenientes de coquización retardada.
- Identificar las especies químicas presentes en la superficie de las muestras por medio de XPS.
- Correlacionar los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a las muestras de coque con la composición de los 5 diferentes fondos de vacío provenientes de ECOJETROL S.A

## 5. PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

### 5.1 INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponden a reservas de hidrocarburos no convencionales, viscosos, difíciles de extraer y costosos de refinar también son conocidos como crudos pesados. Valores de API menores a 20°, bajas relaciones de H/C, inherente complejidad en su composición y componentes, altas concentraciones de metales y azufre son algunas de las características presentes en este grupo de combustibles fósiles. Un considerable número de nuevas tecnologías que permiten la valorización de las fracciones pesadas y su conversión en productos líquidos ligeros (como la gasolina y el diésel) han aparecido en los últimos 50 años. La destilación al vacío es una metodología que permite obtener productos de interés (gases livianos) con la ayuda de presiones relativas entre 25 y 40 mmHg a temperaturas en las cuales no se alcanza la descomposición térmica de los productos. Al final del proceso queda un residuo conocido como fondo de vacío, que contiene la mayoría de los asfaltenos iniciales del crudo debido a su limitación para ser volatilizados durante el proceso [1], [2].

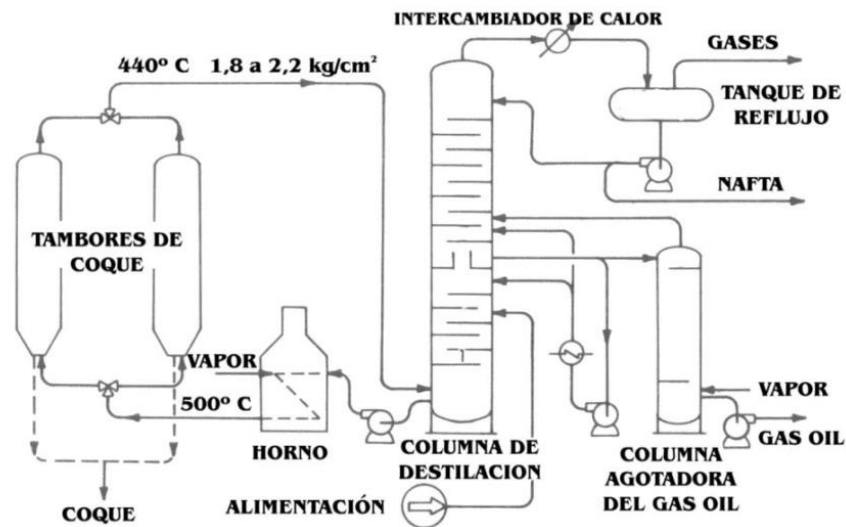
Debido a la disminución progresiva de crudo liviano, las investigaciones recientes se han centrado en el tratamiento y valorización de los fondos de vacío para su conversión en productos líquidos ligeros o materiales carbonosos de mayor importancia comercial. La composición química compleja y variada de estas fracciones que incluye desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos, pasando por hidrocarburos aromáticos con heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, trazas de metales como níquel, vanadio, hierro y en ocasiones calcio, hace que su tratamiento se convierta en un desafío para la industria del petróleo y la petroquímica.

Los fondos de vacío pueden ser separados en cuatro fracciones distintivas denominadas: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) según las normas ASTM; sin embargo, es bien conocido que las fracciones como resinas y asfaltenos superan en porcentaje a cualquier otro componente por su tendencia a concentrarse en el fondo de la columna de fraccionamiento [3]. Orrego y colaboradores [4] realizaron en 2015, un análisis composicional de 8 fondos de vacío provenientes de campos colombianos y sus respectivas fracciones, encontrando porcentajes en peso de asfaltenos (6%-31%), resinas (18%-33%) y azufre entre (1%-3,6%) como los principales responsables de la complejidad de estos residuos.

Una de las tecnologías más utilizadas para el aprovechamiento de los fondos de vacío son los procesos térmicos entre los cuales se destaca la coquización retardada, su gran acogida se debe a la capacidad inherente de tratar cualquier tipo de cargas sin importar el origen de los mismos (crudos pesados o extra pesados) [2]. El objetivo principal del proceso es limitar el craqueo al número mínimo necesario para convertir las moléculas pesadas en hidrocarburos destilables y coque, depositando este último en un lugar donde pueda ser removido (tambores de coquización) [5]. El producto en el fondo de la columna de fraccionamiento (fondo de vacío) es enviado a un horno y posteriormente a los tambores de coquización. De manera simultánea, se introduce un flujo de vapor en los tubos del horno para evitar la coquización prematura y su deposición en los tubos; la porción que no se ha vaporizado en el horno se sedimenta en el tambor de coque, donde la sinergia entre la temperatura y el tiempo de residencia da lugar a la formación del coque (Figura 1). Los tambores de coquización están conectados por una válvula que permite intercambiar su función: cuando el tambor de coque en servicio se llena hasta un margen de seguridad ubicado en la parte superior, el efluente del horno se cambia al tambor vacío y se aísla el tambor lleno para su limpieza. La limpieza del tambor consiste en la inyección de vapor de agua para la eliminación de los vapores de hidrocarburos, acto seguido de un enfriamiento con agua, apertura, eliminación

del agua de lavado y remoción del coque formado. Todo el proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 482 – 510 °C y presiones cercanas a 1,44 – 21,55 mmHg. Los vapores que salen por la parte superior de los tambores vuelven a la columna de fraccionamiento, donde son separados según su temperatura para obtener gas, nafta y gasóleo [5]–[7]

**Figura 1.** Esquema general de la unidad de coquización retardada convencional



Fuente: [7]

El coque, producto del proceso de coquización retardada es un material sólido, carbonoso, poroso e irregular; la materia volátil en este tipo de sólido va desde 8% al 18% p/p, el contenido de azufre 0,2% y 4,2% p/p, cenizas 0,05%-1,6% p/p o superior dependiendo del contenido de cenizas en el crudo y los aditivos utilizados; la densidad relativa varía desde 1,28 hasta 1,42 g/mL; estas características lo clasifican como una materia con alta condensación de hidrocarburos en vez de un derivado del carbón [5]. Metales como el níquel, vanadio, hierro y metaloides como el silicio están presentes en el coque como material particulado provenientes de las fracciones asfálticas del crudo. Su composición, microestructura y propiedades dependen exclusivamente de la naturaleza del fondo de vacío (carga de alimentación) y las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso de

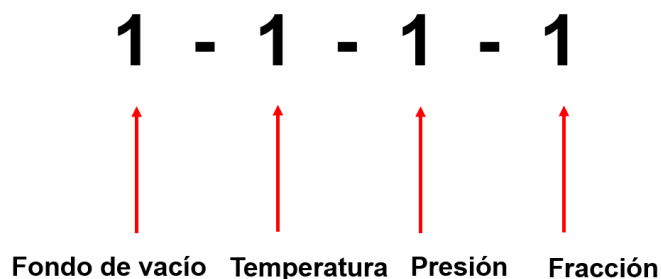
coquización [8]. Se ha evidenciado que la distribución no uniforme de estos elementos en el tambor de coquización se debe a que en su mayoría estos metales se encuentran intercalados en la estructura y no forman enlaces químicos, variando su contenido en el coque y depende de la distribución espacial en el tambor [6].

Debido al origen de las muestras, es necesario realizar un pretratamiento con solventes para remover las fracciones de asfaltenos y resinas. Una adaptación de la norma ASTM D6562-12 permitió eliminar las fracciones mencionadas y preparar las muestras para posteriores análisis.

## **5.2 EXPERIMENTAL**

**5.2.1 Muestreo.** Quince muestras provenientes de cinco (5) diferentes fondos de vacío colombianos, las cuales fueron procesadas en el Instituto Colombiano del Petróleo-ECOPETROL S.A, la coquización retardada fue llevada a cabo en una planta piloto a dos temperaturas y presiones diferentes. Todas las muestras fueron maceradas en un molino de bolas y llevadas a un tamaño de partícula de 100  $\mu\text{m}$ , para garantizar la homogeneidad de las mismas. Una descripción general de las muestras y la nomenclatura utilizada en cada una de ellas se presenta en la Figura 2; el último dígito de cada número hace referencia a la fracción de la muestra así: 1 – muestra sin lavar, 2 – muestra lavada con tolueno y 3 – muestra lavada con tolueno y n-heptano.

**Figura 2.** Esquema general nomenclatura de las muestras de coque, código de 4 dígitos<sup>1</sup>



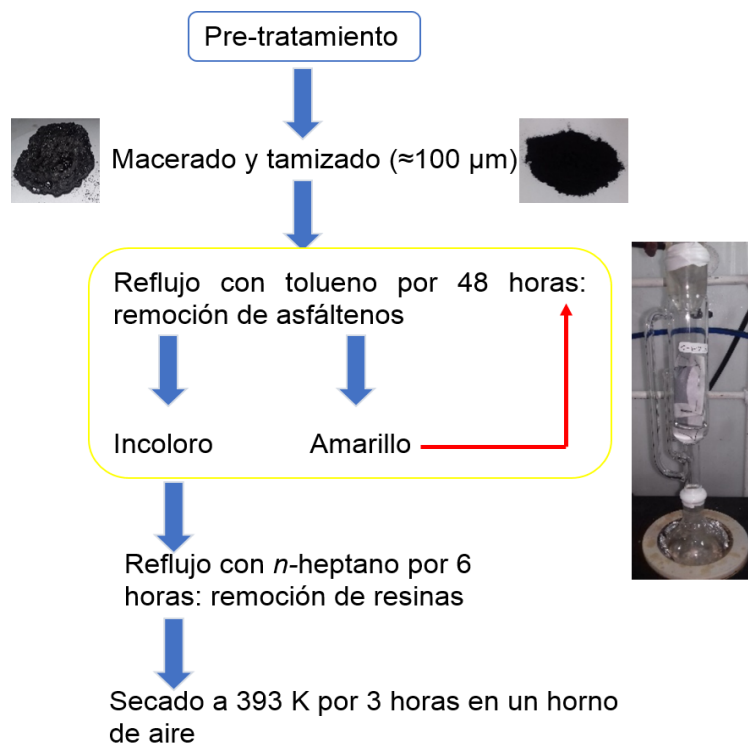
**5.2.2 Pretratamiento.** Las muestras de coque fueron sometidas a un pretratamiento con tolueno y *n*-heptano para la remoción de las fracciones de asfaltenos y resinas, ambas fracciones aparecen en las muestras como contaminación proveniente de los fondos de vacío y no son eliminadas durante el proceso de coquización. La marcha analítica y las cantidades utilizadas fueron una adaptación de la norma ASTM D6562-12: 250 mL de tolueno y 30 g de la muestra de coque fueron dispuestos en una cámara soxhlet por 48 h. Un segundo lavado con 200 mL de *n*-heptano por 6 h fue llevado a cabo para remover las resinas. Entre cada lavado, las muestras fueron secadas en un horno a 120 °C por 3 h. El esquema general de la marcha analítica se muestra en la Figura 3.

---

<sup>1</sup> Temperatura: 1 – 490 °C; 2 – 510 °C

Presión: 1 – 10 psi; 2 – 20 psi

**Figura 3.** Esquema general del equipo usado para el lavado con solventes de las muestras de coque.



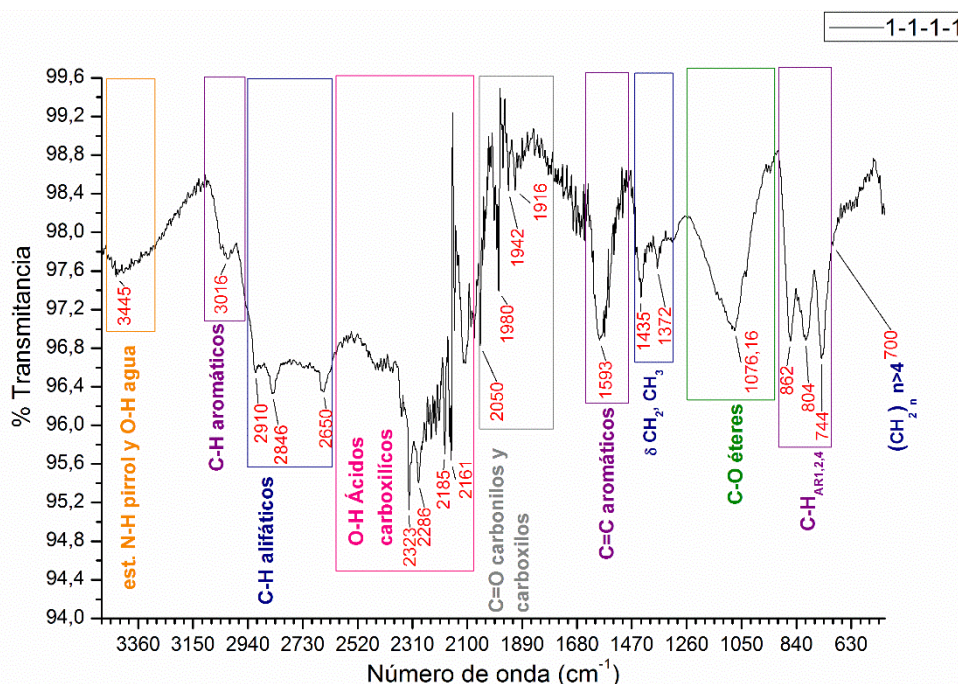
**5.2.3 Espectroscopía Infra-rojo con Transformada de Fourier (FT-IR).** La determinación de los diferentes grupos funcionales presentes en las muestras de coque, antes y después de los pretratamientos fue llevada a cabo utilizando un espectrofotómetro IR marca Nicolet iS50 de Thermo Scientific. Una celda diamante de ATR con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  se utilizó para medir las regiones entre  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos de medición.

**5.2.4 Absorción Atómica (AA).** Las cantidades de metales como vanadio (V) y níquel (Ni) se determinaron por AA. La digestión ácida de las muestras de coque sin pretratamiento se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por la *American Public Health Association* así [14]: 25 mL de ácido nítrico al 65% (PANREAC) fueron adicionados en un vaso de precipitado con 1 g de muestra de coque macerada y llevado a 393 K hasta su total evaporación, luego se adicionaron 10 mL más del ácido a temperatura constante hasta sequedad. Se adicionó agua tipo I para posterior filtración con papel franja azul, la solución se aforó en un balón gravimétrico de 25 mL.

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**5.3.1 Resultados de FT-IR.** En todas las muestras de coque se observaron los grupos funcionales de aromáticos y alifáticos, en la Figura 4 se muestran los resultados observados para la muestra 1-1-1-1 (fondo de vacío 1, temperatura 490 °C, presión 10 psi, sin pretratamiento). Los grupos aromáticos presentaron las vibraciones de: estiramiento del enlace C-H entre 3150–3000  $\text{cm}^{-1}$ , estiramiento del enlace doble C=C a 1600  $\text{cm}^{-1}$  y flexión C-H fuera del plano (tres bandas) entre 870-740  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la sustitución de los anillos poliaromáticos ( $\gamma_{\text{CHAR1}}$ ,  $\gamma_{\text{CHAR2,3}}$ ,  $\gamma_{\text{CHAR4}}$ ). Los grupos alifáticos presentaron las bandas de estiramiento C-H asimétrico y simétrico entre 2930 – 2600  $\text{cm}^{-1}$  y las vibraciones de flexión de los grupos metil y metileno a 1440-1370  $\text{cm}^{-1}$  y finalmente una banda débil que corresponde al número de grupos  $(\text{CH}_2)_n$  presentes en la estructura con  $n > 4$  en 700  $\text{cm}^{-1}$  [15], [16], [17].

**Figura 4.** Espectro de grupos funcionales en el espectro infra-rojo de la muestra de coque 1-1-1-1.

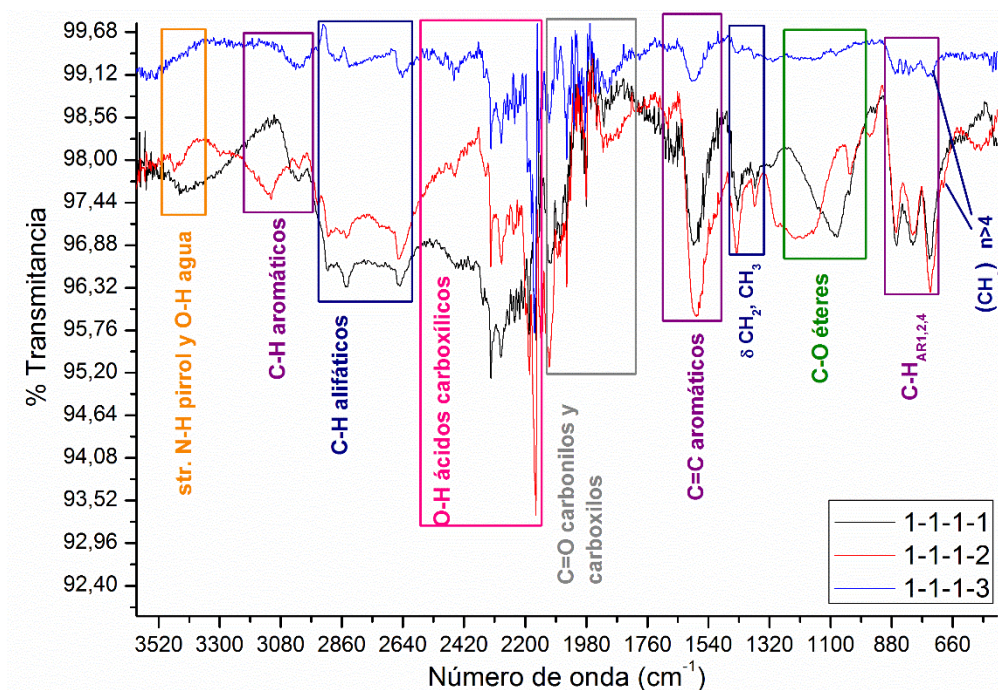


Otros grupos funcionales identificados en las muestras fueron: pirrol (banda de estiramiento N-H) y agua (banda de estiramiento O-H) que se superponen para dar una sola señal angosta; ácidos carboxílicos (banda de estiramiento O-H) [18], grupo carbonilo y carboxilo ( $\nu$  C=O) y éteres (vibración de estiramiento C-O) [19].

Una comparación de los espectros FT-IR para la muestra de coque antes (1-1-1-1) y después del pretratamiento (1-1-1-2 y 1-1-1-3), permitió identificar los grupos que fueron removidos (Figura 5). Se evidenció una disminución en la intensidad de las bandas relacionadas con las regiones aromáticas y alifáticas, debido a la remoción de las fracciones de asfaltenos y resinas (contaminantes). Sin embargo, la estructura final del coque presenta grupo aromáticos y sustituyentes alifáticos [3], [20], por lo cual no es posible una eliminación total de las señales asociadas a estos grupos. La intensidad de las bandas asociadas a los grupos pirrol, agua, carbonilo y carboxilo también disminuyeron su intensidad en las muestras de coque 1-1-1-2 y

1-1-1-3 con respecto a la 1-1-1-1. El origen de los grupos nitrogenados en el coque se relaciona con las macro-porfirinas metálicas (Ni, V) en los fondos de vacío; la coquización retardada debido a su temperatura y presión operacionales, rompe los enlaces de dichas macro estructuras dejando solo en el coque solo las unidades primarias (pirroles y piridinas) [11], [20].

**Figura 5.** Comparación de espectros IR para las muestras de coque 1-1-1-1, 1-1-1-2 y 1-1-1-3

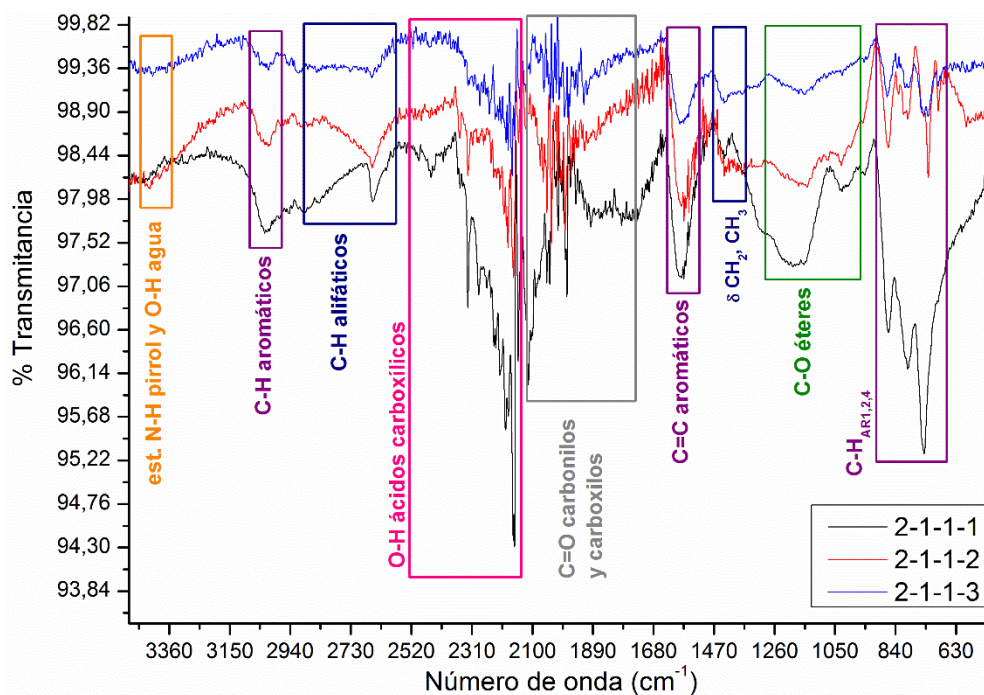


En las Figuras 6-9 se muestran los espectros para las muestras de coque obtenidas a condiciones de temperatura y presión 1, con los fondos de vacío 2, 3, 4 y 5. La mayoría de los grupos funcionales identificados en las muestras de coque provenientes del fondo de vacío 1 se repiten en los demás espectros.

En las muestras de coque provenientes del fondo de vacío 2, las señales para O-H entre los 2100 – 2600  $\text{cm}^{-1}$  de los ácidos carboxílicos se intensificaron, con el detrimento de señales relacionadas con grupos aromáticos y alifáticos. Como se

observa en la Figura 6 la señal correspondiente a las deformaciones de los grupos metilo y metileno ( $\delta$  CH<sub>3</sub>,  $\delta$  CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) resultan casi indistinguibles. Existe una señal alrededor de los 1300 cm<sup>-1</sup> asociada al enlace C-O de los ácidos carboxílicos que se superpone con la señal de los éteres, como resultado la región entre 1000 – 1300 cm<sup>-1</sup> presenta una señal ancha y no definida [21]. En la muestra 2-1-1-3, la intensidad de todas las señales disminuye como se aprecia en la línea azul.

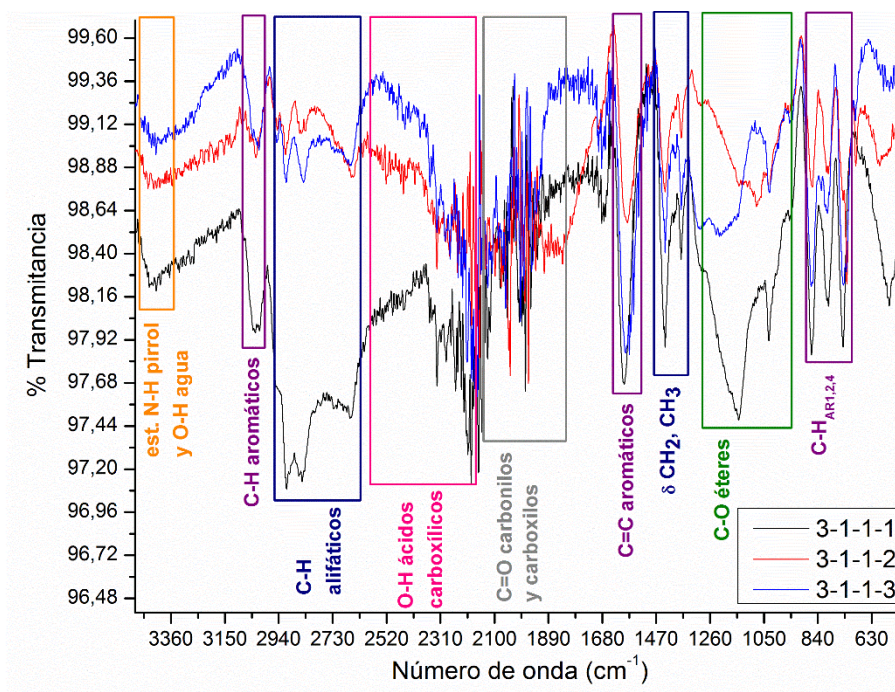
**Figura 6.** Comparación de espectros IR para las muestras de coque 2-1-1-1, 2-1-1-2 y 2-1-1-3



En las muestras de coque del fondo de vacío 3 disminuye la intensidad de las señales asociadas a ácidos carboxílicos mientras aumenta la intensidad y definición de las señales asociadas a grupos alifáticos y aromáticos. La muestra 3-1-1-1 (línea negra, Figura 7) presenta una señal acentuada para los grupos éteres, también se evidencia la aparición de una señal no evidenciada en espectros anteriores por debajo de los 700 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con la bibliografía consultada, este tipo de señales en el límite del infra-rojo cercano son características de enlaces C-M, donde

M hace referencia a un metal. Sin embargo no fue posible confirmar la naturaleza del metal como hierro, vanadio o níquel [22], [23].

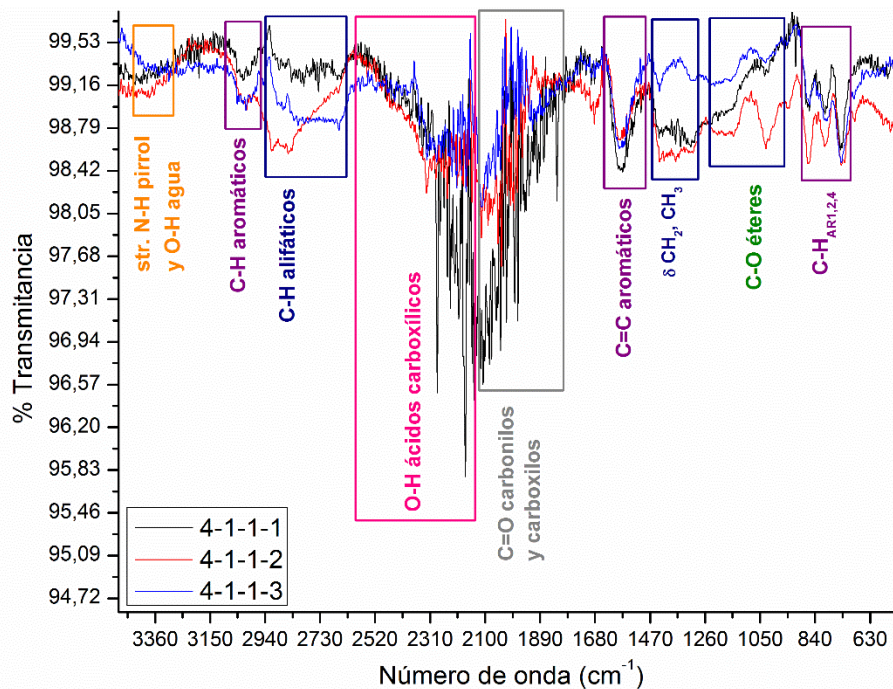
**Figura 7.** Comparación de espectros IR para las muestras de coque 3-1-1-1, 3-1-1-2 y 3-1-1-3



Las muestras del fondo de vacío 4, presentaron una menor intensidad en todas las señales en general en comparación con los espectros para las muestras de los fondos de vacío 1,2 y 3. La banda asociada al enlace N-H y OH del pirrol y agua es casi indistinguible aún después de los lavados. Para la muestra de coque 4-1-1-1, las señales prominentes corresponden al rango entre 1700 -2300  $\text{cm}^{-1}$ , donde se encuentran los grupos de ácidos carboxílicos, carbonilos, carboxilos [18] y agua fisisorbida como lo reportado por Zhou et al [17]; en la muestra 4-1-1-2, las señales asociadas a grupos alifáticos y aromáticos incrementan en intensidad (línea roja, Figura 8); finalmente la línea azul representa el espectro de la muestra de coque 4-1-1-3, todas las señales en general disminuyen con respecto al espectro de la muestra 4-1-1-2, pero siguen siendo mayores que aquellas de la muestra de coque

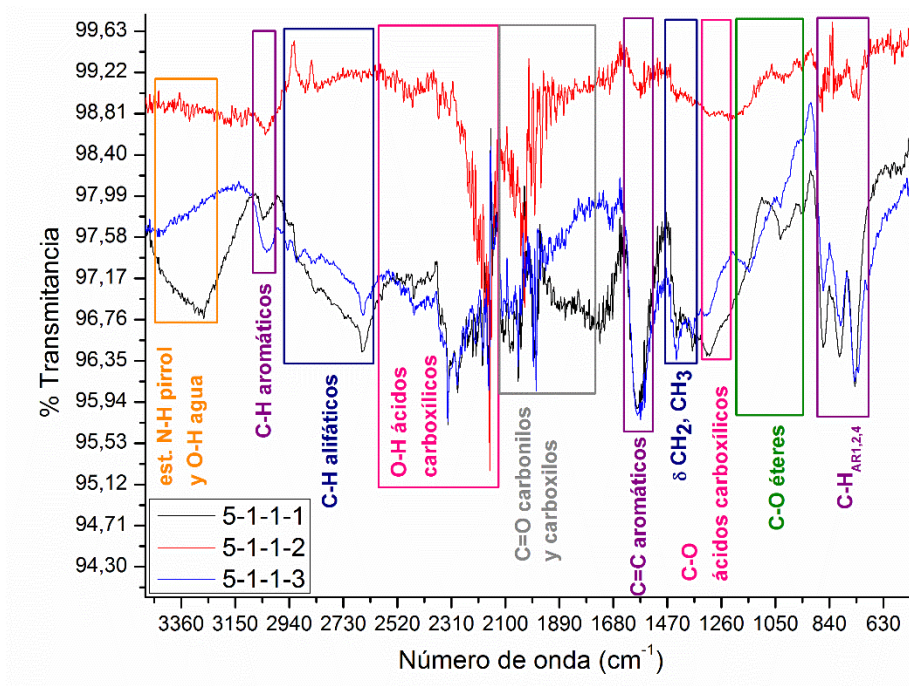
4-1-1-1, con excepción de la señal asociada a los C-H de los grupos alifáticos que sufre un corrimiento a menores número de onda y termina superponiéndose en una gran banda con la señal para los O-H de los ácidos carboxílicos. Corrimientos a la derecha del espectro son relacionados con la disminución en la aromaticidad de las muestras [20]. La banda por debajo de los  $700\text{ cm}^{-1}$  se presenta en todas las fracciones, siendo su intensidad mayor en la muestra 4-1-1-2.

**Figura 8.** Comparación de espectros IR para las muestras de coque 4-1-1-1, 4-1-1-2 y 4-1-1-3



Finalmente, en la muestra 5-1-1-1 (Figura 9, línea negra) se puede apreciar la gran intensidad de la banda asociada al enlace N-H y O-H con un corrimiento hacia menores números de onda. En general los grupos de ácidos carboxílicos se encuentran superpuestos con las señales de los grupos alifáticos ( $2100 - 2900\text{ cm}^{-1}$ ) y el enlace C-O de los éteres ( $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ ). La muestra 5-1-1-2 presentó la menor intensidad en las señales (Figura 9, línea roja). La señal asociada al enlace N-H desaparece en las muestras 5-1-1-2 y 5-1-1-3.

**Figura 9.** Comparación de espectros IR para las muestras 5-1-1-1, 5-1-1-2 y 5-1-1-3



Cálculos de aromaticidad de las muestras basadas en los espectros presentados (Figuras 5-9) son presentados en el Capítulo 6.

**5.3.2 Resultados de Absorción Atómica (AA).** Debido a la existente relación entre los grupos pirrol y metales como el vanadio (V) y níquel (Ni) en los fondos de vacío, y su remanencia en la estructura del coque [11], [20], [22]–[25] fue necesario caracterizar los contenidos de estos metales en las muestras de coque antes y después del pretratamiento. En las Tablas 1, 2 y 3 se presentan las cantidades de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento de acuerdo con las condiciones del proceso de coquización retardada (T1P1, T1P2 y T2P1).

La Tabla 1 muestra los contenidos de Ni y V para las muestras de coque provenientes de 5 diferentes fondos de vacío cuando el proceso de coquización

retardada fue llevado a cabo a 490 °C y 10 psi, se encontró que cuatro de los cinco fondos de vacío no presentaron V. El fondo de vacío 5 que presentó una gran cantidad de V en comparación con el contenido de Ni; todas las muestras de coque presentaron níquel. Una disminución en los contenidos de Ni para todas las muestras de coque y de vanadio para las muestras de coque del fondo de vacío 2 y 5, evidencia la remoción de los metales por medio de los solventes utilizados en el pretratamiento. Según varios autores, metales como el níquel, vanadio y hierro no se encuentran formando enlaces con la estructura del coque sino intercalados entre las moléculas de asfaltenos [2], [24], lo que hace posible su remoción si se eliminan este tipo de moléculas de la muestra.

**Tabla 1.** Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T1 y P1.

Muestra	V (ppm)	Ni (ppm)
1-1-1-1	0	76
1-1-1-3	0	43
2-1-1-1	31	37
2-1-1-3	0	34
3-1-1-1	0	155
3-1-1-3	0	11
4-1-1-1	0	62
4-1-1-3	0	26
5-1-1-1	390	78
5-1-1-3	304	63

En la Tabla 2 se observa que al incrementar la presión del proceso (Tabla 2) ocurre un crecimiento en el contenido de vanadio para las muestras de coque provenientes del fondo 3 y el contenido de níquel para las muestras de los fondos 2, 4 y 5 en comparación con las anteriores muestras de coque de las condiciones T1P1, sin

embargo, las fracciones después del pretratamiento presentaron menor contenido de metales que las muestras iniciales.

**Tabla 2.** Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T1 y P2.

Muestra	V (ppm)	Ni (ppm)
1-1-2-1	0	22
1-1-2-3	0	21
2-1-2-1	0	47
2-1-2-3	0	14
3-1-2-1	981	153
3-1-2-3	678	73
4-1-2-1	0	238
4-1-2-3	0	38
5-1-2-1	496	200
5-1-2-3	76	60

En la Tabla 3 se presenta el contenido de Ni y V en las muestras de en condiciones de coquización retardada T2P1. Las muestras de coque presentaron un alto contenido de vanadio, colocando en evidencia el efecto de la temperatura del proceso en la composición química del coque. Al igual que en los casos anteriores, los solventes removieron parcial o totalmente el Ni y V.

**Tabla 3.** Contenidos de Ni y V en las muestras de coque antes y después del pretratamiento a condiciones de coquización retardada de T2 y P1.

Muestra	V (ppm)	Ni (ppm)
1-2-1-1	850	73
1-2-1-3	667	0
2-2-1-1	766	37
2-2-1-3	625	32
3-2-1-1	2153	369
3-2-1-3	877	262
4-2-1-1	1387	236
4-2-1-3	972	174
5-2-1-1	1414	207
5-2-1-3	1136	126

#### 5.4 CONCLUSIONES

La disminución de las señales de grupos aromáticos y alifáticos en los espectros de FT-IR permitió evidenciar la eficaz remoción de especies contaminantes como asfaltenos y resinas en las muestras de coque provenientes de la unidad de coquización retardada por medio del pretratamiento con solventes orgánicos. Las muestras de coque provenientes del fondo de vacío 5, presentaron la mayor disminución en la intensidad de sus señales en la fracción 5-1-1-2.

Fue posible identificar los grupos funcionales propios de la estructura general de las muestras de coque: pirroles, ácidos carboxílicos y éteres; cuyas concentraciones son variables dependiendo del fondo de vacío inicial. Las muestras de los fondos 1, 4 y 5 presentaron un mayor contenido de compuestos carboxílicos haciendo difícil la identificación de las señales alifáticas por encima de los  $2600\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras provenientes del fondo de vacío 3 presentaron la mejor definición en las señales

aromáticas y alifáticas, lo que presume un factor de aromaticidad superior al de los fondos restantes. Las muestras provenientes de los fondos de vacío 3 y 4 presentaron una señal por debajo de los  $700\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con un enlace C-M en la muestra, sin embargo, no fue posible identificar el metal asociado [9], [11]–[13], [25], [26].

La señal del grupo pirrol sufrió una disminución en su intensidad en las fracciones de las muestras de coque después del pretratamiento. Los solventes removieron el Ni y V en las muestras de forma parcial o total como fue el caso de la muestra 1-2-1-3. La absorción atómica también puso en evidencia el efecto de las variables operacionales en la composición metálica de las muestras, encontrándose el mayor contenido de Ni y V cuando la coquización retardada se lleva a cabo a temperaturas superiores a los  $500\text{ °C}$ .

## 6. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL, QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DEL COQUE

### 6.1 INTRODUCCIÓN

El coque que se forma a través del proceso de coquización retardada, es un producto carbonoso con propiedades físicas y químicas específicas y características micro/macro estructurales que determinan su uso comercial [24]. A nivel comercial el coque se puede clasificar en varios grupos siendo el más conocido el coque tipo *fuel* o de combustión, con un valor calorífico entre 15,600 – 16,400 B.t.u/lb, bajo contenido de cenizas, contenidos de azufre entre el 3% - 6% peso y una apariencia friable, hacen de este un perfecto combustible en polvo, utilizado generalmente en la producción de cemento, vapor y electricidad. También puede ser utilizado como combustible doméstico en la formación de briquetas que soportan temperaturas cercanas a los 593 °C [2], [8].

Otra clasificación comprende el coque metalúrgico, denominado así debido a su uso como materia prima en la formación de ánodos para la producción de aluminio. La mayoría de fondos de vacío enviados a la unidad de coquización retardada presentan altas cantidades de azufre (>4%) y metales, originando coques con presencia de estos elementos. Aunque los dos tipos de contaminantes son tolerados en la producción de aluminio, se conoce de los problemas desarrollados a partir ellos como: la reducción en la eficiencia de los ánodos debido a las impurezas metálicas (Ni, V, Fe y Si), además de los costos que implica remover estos metales del aluminio antes de ser vendido en el mercado. En el caso del azufre, problemas relacionados con la falta de producción de coque con bajos contenidos de azufre (<4%) ha obligado a la industria a aumentar el nivel máximo permitido para este elemento, pasando de un 2% peso (límite de hace 10 años) a un 3,5% peso (límite actual); otra dificultad se relaciona con polución del aire por la emisión de SO<sub>x</sub> [27].

Una alternativa utilizada para disminuir los contenidos de azufre en el coque es la desulfuración de los fondos de vacío, sin embargo, a través de los años se ha comprobado su poca efectividad, ya que los costos de operación aumentan considerablemente y solo se alcanza el 50% de la reducción de S. Por ende, solo el coque con bajo contenido de azufre puede ser clasificado como coque metalúrgico, implicando el uso de cargas de alimentación (fondos de vacío) con bajos contenidos de azufre y/o la modificación de las condiciones de operación [24], [26]. Finalmente, después de cumplir con las especificaciones iniciales el coque metalúrgico se calcina, durante la calcinación el coque pierde entre el 15% y 30% de su peso original, el contenido volátil es reducido a menos del 0,5%, su densidad aumenta a 2 g/mL (la densidad del coque normal está entre 1.28 -1.42 g/mL) y sus propiedades eléctricas se modifican pasando de un aislante a un conductor eléctrico. Se necesitan alrededor de 0,7 libras de coque para producir 1 libra de aluminio [8].

Una última clasificación según su uso tiene como utilidad la producción de ánodos y electrodos de grafito sintético. En este tipo de procesos se utiliza el coque tipo aguja como materia prima, este tipo de coque presenta bajos contenidos de cenizas, metales, materia volátil que puede ser removida a temperaturas alrededor de los 1327 °C y es producido por medio de procesos térmicos como la coquización retardada llevada a cabo a temperaturas inferiores a los 627 °C. El coque verde inicialmente obtenido en el proceso de coquización es sometido a calcinación hasta que la resistividad eléctrica alcanza valores inferiores a 0,05 ohm/pulgada; debido a que el proceso térmico concentra las especies de azufre, el material inicial debe presentar bajos contenidos de azufre. Así, el coque apto para la producción de grafito sintético es coque tipo aguja con bajos contenidos de azufre [2], [8], [28].

Con el fin de clasificar el coque según su utilidad y teniendo en cuenta las características definidas anteriormente, se hace necesario realizar una caracterización completa del material. Técnicas como la Fisisorción de N<sub>2(g)</sub>, porosimetría de mercurio, Fluorescencia de Rayos-X por reflexión Total (TXRF),

Análisis Elemental (H, C, N, O, S), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Resonancia Magnética de Estado Sólido (ssNMR) fueron utilizadas para conocer las características texturales, composición química y estructural del coque proveniente de la coquización retardada, material objeto de la presente investigación.

Las propiedades texturales del coque permiten una orientación sobre posibles aplicaciones del mismo para remediación de aguas, captadores de contaminantes y soportes catalíticos [29], [1], [30]; también permiten diferenciar el coque del petróleo de aquellos derivados del carbón que presentan áreas superficiales específicas (SSA) entre 500 – 1500 m<sup>2</sup>/g, y decidir si las características del coque permiten un tratamiento térmico para su transformación en grafito (SSA<sup>2</sup><10 m<sup>2</sup>/g) [4]. Estudios de reactividad han demostrado la estrecha relación entre el área superficial específica y la porosidad-permeabilidad del coque [31]. La fisiorción de nitrógeno permite conocer el área superficial específica de materiales micro y mesoporosos, mientras la porosimetría con mercurio permite conocer el área relacionada con macro-poros.

El objetivo principal de este capítulo es conocer los contenidos de H, C, O, N y S como caracterización primaria para posterior identificación de especies relacionadas con estos elementos [6], [9], [11], [12], [32], [33], también permite ubicar las muestras de coque en un grupo clasificatorio según su uso. El contenido de hidrógeno y azufre en las muestras de coque sirve para medir la severidad (temperatura) del tratamiento térmico al que se debe someter la muestra para su comercialización, altos contenidos de hidrógeno y azufre están directamente relacionados con la cantidad de H<sub>2(g)</sub> que se libera durante el proceso de calcinación.

Para las aplicaciones en metalúrgica y producción de grafito es importante escoger la temperatura final de calcinación para lo cual se emplean en correlación los

---

<sup>2</sup> Specific Surface Area

contenidos iniciales de H y S en el coque verde, con el fin de evitar una sobre calcinación [34].

La composición química del coque, en especial la presencia de metales diferentes a Ni y V (determinados en el capítulo anterior), permiten correlacionar sus características con aquellas de los fondos de vacío iniciales y conocer cómo el proceso de coquización retardada afecta los contenidos de elementos como Fe, Ca y Na. La presencia de Ca puede influenciar la morfología final del coque [3]; metales varios como (Si, Fe, Cu, K, Ce) presentan dificultades en las reacciones de mejoramiento posteriores a las cuales es sometido el coque con el fin de mejorar sus características [35],[26],[34].

A continuación, se presenta la metodología utilizada y los resultados de las caracterizaciones realizadas a 15 muestras de coque provenientes de la unidad de coquización retardada ubicada en la planta piloto del Instituto Colombiano del Petróleo. Como se expuso en el Capítulo 5 cada muestra de coque fue dividida en tres fracciones, en cada resultado se especificará qué fracción fue analizada.

## **6.2 EXPERIMENTAL**

### **6.2.1 Propiedades texturales**

**6.2.1.1 Área superficial específica BET por fisisorción de nitrógeno.** El área superficial específica de todas las muestras de coque fue medida en un equipo Micromeritics 3FLEX utilizando nitrógeno a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un vacío de  $3,75 \times 10^{-10}$  mmHg. Antes de los análisis, las muestras fueron desgasificadas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se diseñó un experimento de diez puntos y utilizando la teoría BET para la determinación del área, no fue posible adquirir la distribución de tamaños de poro ya que el método de 10 puntos aplicado no permitió la construcción de las isotermas de adsorción-desorción.

## **6.2.2 Composición química**

**6.2.2.1 Análisis Elemental.** El contenido de hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre fueron medidos en un analizador elemental Vario Micro Cube marca Kymos. Entre 5-20 mg de la muestra de coque fueron colocados en un porta-muestras de estaño, se utilizó sulfanilamida como estándar (16,25% N, 41,81% C, 18,62% S, 4,65% H). Todos los ensayos se llevaron cabo bajo las siguientes condiciones: columna de combustión a  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , columna de oxidación a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  y flujo de He 230 mL/mn. La determinación de oxígeno requiere cambio en la columna, por lo cual el equipo tiene una tolerancia del 5% asociado al error que se introduce al cambiar la columna entre una medida y otra.

**6.2.2.2 Fluorescencia de Rayos-X por reflexión Total (TXRF).** Fue utilizado el espectrómetro S2 PICOFOX para determinar la composición elemental másica en el bulk de cada muestra. La muestra fue preparada en forma de suspensión utilizando 1000  $\mu\text{L}$  de Triton X-100 (Sigma Aldrich) por cada 50  $\mu\text{g}$  de muestra de coque en un tubo Eppendorf con agitación posterior a 1500 rpm por 1200 s. Se tomó una alícuota de 10  $\mu\text{L}$  y depositó sobre un disco de acrílico. El disco se calentó hasta evaporación total de la fase líquida dejando un residuo de muestra sólida sobre el disco. Finalmente, el disco con la muestra sólida se colocó en el equipo para su medición. La adquisición de los espectros se realizó bajo las siguientes condiciones: 600 s como tiempo de adquisición, utilizando un ánodo de Mo con un filtro de 9  $\mu\text{m}$ , la energía de paso fue ajustada a 20 keV y el monocromador a 17.5 keV. El generador de Rayos-X se ajustó a un voltaje y corriente de 50 kV y 602  $\mu\text{A}$ , respectivamente.

### **6.2.3 Caracterización estructural**

**6.2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).** Los análisis fueron llevados a cabo en un equipo TA INSTRUMENTS TGA Discovery. Las condiciones del análisis fueron: flujo de nitrógeno 10 mL/mn, con una rampa de calentamiento 5  $^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , intervalo de temperatura 30  $^{\circ}\text{C}$  – 900  $^{\circ}\text{C}$ . El mismo flujo fue utilizado con atmósfera oxidante (aire).

**6.2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (ssNMR).** Los espectros  $^{13}\text{C}$ -ssNMR fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance III Wide Bore a 9.4T. La frecuencia de resonancia para el  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fue de 400.05 y 100.59, respectivamente. La secuencia de pulsos utilizada fue CPTOSS para la supresión total de bandas secundarias, previa la polarización cruzada para el  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  utilizando un campo de radiofrecuencia de 70kHz y un tiempo de contacto igual a  $500\mu\text{s}$ , el tiempo de adquisición de los espectros fue de 50ms. Se utilizó una ventana espectral de 40.32 kHz y un total de 3624 en la digitalización FID. El tiempo de relajación fue de 2s. Se realizaron un total de 6k escaneos para obtener el espectro final. Para propósitos cuantitativos, el espectro de  $^{13}\text{C}$ -ssNMR de un pulso con desacoplamiento de protón fue adquirido utilizando el programa de pulsos Zgig30, con 1024 escaneos adicionales, un tiempo de pre-escaneo de 50s, ventana espectral de 50 k y 9474 tamaño del dominio en tiempo. Finalmente, el espectro de NMR fue procesado utilizando el software TopSpin 3.5. Para el procesamiento se siguieron los siguientes pasos: no multiplicación exponencial, transformada de Fourier, corrección de fase, corrección de la línea base e integración.

## **6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**6.3.1 Resultados de propiedades texturales.** La Figura 10 muestra los resultados del área superficial específica de las muestras de coque utilizando fisisorción de nitrógeno y la metodología BET. En ensayos preliminares se utilizó una metodología BET de 61 puntos para la construcción de las isothermas de adsorción-desorción, sin embargo, el tiempo total de una prueba fue de 24 horas aproximadamente donde las primeras 15 horas eran gastadas en la construcción del primer punto de la isoterma de adsorción, algunas de las posibles causas para este fenómeno son:

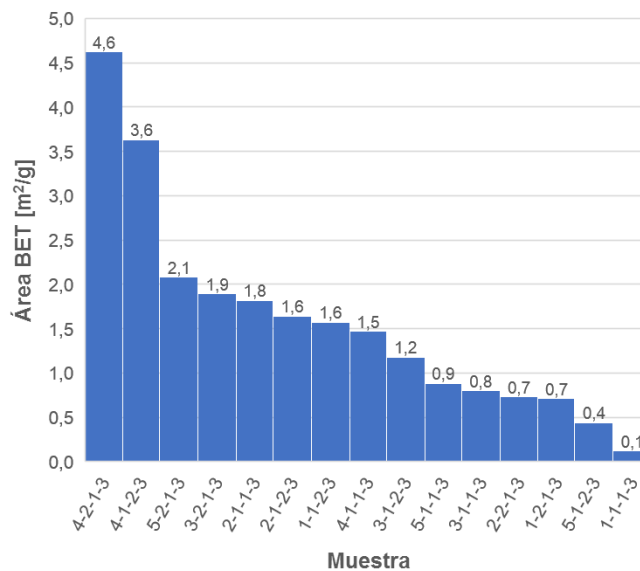
1. El material presentaba poros más grandes que la molécula de nitrógeno, razón por la cual se requería una mayor cantidad de nitrógeno (y tiempo)

para el llenado de la primera capa y aún más para el llenado total de la muestra de coque, indicando la presencia de macroporos.

2. El coque presenta una distribución de poros irregulares, en la cual se pueden encontrar tamaños micro, meso y macro. Como ya es conocido la técnica y el método BET utilizando nitrógeno es aplicable a muestras con mesoporos y un grado inferior de microporosidad [36]–[38].

Teniendo en cuenta las causas anteriores, se decidió hacer una adaptación del método, el número de puntos fue reducido a diez y la cantidad de muestra aumentada de 0,5 g a 2 g. Esta nueva metodología permitió encontrar el área superficial de las muestras sin la creación de las isotermas de adsorción-desorción (la cantidad de puntos no es suficiente para el llenado total de la muestra); sin las isotermas no fue posible calcular la distribución de tamaño de poros.

**Figura 10.** Área superficial específica BET de 15 muestras de coque proveniente de coquización retardada



Debido a las áreas superficiales encontradas por la técnica, donde 6 de las 15 muestras de coque presentaron áreas inferiores a 1 m<sup>2</sup>/g, otras 6 áreas entre 1-2

m<sup>2</sup>/g y finalmente solo 3 muestras de coque con áreas superiores a 2 m<sup>2</sup>/g, se recomienda realizar porosidad con mercurio. La irregularidad en la distribución de las áreas confirma las hipótesis planteadas: las muestras deben presentar macroporos y a su vez una combinación en los tamaños de poros. Los resultados de fisisorción pueden no reflejar el área superficial total de las muestras de coque sino solo aquella porción correspondiente a meso y micro poros.

**6.3.2 Resultados composición química.** La Tabla 4 resume los resultados del análisis elemental de las muestras de coque, la línea azul indica los cambios en las condiciones de proceso, clasificando las muestras en grupos. Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, los contenidos de N, C, H y O no mostraron cambios significativos entre muestras provenientes de diferentes fondos de vacío, un ejemplo son las muestras de coque 1-1-1-3, 2-1-1-3, 3-1-1-3, 4-1-1-3 y 5-1-1-3. Al comparar tres muestras provenientes del mismo fondo de vacío bajo diferentes condiciones se pueden notar algunas tendencias: el contenido de azufre tiene valores similares para la mayoría de las muestras (fondos de vacío 1, 2, 4 y 5), mientras que las muestras 3-1-2-3 y 3-2-1-3 incrementan el valor de S con respecto a la muestra 3-1-1-3, colocando en evidencia la influencia del incremento en temperatura o presión del proceso. Contenidos de azufre inferiores al 3% son característicos del coque tipo esponja, mientras valores entre 3-6% son registrados para el coque tipo *fuel* [24].

En las muestras de coque de estudio, variar las condiciones del proceso puede inducir un cambio en la morfología de las muestras provenientes del fondo de vacío 3, sin embargo, el contenido de azufre no es el único criterio a tener en cuenta, es necesario conocer los elementos restantes presentes en la muestra, en especial el contenido de metales antes de afirmar sin la influencia de las condiciones del proceso por si solas son capaces de inducir un cambio en la morfología. Las muestras provenientes del fondo de vacío 5 presentaron consistencia en su

clasificación según el contenido de azufre, siendo siempre este el característico para coque tipo *fuel* aun en las condiciones de coquización más suaves (5-1-1-3).

No se presentó una tendencia clara que correlacione el cambio en las condiciones del proceso con los contenidos de H, C, N, O y S másico en el bulk de las muestras de coque, con excepción del contenido de S para las muestras 5-1-1-3, 5-1-2-3 y 5-2-1-3, que se mantuvo alrededor del 3% sin importar los cambios en la temperatura o presión de la coquización retardada. La superficie de las muestras puede presentar un comportamiento diferente debido a su interacción directa con el reactor, se espera que los resultados de XPS permitan llegar a nuevas conclusiones.

**Tabla 4.** Análisis elemental de 15 muestras de coque de 5 diferentes fondos de vacío, a diferentes temperaturas y presiones de coquización retardada.

Muestra	C (%peso)	H (%peso)	S (%peso)	O (%peso)	N (%peso)
1-1-1-3	91,31	3,81	1,07	1,97	1,84
2-1-1-3	91,03	3,29	2,56	1,81	1,31
3-1-1-3	91,76	4,01	1,13	1,59	1,51
4-1-1-3	90,43	3,54	2,39	2,27	1,37
5-1-1-3	89,96	3,49	3,28	1,85	1,43
1-1-2-3	90,87	3,35	1,58	2,80	1,40
2-1-2-3	90,80	3,52	2,67	1,86	1,15
3-1-2-3	88,28	3,51	4,08	2,55	1,59
4-1-2-3	90,46	3,43	2,48	2,21	1,41
5-1-2-3	89,87	3,64	3,34	1,68	1,47
1-2-1-3	90,99	3,71	1,14	2,45	1,72
2-2-1-3	90,66	4,74	2,73	0,83	1,03
3-2-1-3	88,24	3,36	4,03	2,69	1,68
4-2-1-3	90,17	3,31	2,56	2,36	1,61
5-2-1-3	89,67	3,26	3,33	2,24	1,51

El factor de aromaticidad fue calculado siguiendo el procedimiento desarrollado por Jin Xiao *et. al* [20]. La relación alifáticos  $H_{al}$  ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) con aromáticos  $H_{ar}$  ( $700-915\text{ cm}^{-1}$ ),  $H_{al}/H_{ar}$  fue hallada a partir del espectro FT-IR (Capítulo 5) utilizando el área bajo la curva  $I_{al}$  y  $I_{ar}$  en los rangos descritos y el programa OMNIC 8.0. Los valores de C e H total presentados en la Tabla 4 fueron convertidos a porcentajes atómicos con el fin de ser utilizados en las siguientes ecuaciones:

$$\frac{H_{al}}{H} = \frac{I_{al}}{I_{ar}+I_{al}} \quad (1)$$

$$\frac{Cal}{C} = \frac{\frac{Hal}{H} \frac{H}{C}}{\frac{Hal}{Cal}} \quad (2)$$

$$Fa = 1 - \frac{Cal}{C} \quad (3)$$

La Tabla 5 presenta los factores de aromaticidad (Fa) para las 15 muestras de coque en su fracción 3. Los factores de aromaticidad para las muestras 2-2-1-3, 3-1-2-3 y 5-1-2-3 fueron 0,87, 0,88 y 0,89 respectivamente, siendo las muestras que presentaron menor factor entre las 15 muestras de coque. En general los factores de aromaticidad estuvieron por encima de 0,80 indicando alta aromaticidad y bajo grado de metamorfismo en los coques [20]. A pesar de la similitud entre los factores de aromaticidad de las muestras 5-2-1-3 y 2-1-1-3, el Fa cambia cuando se aumentan la temperatura o presión del proceso; la muestra de coque proveniente del fondo de vacío 2 disminuye su aromaticidad en contraste con la muestra del fondo de vacío 5 que mostró una aromaticidad similar cuando se aumentó la temperatura del proceso (5-2-1-3), pero se pierde el carácter aromático con el incremento de la presión en la muestra de coque 5-2-1-3. El factor de aromaticidad es atribuido a grupos aromáticos presentes en el coque, que a su vez se relacionan con los asfaltenos en el fondo de vacío [39].

**Tabla 5.** Factor de aromaticidad de 15 muestras de coque

Muestra	Ial	Iar	Hal/H	H/C	Hal/Cal	Fa
1-1-1-3	142,27	318,44	0,30	0,50	1,80	0,91
2-1-1-3	23,05	83,60	0,21	0,43	1,80	0,95
3-1-1-3	69,57	169,45	0,29	0,52	1,80	0,91
4-1-1-3	90,10	139,43	0,39	0,47	1,80	0,90
5-1-1-3	87,42	357,34	0,19	0,46	1,80	0,95
1-1-2-3	68,21	195,02	0,25	0,44	1,80	0,94
2-1-2-3	78,30	239,31	0,24	0,47	1,80	0,94
3-1-2-3	35,64	44,71	0,44	0,48	1,80	0,88
4-1-2-3	58,01	166,05	0,25	0,46	1,80	0,93
5-1-2-3	66,95	99,99	0,40	0,49	1,80	0,89
1-2-1-3	198,78	584,29	0,25	0,49	1,80	0,93
2-2-1-3	183,65	299,03	0,38	0,63	1,80	0,87
3-2-1-3	45,88	74,04	0,38	0,46	1,80	0,90
4-2-1-3	36,01	91,82	0,28	0,44	1,80	0,93
5-2-1-3	70,35	407,97	0,14	0,44	1,80	0,96

Con el fin de conocer la composición elemental general de las muestras de coque se realizaron pruebas por TXRF. Los resultados de esta técnica se muestran en la Tabla 6 y la Figura 11; Fe y Ni fueron detectados en todas las muestras sin importar los cambios en las condiciones del proceso (T y P). Por el contrario, otros metales como Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn se ven seriamente afectados por el cambio en la temperatura y/o presión del proceso de coquización retardada. Por ejemplo, el Ca solo fue observado en los coques de los fondos 3, 4 y 5 cuando las condiciones de operación son T1 y P1, respectivamente (primer bloque, Tabla 6). Al aumentar la presión del proceso a P2 (segundo bloque, Tabla 6) la muestra del fondo 2 que

antes no presentaba contenido de Ca aparece con 7,8 ppm, mientras la muestra del fondo 3 redujo su contenido a 0 ppm. Cuando la temperatura de la coquización es aumentada a T2, la muestra del fondo 1 presentó 5,8 ppm mientras la muestra de coque 5-2-1-3 se redujo a 0 ppm. La presencia y cantidades de Ca en los fondos de vacío influencia la morfología final del coque [3], en el capítulo 4 se realizará la correlación de estos resultados con aquellos obtenidos por SEM y la caracterización general de la carga de alimentación. Situaciones similares se presentan para los elementos restantes cuando se comparan muestras provenientes del mismo fondo de vacío obtenidas a diferentes condiciones de coquización retardada. Las muestras de coque 5-1-1-3, 5-1-2-3 y 5-2-1-3 presentaron Mn sin importar las condiciones del proceso.

Las muestras de coque 3-1-1-3 y 4-1-2-3 fueron las únicas con contenidos de Al y Ba respectivamente. La presencia de estos dos elementos en las muestras debe estar directamente relacionada con la composición inicial del fondo de vacío, este tipo de especies tienden a concentrarse durante la coquización retardada y a permanecer en la estructura del coque [2], [24]. Es importante resaltar que la ausencia de algunos metales en muestras de coque provenientes del mismo fondo de vacío cuando las condiciones operacionales son alteradas no está relacionada con la eliminación del elemento sino con una disminución del contenido hasta valores inferiores del límite de detección del equipo.

**Tabla 6.** Trazas de metales encontrados en el bulk de 15 muestras de coque [ppm] por TXRF.

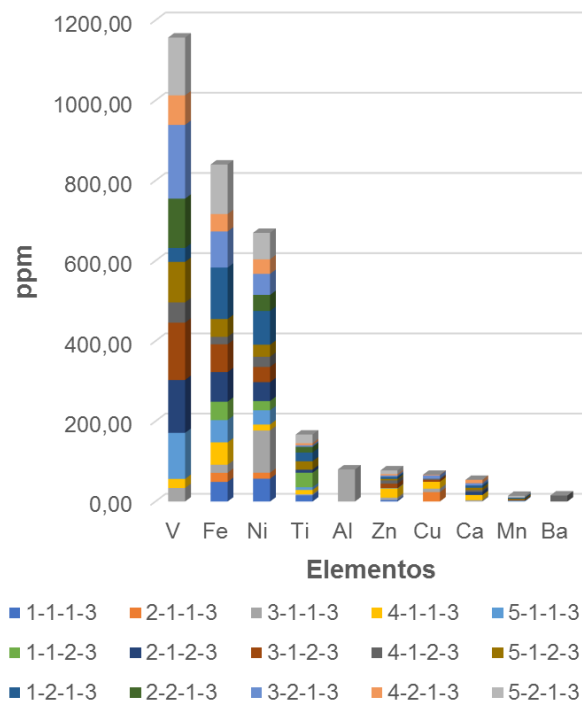
Muestra	Al	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
1-1-1-3	0,0	0,0	15,4	0,0	0,0	48,9	56,9	0,0	3,6	0,0
2-1-1-3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,7	14,8	23,5	0,0	0,0
3-1-1-3	80,0	3,5	3,0	33,6	0,0	20,1	105,3	8,6	6,2	0,0
4-1-1-3	0,0	12,8	10,3	22,6	0,0	55,8	14,9	17,1	22,6	0,0
5-1-1-3	0,0	0,0	7,1	115,0	2,2	55,6	35,4	0,0	0,9	0,0
1-1-2-3	0,0	0,0	36,0	0,0	0,0	45,8	23,1	0,0	0,0	0,0
2-1-2-3	0,0	7,8	7,5	131,8	0,0	73,8	47,2	0,0	0,0	0,0
3-1-2-3	0,0	0,0	0,0	143,0	2,3	69,4	37,8	5,0	11,1	0,0
4-1-2-3	0,0	4,4	0,0	50,5	0,0	18,5	25,4	2,6	8,3	15,0
5-1-2-3	0,0	5,8	21,1	101,0	2,0	44,4	29,9	0,0	3,7	0,0
1-2-1-3	0,0	5,8	21,8	34,8	3,2	128,4	84,3	0,0	5,3	0,0
2-2-1-3	0,0	0,0	14,2	122,9	0,0	0,0	40,0	0,0	0,0	0,0
3-2-1-3	0,0	5,4	3,8	184,0	0,0	90,0	52,4	8,5	3,2	0,0
4-2-1-3	0,0	8,6	5,2	73,7	0,0	43,4	36,4	1,4	3,4	0,0
5-2-1-3	0,0	0,0	21,6	144,0	4,4	123,6	66,0	0,0	9,3	0,0

En el Capítulo 5 se expuso como el pretratamiento de las muestras de coque con los solventes tolueno y *n*-heptano realizaron una remoción parcial y en algunos casos total del Ni y V, sin embargo, en la Figura 11 se observa que estos elementos en compañía del Fe son los que se encuentran en mayor proporción; dos posibles explicaciones serían:

1. El límite de detección de la técnica TXRF es superior al de AA, por lo cual es posible determinar elementos inclusive en trazas.

2. El Ni y V se encuentran en el coque como parte de varias estructuras, algunas de las cuales pudieron ser removidas (o disueltas) durante el pretratamiento, mientras otras permanecen en la muestra de coque. El V, Fe y Ni se encuentran coordinados en las estructuras de porfirinas en los fondos de vacío, las cuales se descomponen en sus unidades básicas pirroles y piridinas durante el proceso de coquización retardada [24].

**Figura 11.** Distribución de metales presentes en las muestras de coque utilizando TXRF



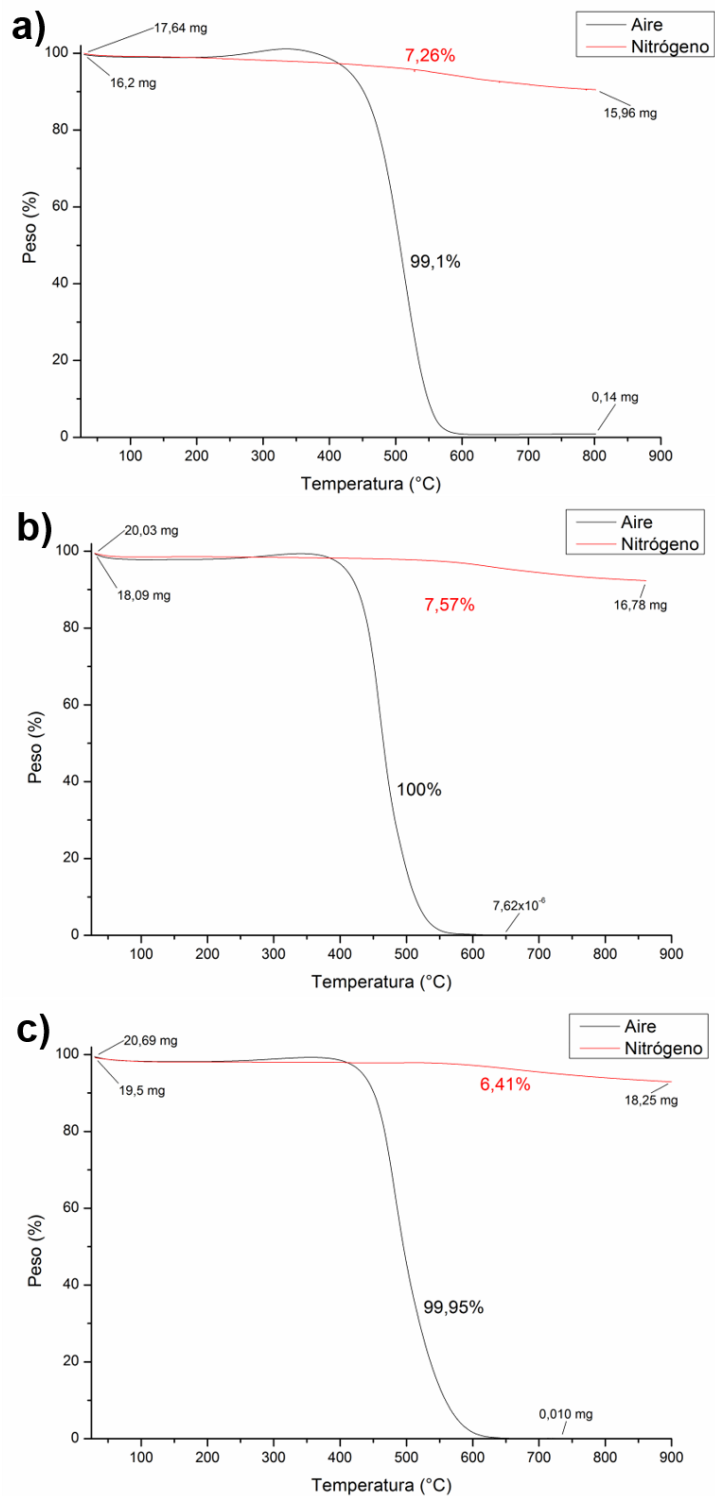
Los contenidos de metales encontrados en las muestras de coque se encuentran en los rangos comerciales establecidos: entre 300-600 ppm para el Ni y V; menor de 250 ppm para el Fe, abriendo la posibilidad del uso de las muestras de coque en la manufacturación de ánodos [24].

### 6.3.3 Resultados caracterización estructural.

**6.3.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).** Debido a los resultados de la composición elemental de las muestras de coque, donde el contenido de S permitió clasificarlo como coque tipo *fuel*, fue necesario confirmar su carácter oxidativo. Las muestras de coque fueron expuestas a dos tipos de atmósferas: inerte (N<sub>2</sub>) y oxidante (aire) durante todo el análisis TGA. La Figura 12 muestra la pérdida de masa vs temperatura de las muestras de coque sin pretratamiento (fracción 1), éstas se utilizaron con el fin de demostrar su utilidad y valor comercial como materia prima de combustión.

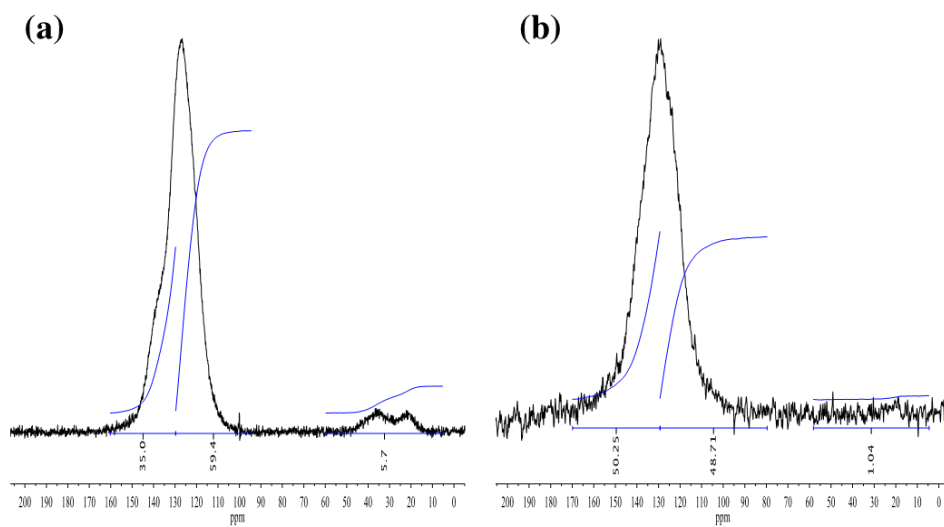
Las muestras de coque no presentaron mayores cambios al ser expuestas a una atmósfera inerte, perdiendo menos del 10% de su peso original; en general todos los coques mostraron alta estabilidad en atmósfera inerte hasta los 900 °C. Por el contrario, cuando las muestras fueron expuestas a una atmósfera oxidante (aire), perdieron la totalidad de su peso inicial. Como se observa en la Figura 3 (línea negra) la muestra de coque es estable aproximadamente hasta los 200 °C, entre 200 – 400 °C presenta una ganancia de masa no superior al 2% peso atribuida a la oxidación de especies superficiales, dichas especies y el resto del contenido es eliminado en el rango entre 400 – 600 °C, por encima de esta temperatura no hay cambios debido oxidación total de la muestra. Estos resultados confirman los resultados de análisis elemental, en el cual este tipo de coque presenta características de coque tipo *fuel* y puede usarse como materia prima de combustión en reacciones a partir de los 400 °C.

**Figura 12.** Termogramas de las muestras de coque (a) 1-1-1-1, (b) 3-1-1-1 y (c) 5-1-1-1 en atmósfera inerte (línea roja) y oxidante (línea negra).



**6.3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (ssNMR).** Una muestra de coque fue analizada por medio de ssNMR. El espectro de  $^{13}\text{C}$  fue adquirido utilizando dos experimentos diferentes. En el primero, fue posible realizar la polarización cruzada (CP) desde el protón (hidrógeno) hacia el carbono con el fin de aumentar su abundancia isotópica. En este experimento las señales de los carbonos directamente enlazados o espacialmente cercanos a hidrógenos incrementa como consecuencia de la transferencia de energía durante el spin lock. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 13) se puede dividir en dos regiones espectrales diferentes, dependiendo del ambiente químico local. La primera región definida desde 5 a 60 ppm y atribuida a carbonos alifáticos, la segunda desde 85 a 160 ppm atribuida a carbonos aromáticos que a su vez se subdivide en dos: de 80 a 129,2 ppm donde aparece la resonancia del carbón protonado  $C_{Ar}^{-H}$ , y los carbonos aromáticos peri-condensados  $C_{Ar}^{AAA}$ ; y la segunda desde 129,2 hasta 160 ppm aparecen los carbonos sustituidos  $C_{Ar}^{-Alq}$ , y los carbonos cata-condensados  $C_{Ar}^{AA}$  [40].

**Figura 13.** Espectros MAS NMR de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido de la muestra de coque 1-1-2-3. (a) espectro CP-TOSS y (b) espectro de un pulso de protones desacoplados.



En la Figura 13-a se puede observar la pequeña cantidad de carbón alifático detectada usando la técnica de polarización cruzada (CP), este resultado concuerda con las señales encontradas en el espectro de FT-IR en la región de 1440-1370  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2, capítulo 5). Desde el espectro  $^{13}\text{C}$  de un pulso con desacoplamiento de protón fue posible calcular el factor aromático  $f_a$  como  $C_{Ar}/C_{Total}$ , los resultados muestran que menos del 3% de los carbonos corresponde a carbonos saturados, siendo el  $f_a$  mayor a 0,97. Un análisis detallado de los carbonos aromáticos revela que se pueden detectar pequeñas diferencias y dependen del tipo de coque que se forma durante la coquización retardada. Estos análisis solo aportan información general sobre la estructura y es necesario realizar una caracterización más exhaustiva con el fin de entender la correlación entre los fondos de vacío y la morfología final del coque.

## 6.4 CONCLUSIONES

La caracterización de las propiedades texturales de los coques permitió conocer el área superficial específica encontrándose áreas BET en el rango de 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  – 4,6  $\text{m}^2/\text{g}$  y la irregularidad en el tamaño de sus poros. Todas las muestras presentaron una combinación de poros micro, meso y macro. Debido a esta distribución no es posible utilizar una sola técnica para la determinación del área de las muestras, una combinación de fisisorción de nitrógeno y porosidad de mercurio permitiría conocer el área total disponible y así decidir la utilidad de las muestras en alguna de las aplicaciones de remediación y catálisis ya conocidas.

Contenidos de C, H, N y O no revelaron una tendencia que permitiera relacionar su comportamiento con el cambio en las variables operacionales o el fondo de vacío inicial. Por otra parte, es claro que el comportamiento del S en las muestras del fondo de vacío 3 (3-1-1-1, 3-1-2-1 y 3-2-1-1) y el fondo de vacío 5 dio indicios sobre la relación inherente entre la composición inicial de la carga de alimentación y la

forma como este elemento reacciona frente al aumento de la temperatura y presión de la coquización retardada. Como ya es conocido el componente principal del coque del petróleo es el carbono, seguido por el hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno respectivamente. El factor de aromaticidad en todos los casos fue superior al 0,8%, característico de un coque con un bajo grado de metamorfismo y alta aromaticidad asociada a la mesofase<sup>3</sup> de formación del material [1], [10], [11], [15], [20], [27]–[29]. Dichos hallazgos fueron confirmados por ss-NMR donde el factor de aromaticidad ( $sp^2$ ) calculado fue superior al 0,97% y menos del 3% de los carbonos  $sp^3$  de la muestra son saturados. Un análisis más exhaustivo permitiría identificar si las reacciones en la mesofase se producen por medio de una cata o pericondensación de unidades aromáticas.

El V, Fe y Ni fueron los principales metales presentes en las muestras, sin embargo, la aparición de metales como el Ti, Al, Zn, Cu, Mn y Ba pueden tener una influencia en la morfología final del coque, así como el contenido de Ca [3]. La caracterización por XPS presentada en el Capítulo 3 permitirá definir si estos metales se encuentran en superficie o en el centro de las muestras, las implicaciones en el caso de presentarse en una fase u otra son diferentes: de ser superficiales afectarían reacciones de contacto primario, mientras que de estar contenidos en el centro de la muestra, serían difíciles de remover y por ende se presentarán como contaminación aún en productos finales como ánodos [26]. La caracterización por SEM (Capítulo 4) permitirá conocer si existe un efecto entre la presencia de estos metales y la morfología final esperada para las muestras de coque.

Finalmente, los análisis termogravimétricos permitieron confirmar el valor de combustión de los coques y su efectiva aplicación como coques tipo *fuel* en

---

<sup>3</sup> Estado de la materia intermedio entre líquido y sólido. Es una etapa determinante en la formación del coque

reacciones entre los 400 °C y 600 °C, temperatura después de la cual toda la materia ha sido oxidada.

## 7. DETERMINACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS SUPERFICIALES

### 7.1 INTRODUCCIÓN

En Espectroscopia Fotoeléctronica de rayos X - XPS, la superficie de una muestra es irradiada con fotones de energía característica (usualmente radiación  $MgK\alpha$  o  $AlK\alpha$ ); estos fotones interactúan directamente con los electrones internos y como resultado los electrones son emitidos con cierta energía cinética asociada a la diferencia de energía entre la energía del fotón irradiado y la energía de enlace [9]. Entre las ventajas que ofrece el uso de esta técnica [10], se encuentra el amplio rango en detección de elementos que va desde el litio hasta el uranio (con excepción del hidrógeno). Los espectros obtenidos permiten realizar un análisis elemental, la determinación de estados químicos y distribución de los elementos presentes (a nivel superficial). Las muestras para el análisis pueden ser de materiales conductores o aislantes con las cuales se manejan límites de detección entre 0,01 y 0,5% atómico, el límite de detección varía dependiendo del elemento de estudio y las condiciones del análisis.

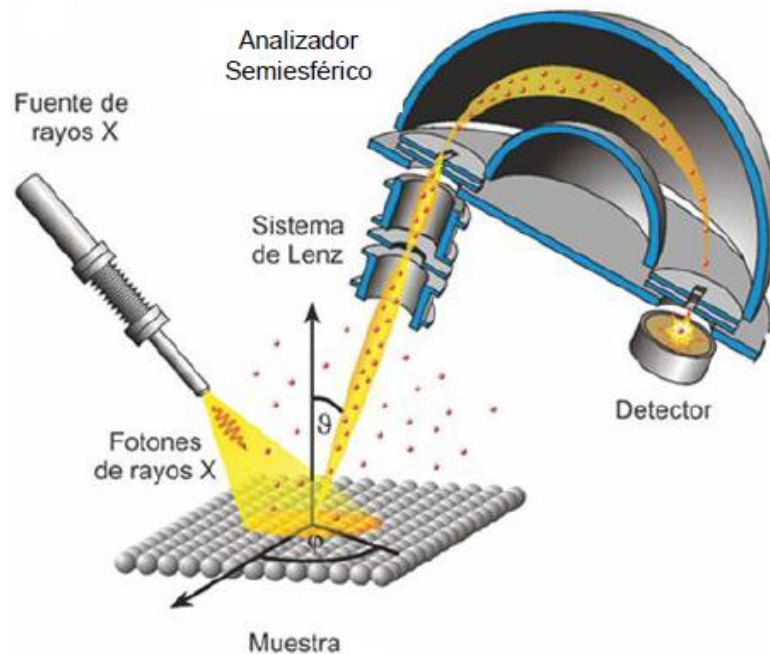
Un equipo básico para llevar a cabo un análisis de fotoemisión (XPS) está conformado por:

- Fuente de Rayos-X: comúnmente equipada con ánodos de Mg o Al. Las radiaciones de Mg  $K\alpha$  a 1253,6 eV y la Al  $K\alpha$  a 1486,6 eV poseen energía suficiente para excitar los electrones del núcleo, así como un estrecho ancho de banda (menor a 1 eV) que permite la obtención de espectros con alta resolución. Para una radiación eficiente, las fuentes son operadas entre 500 W y 1kW, a un voltaje entre 5 – 15 keV.
- Analizador de energía electrónica: su función es operar como filtros de banda, es decir, abren una ventana que permite el paso de una banda de energía específica; con esto se logra una mejor relación señal/ruido y mayor

sensibilidad. Existen varios tipos de analizadores, aunque el más utilizado es el analizador hemisférico (HSA), denominado así por su diseño. El HSA está conformado por dos semi-esferas de radio  $R_1$  y  $R_2$ , donde a la esfera externa se le aplica un potencial negativo mientras la esfera interna posee carga positiva.

- Detector: debido al uso de analizadores como el HSA, que pueden analizar de forma simultánea electrones que llegan a diferentes puntos del plano disperso, se hace necesario el uso de detectores paralelos multicanal en un cierto rango de energía (usualmente sobre el 10% de la energía de paso). El detector debe amplificar la corriente de electrones entrante y permitir la salida discreta de los electrones.

**Figura 14.** Esquema general del funcionamiento de un equipo de XPS



Fuente: [44]

La Figura 14 muestra el esquema general de un análisis por XPS, donde el haz de rayos X con energía ( $h\nu$ ) incide sobre la muestra expulsando electrones cerca al

núcleo con una energía de enlace (B.E) el electrón llega al detector con una energía cinética ( $E_k$ ) dada por:

$$E_k = h\nu - B.E - \Phi_{xps} - E_c \quad (1)$$

Donde  $\Phi_{xps}$  se conoce como la función de trabajo del equipo y  $E_c$  como energía perdida por efecto de carga [45].

XPS se considera una técnica efectiva en la caracterización del coque, por cuanto identifica las energías de enlace, permitiendo obtener información no solo de las características propias de los elementos, sino igualmente del ambiente químico en el que se encuentran. Es una herramienta útil en la especiación y cuantificación aproximada de heteroátomos como el nitrógeno, oxígeno, azufre y silicio [10]–[13]. Los heteroátomos se encuentran principalmente en anillos aromáticos polinucleares (PNA) característicos de las cargas de alimentación y que se consideran precursores importantes de la formación del coque y de sus características morfológicas [3].

A pesar de las diferencias existentes entre la composición original del crudo y la composición elemental del coque, las especies químicas presentes que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel son muy similares y pueden relacionarse entre sí [12]. El azufre existe en hidrocarburos aromáticos policíclicos como tiofenos; el nitrógeno se encuentra presente en forma de anillos aromáticos heterocíclicos de cinco o seis miembros, llamados pirroles y piridinas, respectivamente. El oxígeno existe como grupos funcionales de especies oxidadas del carbono (C=O y C-O-C), y el níquel y vanadio generalmente en forma de compuestos organometálicos coordinados en los anillos porfirinícos.

## 7.2 EXPERIMENTAL

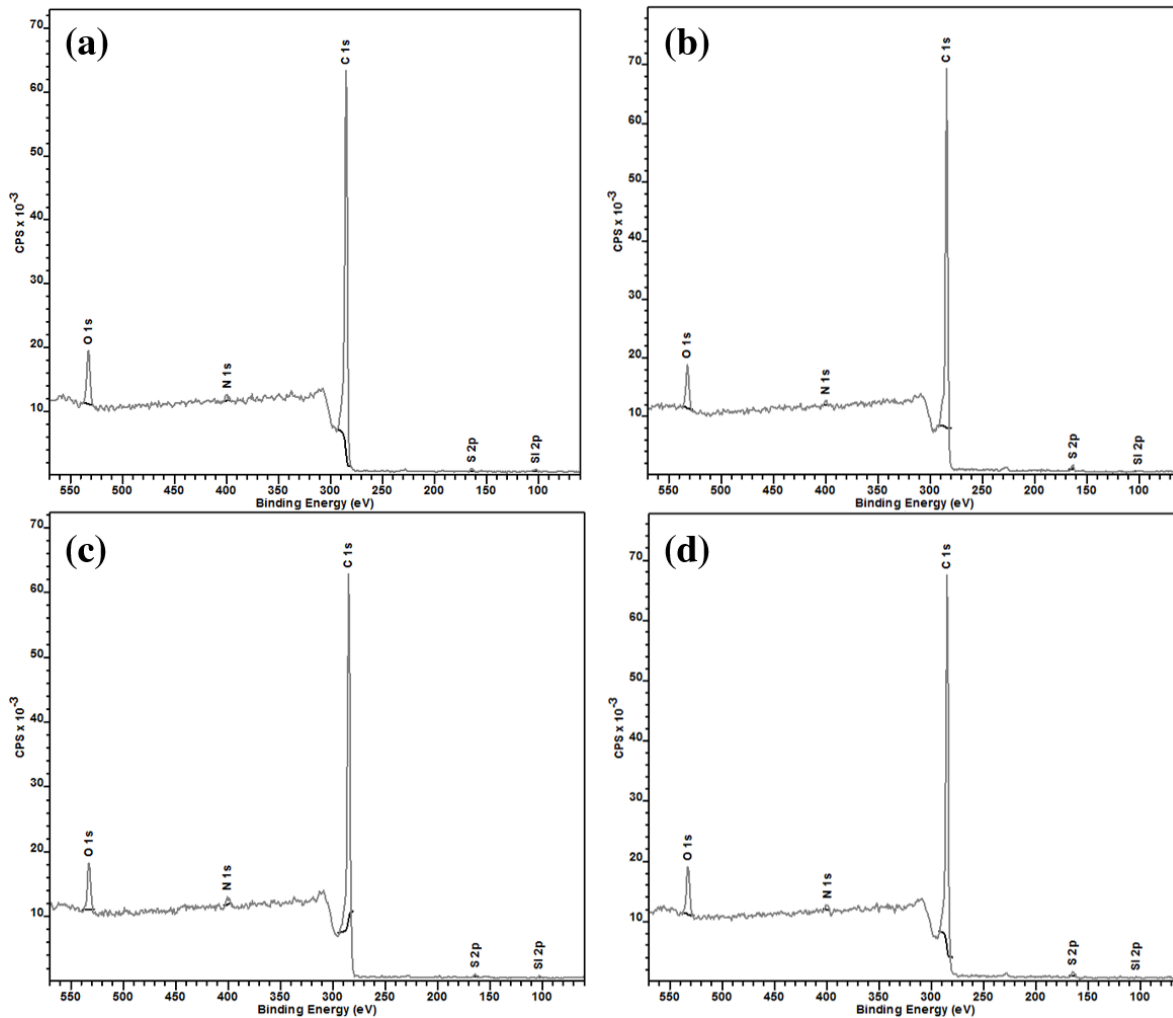
**7.2.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).** La composición química superficial fue determinada utilizando la plataforma XPS/ISS/UPS construida por SPECS (Alemania) ubicada en el SurfLab, Parque Tecnológico Guatiguará, Edificio de Investigaciones-101. La plataforma cuenta con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Se utilizó una fuente Al K $\alpha$  de rayos-X (FOCUS 500) con un monocromador operado a 200 W y 12 kV. La presión de la cámara de vacío fue  $1 \times 10^{-7}$  Pa, los espectros generales y de alta resolución fueron recolectados con energía de paso de 100 eV y 60 eV, respectivamente. Para compensar la carga superficial, se utilizó un dispositivo *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG500) operado a 29  $\mu$ A y 1 eV. Todas las muestras fueron depositadas sobre un porta-muestras de acero inoxidable utilizando cinta doble fase conductora (carbono). El análisis de los espectros fue realizado en el software Casa-XPS, utilizando la librería SPECS Prodigy para los valores de R.S.F. con el fin de cuantificar la concentración elemental. La energía de enlace (eje x) de todos los espectros fue corregida tomando el pico de C1s a 284,8 eV como referencia. Los espectros de alta resolución fueron ajustados por medio de una función Gaussian-Lorentzian (G30), se utilizó una optimización tipo Shirley para la substracción/corrección del *background*.

### 7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**7.3.1 Espectros generales.** El protocolo de análisis de las muestras de coque por XPS se estableció de acuerdo con los espectros generales y de alta resolución de los elementos encontrados en superficie. La Figura 15 presenta los espectros generales de las muestras de coque 1-1-1-3, 2-1-1-3, 3-1-1-3 y 4-1-1-3; en todos los casos solo hubo presencia de cinco elementos: carbono 1s, oxígeno 1s, nitrógeno 1s, azufre 2p y silicio 2p. No fue posible detectar metales en la superficie como lo reportado en otros trabajos [11], [12], [46] lo cual coincide con las cantidades encontradas por TXRF (Capítulo 6) y AA (Capítulo 5) y el límite de detección de la técnica del 0,05% atómico.

Los espectros muestran que el carbono está presente en mayor concentración en todas las muestras de coque, seguido por el oxígeno y nitrógeno. Sin embargo, para la cuantificación se utilizaron los espectros de alta resolución.

**Figura 15.** Espectros XPS generales de las muestras de coque (a) 1-1-1-3, (b) 2-1-1-3, (c) 3-1-1-3 y (d) 4-1-1-3



### 7.3.2. Espectros de alta resolución

**7.3.2.1 Carbono 1s y Oxígeno 1s.** El espectro de alta resolución del C 1s es presentando en la Figura 16. La asimetría y ensanchamiento de la señal se debe a la presencia de varias especies de carbono en la muestra. La primera señal en 284,8 corresponde a la contribución de varias especies: en 285,15 eV la hibridación  $sp^2$  de enlaces  $\pi$  en moléculas hexagonales aromáticas [47]; entre 285 - 284,65 eV se encuentran los enlaces  $\sigma$  tipo grafitico [47], [48] y finalmente en 284,8 eV los enlaces C-(C,H) del C en hibridación  $sp^3$  de los grupos alifáticos del coque y el carbono de contaminación o adventicio [45]. No fue posible realizar la descomposición de estas tres especies debido a la cercanía entre las señales y la sensibilidad de la plataforma (0,53 eV). La señal en 284,8 eV fue utilizada para calibrar todos los espectros [13].

La segunda especie identificada corresponde al enlace C-N del pirrol entre 287 – 288 eV, este tipo de especie que también fue identificada por FT-IR (Capítulo 5) confirma la presencia de pirroles en superficie. Los enlaces (C=O)-OH y (C=O)-OC aparecen con la misma energía de enlace 288,8 – 289,9 eV y corresponden a ácidos carboxílicos, éteres o grupos carbonilos aislados [21].

Finalmente, la última señal identificada corresponde a un fenómeno propio de muestras con alto grado de aromaticidad y en especial en muestras de coque provenientes de una unidad de coquización retardada. Una señal satélite de las transiciones  $\pi$ - $\pi$  anti enlazante ( $\pi$ - $\pi^*$ ) es formada cuando ocurre la fotoionización de la muestra, este fenómeno es conocido como shake up<sup>4</sup> en mediciones de XPS, su energía de enlace se encuentra entre 290,6 – 291,6 eV y es un claro indicativo de la alta aromaticidad de la muestra [10].

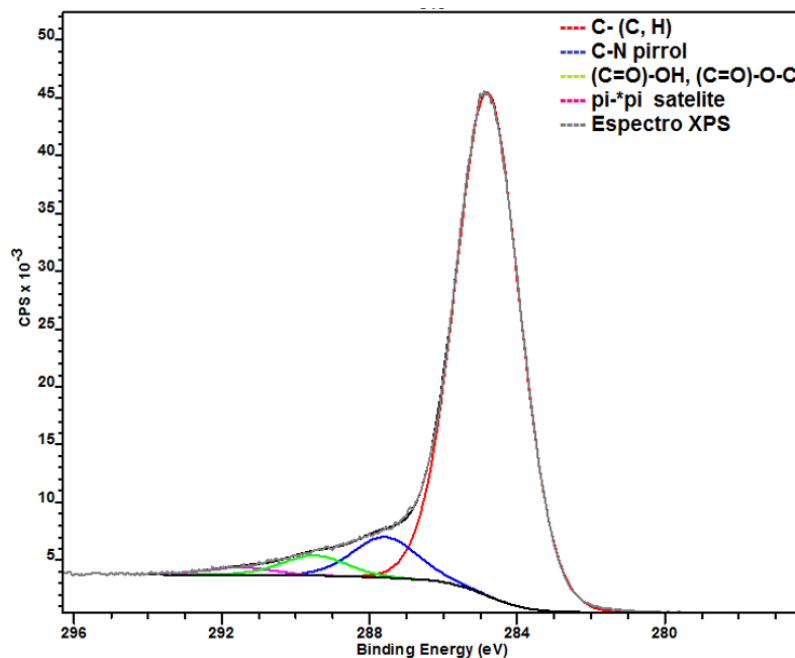
En general todas las muestras de coque presentaron el mismo tipo de especies químicas en el espectro de alta resolución de C 1s, con diferencia de las muestras

---

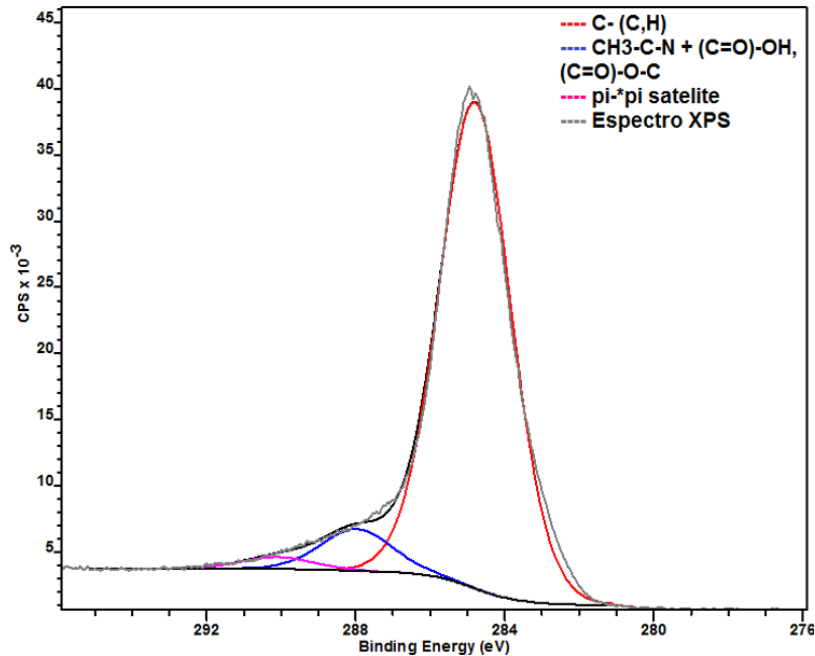
<sup>4</sup> Fenómeno mediante el cual un fotoelectrón interactúa con los electrones de la banda de valencia, haciendo posible la transición de este a un nivel de energía cercano al de Fermi.

3-1-1-3 y 3-2-1-3 donde no fue posible separar las bandas correspondientes a los grupos C-N y C=O. La Figura 17 muestra un ejemplo de este tipo de espectro en la muestra de coque 3-2-1-3, es posible que los altos contenidos de N y O presentados en esta muestra (Capítulo 6) conlleven a la superposición de las señales de los enlaces C-N (287 – 288 eV) y C=O (288,8 – 289,9 eV). La superposición de estas dos bandas resulta en una señal con energía de enlace entre 287,9 – 288,3 eV.

**Figura 16.** Espectro XPS de alta resolución C 1s de la muestra de coque 1-1-1-3

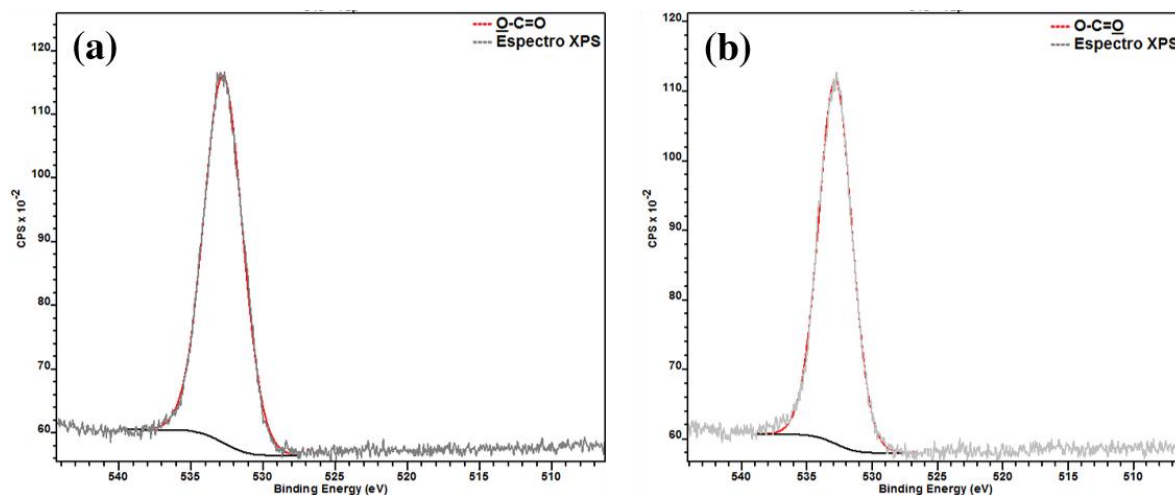


**Figura 17.** Espectro XPS de alta resolución C 1s de la muestra de coque 3-2-1-3



El espectro de alta resolución de O1s es presentado en la Figura 18. La interpretación de esta señal es complicada debido a la superposición en la energía de enlace de varias especies de oxígeno orgánico. La posición característica del enlace C-O de los éteres se encuentra entre 532,2 – 532,7 eV [11], mientras el C=O de los ácidos carboxílicos aparece a 532,5 eV [20]. Como resultado solo se adjudica una señal en el espectro correspondiente al oxígeno de los grupos éteres y ácidos carboxílicos en la muestra de coque (532,3 – 532,8 eV). No hubo presencia de óxidos metálicos (B.E < 532 eV) o agua/oxígeno fisisorbido ( $\approx$  536 eV) [49].

**Figura 18.** Espectro de alta resolución del O1s para las muestras de coque (a) 1-1-1-3 y (b) 5-1-1-1-3



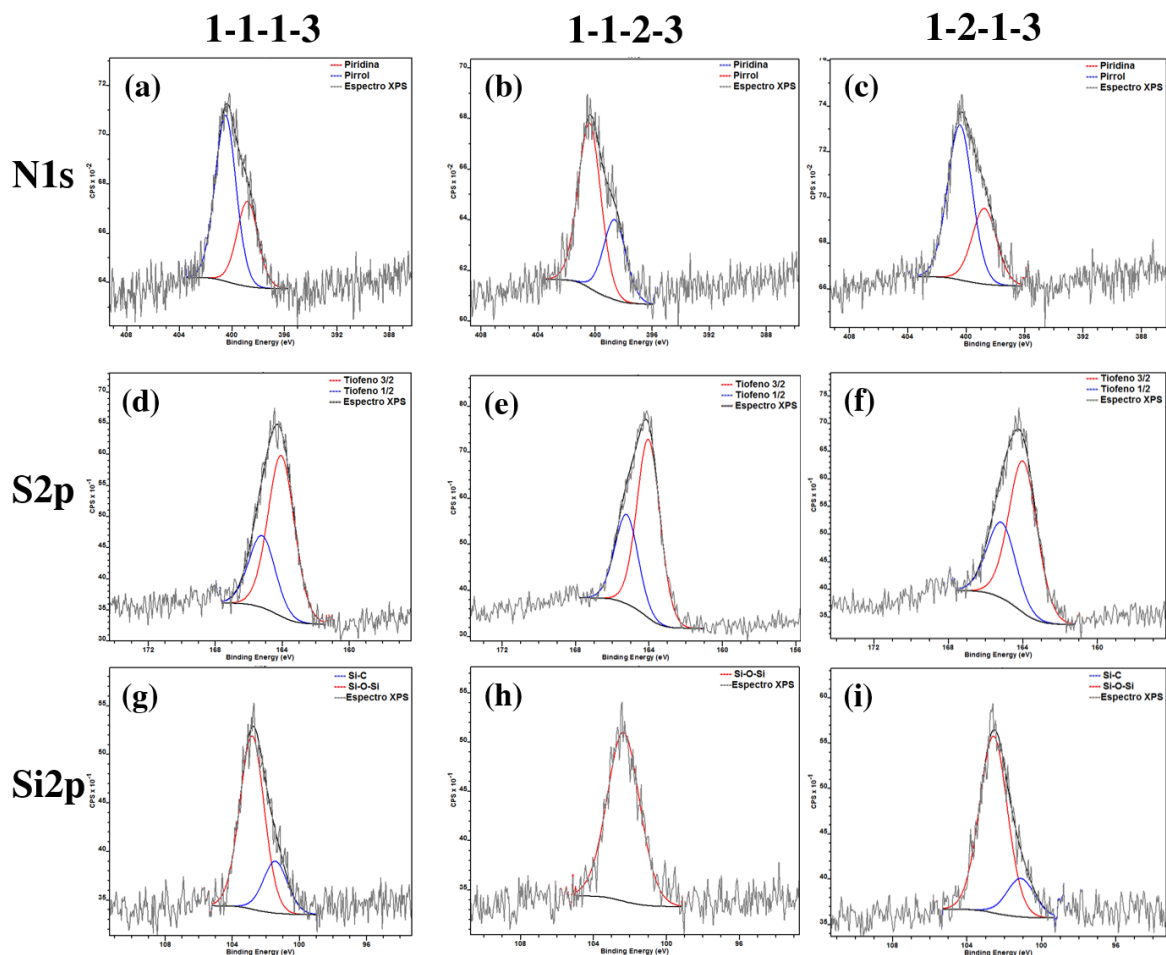
**7.3.2.2. Nitrógeno 1s, Azufre 2p y Silicio 2p.** En la Figura 19 se presentan los espectros de alta resolución para los coques provenientes del fondo de vacío 1. En el espectro de alta resolución del N 1s (394 - 404 eV) fue posible apreciar dos señales importantes relacionadas con las especies pirrol C-N-C (400,4 eV) y piridina C=N-C (398,7 eV) [11], [20], mismos enlaces que fueron observados en los resultados de FT-IR (Capítulo 5) y el espectro de alta resolución del C 1s. El pirrol y la piridina son conocidas por estar presentes en las metalo-porfirinas de los fondos de vacío, su aparición en la superficie de las muestras de coque sugiere que las condiciones del proceso de coquización retardada llevan a cabo un rompimiento de los enlaces en la macro estructura, dejando así solo las unidades básicas como parte de la composición química del coque.

En el espectro de alta resolución del S 2p, se observaron dos señales con relaciones de área 2:1 correspondientes a la especie tiofeno 2p<sub>3/2</sub> (164 eV) y tiofeno 2p<sub>1/2</sub> (165,2 eV) [11], [20], [50], [51]. No hubo evidencia de especies de azufre oxidadas (sulfóxidos o sulfonas) u otras especies diferentes al tiofeno, en contraste con los reportes hechos por Siskin et al [11]. El aumento en la temperatura y presión del

proceso tiende a aumentar las cantidades de azufre en las muestras como se evidencia en la Tabla 1, una explicación probable es la poca reactividad de este tipo de especies y su difícil oxidación bajo condiciones suaves [51].

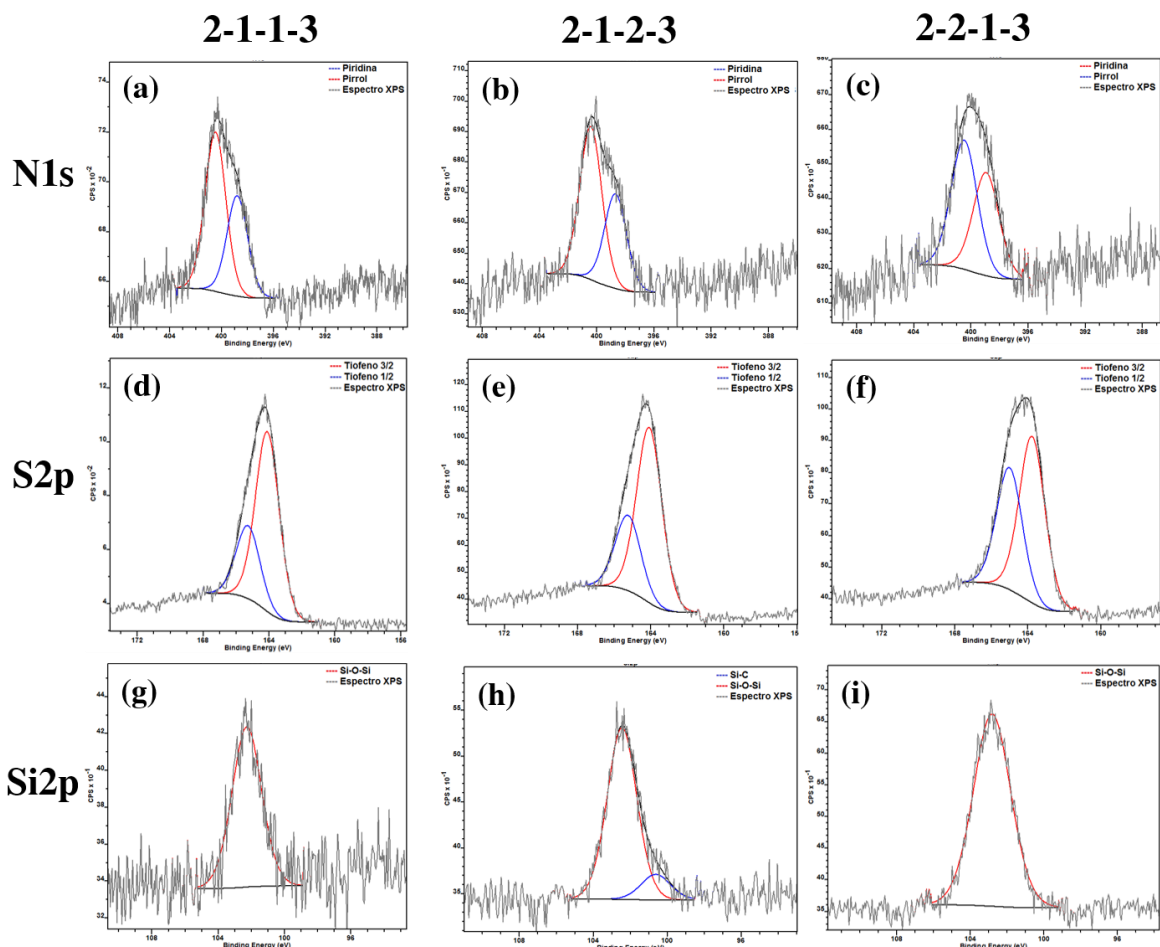
Finalmente, el espectro de alta resolución del Si 2p presentó dos señales atribuidas a dos especies diferentes. Normalmente, la especie predominante es el óxido de silicio (102,6 eV) [11], [13], [20], [52], de forma particular en dos de las tres muestras provenientes del fondo de vacío 1, fue posible detectar otra señal a 101,4 eV la cual puede ser asociada con el enlace Si-C del carburo de silicio. No obstante, la cantidad observada no permitió confirmar su presencia en el espectro de alta resolución del C 1s.

**Figura 19.** Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 1-1-1-3, (b, e y h) 1-1-2-3 y (c, f e i) 1-2-1-3



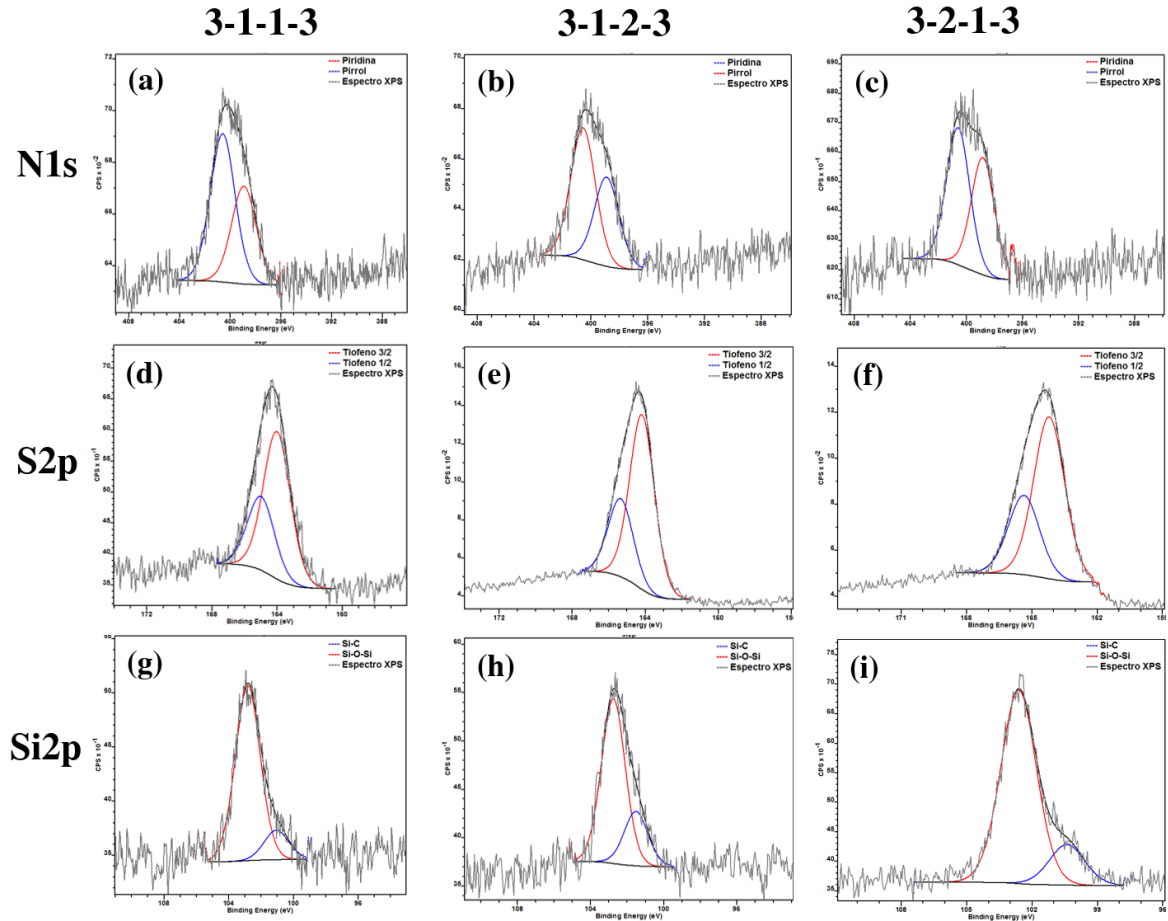
Los espectros de alta resolución para las muestras provenientes del fondo de vacío 2 son presentados en la Figura 20. A diferencia de las muestras del fondo de vacío 1, solo la muestra de coque 2-1-2-3 se evidenció la presencia del enlace Si-C. En cuanto a cuantificación (ver Tabla 7) el contenido de azufre en superficie es similar al contenido total determinado en el análisis elemental (ver Capítulo 5, Tabla 1), las especies de azufre variaron con la modificación de las condiciones operacionales, como puede observar en los espectros de alta resolución para los coques 2-1-1-3, 2-1-2-3 y 2-2-1-3. Con respecto al Si 2p, solo en la muestra 2-1-2-3 se presentó el enlace Si-C.

**Figura 20.** Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 2-1-1-3, (b, e y h) 2-1-2-3 y (c, f e i) 2-2-1-3



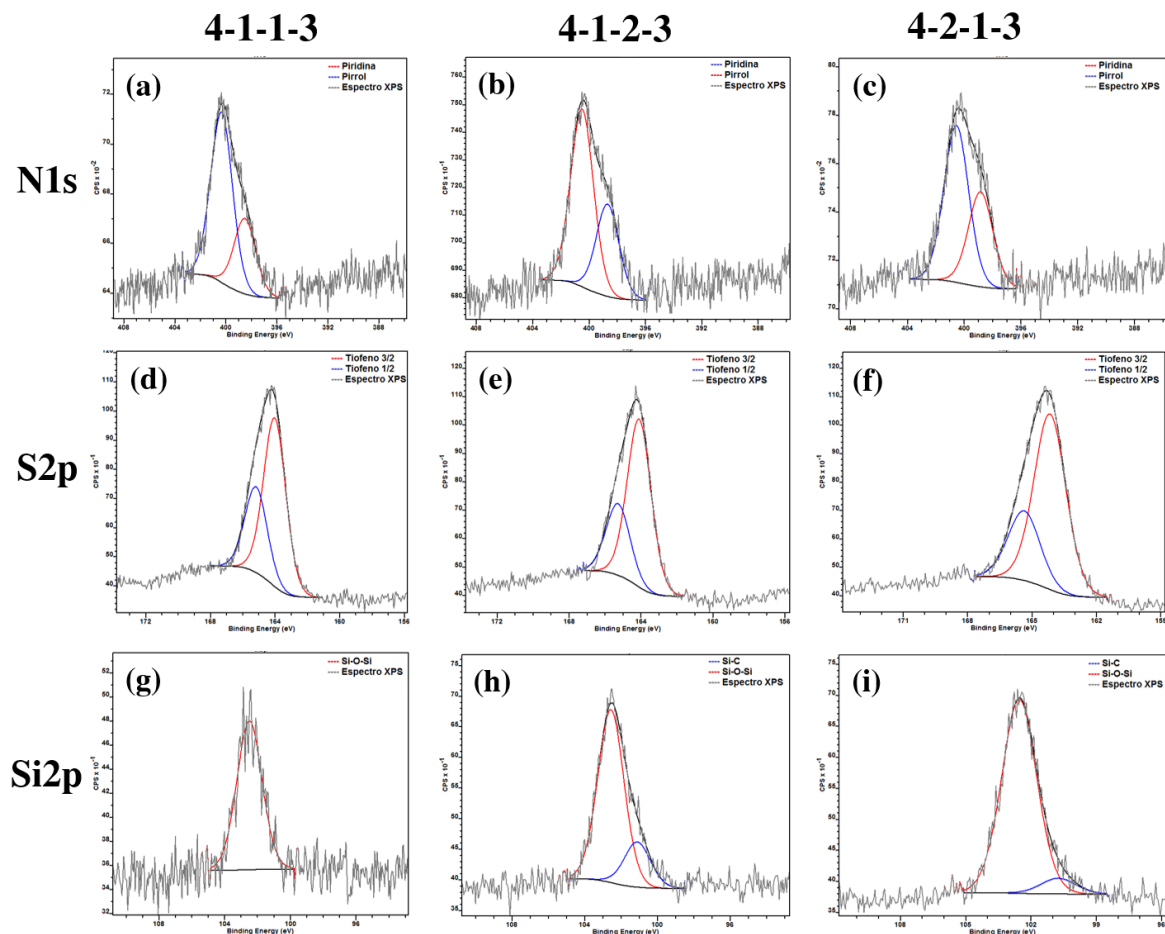
Las Figuras 21, 22 y 23 resumen los espectros de alta resolución para las muestras de coque provenientes de los fondos de vacío 3, 4 y 5 respectivamente. Todas las muestras del fondo de vacío 3 y 5 mostraron presencia del enlace Si-C en el espectro de alta resolución del Si 2p. En cuanto al N 1s y el S 2p las especies fueron las mismas mencionadas en la descripción de las muestras del fondo de vacío 1 y 2.

**Figura 21.** Espectros de alta resolución de N 1s, S 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 3-1-1-3, (b, e y h) 3-1-2-3 y (c, f e i) 3-2-1-3



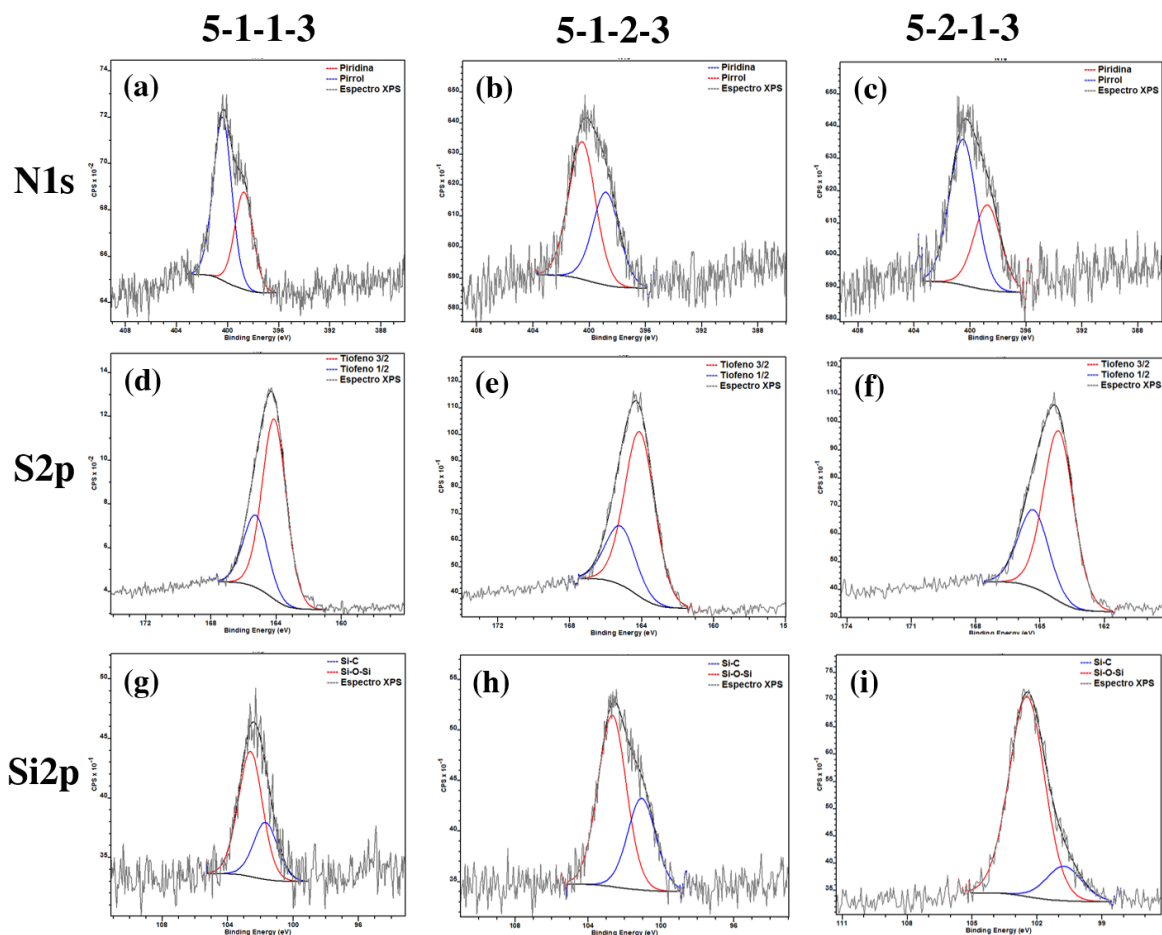
Para las muestras de coque del fondo de vacío 4 (Figura 22), solo aquellas muestras donde la temperatura y presión de la coquización fue aumentada, se evidenció la presencia del carburo de silicio. En las muestras del fondo de vacío 5 (Figura 23), el enlace Si-C prevaleció sin importar las condiciones de la coquización retardada. No fue posible cuantificar el contenido total de Si en el bulk de las muestras de coque, por lo cual no es posible conocer si la presencia (FV3 y 5) o ausencia (FV4) del enlace Si-C cuando se aumentan la temperatura y presión del proceso de coquización está relacionada con un valor específico de Si en los coques.

**Figura 22.** Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 4-1-1-3, (b, e y h) 4-1-2-3 y (c, f e i) 4-2-1-3



A diferencia de los espectros de C 1s u O 1s, los hetero-átomos de N 1s, S 2p y Si 2p no mostraron superposición de señales o dificultad para la diferenciación de especies con energías de enlace que difieren en menos de 0,56 eV.

**Figura 23.** Espectros de alta resolución de N 1s, Si 2p y Si 2p para las muestras de coque (a, d y g) 5-1-1-3; (b, e y h) 5-1-2-3 y (c, f e i) 5-2-1-3



La cuantificación de C, N, O, S y Si en la superficie fue realizada teniendo en cuenta el área bajo la curva en las regiones delimitadas para cada elemento, los resultados son mostrados en la Tabla 7.

Las especies químicas de O 1s observadas en todas las muestras de coque no variaron con las condiciones del proceso sin importar el fondo de vacío. La cantidad de oxígeno crece al aumentar la temperatura o presión de la coquización retardada, confirmando el carácter oxidativo de los coques visto por análisis termogravimétrico (Capítulo 6). El tiofeno, como única especie relacionada al N 1s mantuvo un

contenido constante alrededor del 1% peso con excepción de la muestra 1-1-1-3 que presentó un valor de 1,16% peso. El contenido de Si 2p de las muestras de coque del fondo de vacío 1 no fue afectado por los cambios en las condiciones del proceso de coquización retardada, en contraste con los fondos de vacío 2, 3, 4 y 5 donde hubo un aumento en la cantidad superficial de las especies Si-O-Si y/o Si-C cuando al aumentar la temperatura o la presión.

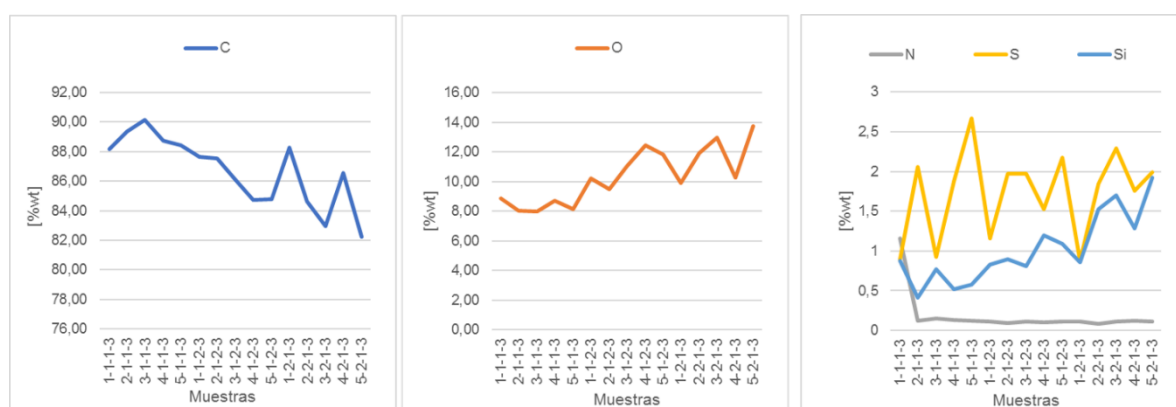
**Tabla 7.** Contenidos superficiales de C 1s, O 1s, N 1s, S 2p y Si 2p en las 15 muestras de coque

Muestra	C (%peso)	O (%peso)	N (%peso)	S (%peso)	Si (%peso)
1-1-1-3	88,17	8,88	1,16	0,90	0,88
1-1-2-3	87,66	10,24	0,11	1,16	0,83
1-2-1-3	88,26	9,89	0,11	0,88	0,86
2-1-1-3	89,36	8,05	0,12	2,06	0,41
2-1-2-3	87,55	9,49	0,09	1,97	0,90
2-2-1-3	84,61	11,93	0,08	1,85	1,53
3-1-1-3	90,17	7,97	0,15	0,93	0,77
3-1-2-3	86,08	11,03	0,11	1,97	0,81
3-2-1-3	82,94	12,96	0,11	2,29	1,70
4-1-1-3	88,74	8,73	0,13	1,88	0,52
4-1-2-3	84,72	12,45	0,10	1,53	1,20
4-2-1-3	86,56	10,28	0,12	1,76	1,28
5-1-1-3	88,45	8,17	0,12	2,67	0,58
5-1-2-3	84,76	11,86	0,11	2,18	1,09
5-2-1-3	82,24	13,74	0,11	1,99	1,92

Una representación gráfica de la Tabla 7 es mostrada en la Figura 24. Para todas las muestras el contenido de carbono disminuye, lo que hace posible el aumento

(concentración) de otros elementos como el oxígeno o silicio, este tipo de comportamiento fue reportado para el coque depositado sobre catalizadores de craqueo por Shamsi et al [48], donde se siguió el contenido de carbono en superficie por medio de un análisis TPO y se demostró que el aumento en la temperatura del proceso remueve el carbono superficial.

**Figura 24.** Representación gráfica de los contenidos superficiales de C 1s, O 1s, N 1s, S 2p y Si 2p en las 15 muestras de coque



## 7.4 CONCLUSIONES

Fue posible determinar las especies químicas asociadas a los elementos C, N, O, S y Si en la superficie de las muestras de coque. El carbono se encuentra presente formando enlaces tipo ácido carboxílico, éteres, pirroles, carbonos alifáticos y carbonos aromáticos. Una vez más se confirma el alto factor de aromaticidad del coque con la señal satélite  $\pi$ -\* $\pi$ , que se da debido al fenómeno de *shake up* de los enlaces aromáticos en la muestra. El oxígeno en superficie se encontró asociado a especies tipo éter y ácidos carboxílicos, sin rastro de especies oxidadas. Se confirma la presencia de los grupos pirrol y piridina encontrados por FT-IR, al evidenciarse enlaces C-N-C y C=N-C en el espectro de alta resolución de N 1s. No se encontraron especies como sulfóxidos o sulfonas, todo el azufre en superficie hace parte de grupos tiofenos característicos en muestras de coque. El silicio se

encontró en forma de óxido de silicio, y en algunas muestras como parte del enlace Si-C. El hallazgo más relevante de la caracterización cualitativa superficial tiene que ver con la ausencia de metales en superficie, la cual se puede atribuir a dos razones:

1. La cantidad encontrada por AA y TXRF no supera el límite de detección de la plataforma XPS/ISS/UPS, entre 0,2-0,5% peso (2000 – 5000 ppm) [11], [20].
2. Las especies químicas de Ni y V migran hacia el centro de la muestra durante el proceso de coquización retardada, esta migración es reportada como un fenómeno de *surface-fobicity* [53].

La cuantificación en superficie de las muestras de coque permitió conocer el efecto de las condiciones del proceso de coquización retardada con la composición elemental. Así el aumento de la temperatura y la presión condujeron a un crecimiento en los contenidos de O y Si con la concomitante disminución del contenido de C. Por su parte el nitrógeno tiende a mantener un contenido constante sin importar las condiciones del proceso o el fondo de vacío de origen. En superficie, las muestras provenientes del fondo de vacío 2 presentaron la mayor cantidad de azufre, mientras que el mayor contenido de azufre en el *bulk* del coque correspondió a los fondos de vacío 3 y 5.

## **8. CORRELACIÓN ENTRE LAS CONDICIONES DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA, LA COMPOSICIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO Y LA MORFOLOGÍA DEL COQUE**

### **8.1 INTRODUCCIÓN**

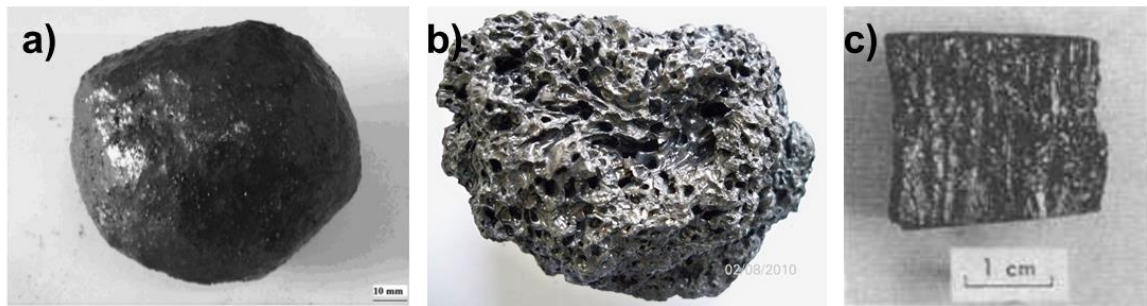
A nivel morfológico, el coque puede ser clasificado en tres grandes grupos: shot, esponja y aguja (Figura 25); sin embargo, debido a la disminución en reservas de crudos livianos y exploración de pozos con crudos pesados y extra-pesados, una nueva clase ha sido producida: el coque tipo transición. A continuación, se realiza un resumen de las características principales que rigen cada morfología.

- Coque tipo shot: su producción en el proceso de coquización retardada requiere altas concentraciones de asfaltenos y oxígeno en el fondo de vacío, velocidad superficial en los tambores de coquización (o turbulencia) y altas temperaturas. El coque tipo shot, a diferencia de las otras morfologías, es producido a medida que el fondo de vacío va entrando a los tambores de coquización. Pequeños glóbulos de alquitrán se suspenden en la carga de alimentación y luego sufren un proceso de coquización debido a la reacción exotérmica producida por la polimerización de asfaltenos en la carga. Las esferas caen en los tambores de coquización con diámetros entre 2 a 5 mm, donde el interior contiene un tipo de coque amorfo o isotrópico como es descrito por Marsh & Bach [54].
- Coque tipo esponja: proviene de fondos de vacío con concentraciones bajas o moderadas de asfaltenos. Su morfología como la de una esponja con diferentes tamaños de poros y burbujas de aire atrapadas dentro de una matriz sólida, hacen de este tipo de coque el de mayor variedad de usos a nivel comercial. Si aparte de la morfología, se cumple con estrictas especificaciones de bajos contenidos de materia volátil y metales, puede ser utilizado para la producción de ánodos de carbono en la industria del

aluminio. De lo contrario, puede ser utilizado como materia prima de combustión. Es la clasificación más común y vendida, ya que se encuentra en un intervalo medio entre calidad (mejor que el shot) y costos de producción (aguja) [2].

- Coque tipo aguja: cargas de alimentación sin presencia de asfaltenos, normalmente las provenientes de unidades FCC dan lugar a la formación de este tipo de coque. Conocido también como coque tipo *premier*, gracias a su alto valor comercial y su uso en la manufacturación de electrodos de grafito donde alcanza valores comerciales de 500 USD por tonelada. Sin embargo, la producción de este tipo de coque no solo requiere de características especiales en los fondos de vacío sino también en las condiciones del proceso de coquización retardada, para cumplir con características finales del producto como: tamaño de partícula inferior a 1 mm, alta densidad (7,8 g/ml), bajo contenido de cenizas (menor al 0,3%). Todas estas especificaciones se convierten en limitantes a la hora de su producción, en general la mayoría de refinerías en el mundo no producen esta morfología a menos que, como en el caso de The Shea [32], este tipo de coque sea un producto de venta especial de la empresa.
- Coque tipo transición: Siskin y colaboradores describen esta categoría como un coque con características morfológicas predominantes del tipo esponja con formación discreta de partículas esferoides en el interior asociadas al tipo shot [12]. Este tipo de coque incrementa los riesgos operacionales durante el proceso de limpieza de los tambores, alargando así el mantenimiento y el ciclo total del proceso en cada tambor [3].

**Figura 25.** Fotografías de coque tipo (a) shot, (b) esponja y (c) aguja



**Fuente:** [6], [32], [54]

Es bien conocido que las condiciones del proceso de coquización retardada y la composición química de los fondos de vacío afectan la morfología final del coque [6], [13], [20]. Fondos con altos contenidos de hidrocarburos aromáticos policíclicos y bajos contenidos de asfaltenos (<3%) tienden a producir coque tipo aguja, mientras fondos ricos en asfaltenos, azufre, nitrógeno, metales y moléculas aromáticas (tipo PNA) producen coque tipo shot, contenidos medios-bajos de asfaltenos son relacionados con la el coque tipo esponja [4], [12], [35], [55]. Desde la publicación de la patente sobre producción de coque tipo aguja [32], se han realizado varios estudios en aras de entender la estructura compleja del coque y los factores que influyen y/o controlan la morfología del mismo. Legin-Kolar y colaboradores publicaron un estudio en 1993 sobre la influencia de la composición de los fondos de vacío en la estructura del coque proveniente de una unidad de coquización retardada, en este estudio donde se utilizó Difracción de Rayos-X como técnica principal de caracterización, se demostró como la variación en la composición química del fondo en conjunto con la temperatura del tratamiento térmico indujeron cambios en el tamaño del cristal ( $L_c$ ) y el espacio entre capas ( $d_{002}$ ) de las muestras evaluadas.

Siskin y colaboradores han publicado un par de estudios sobre la influencia de los fondos de vacío y las condiciones para controlar la morfología del coque. Cuando la relación entre el carbono aromático y el nitrógeno o azufre en la fracción de

asfaltenos del fondo de vacío es menor a 16, hay una preferencia por producción al coque tipo shot, a su vez cuando el fondo de vacío es sometido a un tratamiento oxidativo previo ingreso en la unidad de coquización, se puede aumentar la formación de coque con esta morfología debido a la inclusión de moléculas de oxígeno en las fracciones asfálticas, que conlleva al aumento en la velocidad de formación del coque. *Clusters* de cuatro y cinco anillos aromáticos con promedio de uno o dos hetero-átomos en sus unidades favorecen la formación del coque tipo shot vs el esponja [12], [13]. A pesar de lo asertivo del estudio, los autores sugieren que la cantidad de asfaltenos y la relación asfaltenos/carbono no son predictores confiables de la morfología del coque que se produce en unidades piloto de coquización.

A una conclusión similar llegó en el 2008 Picón y colaboradores, cuando las altas concentraciones de calcio (Ca) presentes en el crudo reducido en comparación con el fondo de vacío del crudo colombiano Jazmín, influenciaron la morfología del coque. Con el fondo de vacío como carga de alimentación se obtuvo un coque tipo esponja mientras el uso de la fracción reducida resultó en una morfología tipo shot. Picón concluye que es posible predecir el mecanismo relacionado con la morfología del coque con base en la calidad de la carga de alimentación [3], para esto es necesario cuantificar el tipo de hidrocarburos poliaromáticos ligados a hetero-átomos como níquel, vanadio y calcio.

En 2012 Guo y colaboradores publicaron un estudio completo sobre la propensión de los fondos provenientes de crudos pesados por la formación de coque tipo shot. Un monitoreo dinámico (in vivo durante el proceso de coquización retardada) de la textura óptica de la mesofase de formación y subsecuente morfología de coque permitió establecer la ruta de formación para el coque tipo shot. También se pudo conocer como coquización a bajas temperaturas, altas presiones, con fracciones en

circulación suficientes<sup>5</sup> y altos radios de reciclaje<sup>6</sup> parecen minimizar e incluso inhibir la formación de este tipo de morfología [6].

El objetivo de la presente investigación fue estudiar los factores que afectan la formación del coque tipo transición, cuya morfología no ha sido materia de investigación prioritaria debido a la poca reproducibilidad de este tipo de coque en las unidades de coquización del mundo. La caracterización morfológica mostrada a continuación, será relacionada con los resultados de caracterización previos (Capítulo 5-7), la composición del fondo de vacío utilizado como carga de alimentación y las condiciones del proceso de coquización retardada (temperatura y presión), con el fin de conocer los factores que se relacionan con la morfología del coque producido en la unidad de coquización retardada del Instituto Colombiano del Petróleo – ICP.

## **8.2 EXPERIMENTAL**

**8.2.1 Caracterización de los fondos de vacío.** La información acerca de la composición de los fondos de vacío fue obtenida en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo - ICP.

**8.2.2 Microscopia electrónica de barrido – SEM.** La morfología de las muestras fue estudiada utilizando un microscopio de barrido Joel Quanta 650 FEG acoplado a un detector de energía dispersa. Las micrografías fueron tomadas en el intervalo de 100X a 2000X. Las muestras fueron recubiertas con una capa de carbono con el fin de aumentar la conductividad de las mismas.

---

<sup>5</sup> Fracción de circulación: fracción del fondo de vacío que ya ha sido inyectada en la unidad de coquización retardada.

<sup>6</sup> Radio de reciclaje: relación en peso entre la fracción en circulación y la fracción de fondo de vacío fresca.

### 8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**8.3.1 Composición de los fondos de vacío.** Las características generales de los fondos de vacío utilizados en la producción de coque son descritas en la Tabla 8. El FV 3 posee la mayor aromaticidad, relacionada con la viscosidad a 100 °C que se relaciona de forma indirecta con las moléculas asfálticas del fondo; el contenido de metales (Ni y V), así como de azufre son mayores en comparación con los cuatro fondos restantes. El FV4 es el único cuya predicción en la morfología es diferente al shot o transición; su viscosidad y densidad son las menores entre el grupo, el valor de gravedad API es el mayor en comparación con los otros cuatro fondos de vacío, lo que implica un menor contenido de moléculas pesadas como parte de su composición.

**Tabla 8.** Propiedades de los 5 fondos de vacío utilizados para la producción del coque

Propiedades	FV 1	FV 2	FV 3	FV 4	FV 5
Densidad a 15 °C (g/ml)	1	1,04	1,06	0,98	1,04
Gravedad API	9,50	4,50	1,64	11,80	3,40
Viscosidad a 100 °C	1770	66430	792900	957	638000
Nitrógeno básico	0,17	0,18	0,19	0,13	0,10
Vanadio (ppm)	81	426	876	132	555,40
Níquel (ppm)	105,3	148	208	61,20	173
Calcio (ppm)	1,13	8,77	1,51	6,50	5,64
Sodio (ppm)	0,11	22,10	9,61	3,44	2,24
Azufre (ppm)	13500	20400	35200	16500	30000
Predicción morfología del coque	T	T – S	T – S	E	T – S

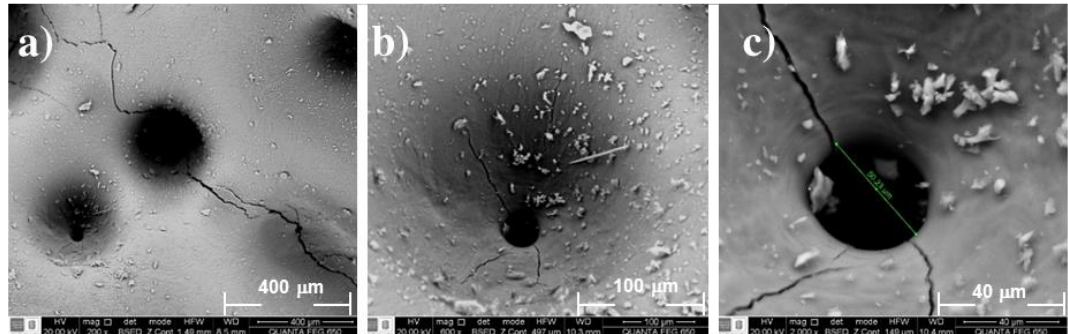
FV: Fondo de vacío; T: transición; S: shot; E: esponja

La predicción del tipo de coque (Tabla 8) se realizó teniendo en cuenta el contenido de carbono Conradson (ASTM D189) y los contenidos de Ni y V; el procedimiento no es mostrado en este documento. Estos cálculos no tienen en cuenta la presencia de especies de calcio y/o sodio.

La caracterización morfológica del coque permitirá corroborar la obtención de la morfología predicha en la Tabla 1, a su vez establecer la influencia de los contenidos de calcio y sodio, que no son tenidos en cuenta en los cálculos de predicción, en la morfología final [3]. Para los fondos cuya predicción se pueden presentar dos tipos de morfología (FV2, 3 y 5), la morfología predilecta podrá ser estudiada y encontrar una relación con las variables del proceso.

**8.3.2 Caracterización morfológica del coque.** Las muestras de coque sin pretratamiento (fracción 1) fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido. Las micrografías de la Figura 26 corresponden a las magnificaciones 200X, 600X y 2000X del coque de coque 1-1-1-1. Mosaicos internos altamente anisotrópicos se pueden evidenciar compartiendo espacio con superficies lisas, todas estas características de un coque tipo transición; también se observa una región con formación inicial de poros (Figura 26, b); una mayor magnificación en la misma zona permitió medir el tamaño del poro formado ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ) dando un indicio de la mezcla de morfologías shot y esponja [3], [35], [54].

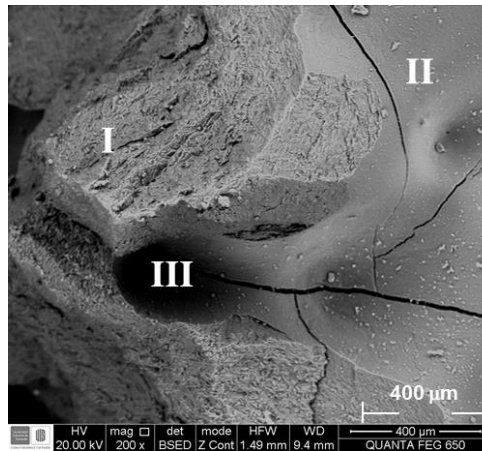
**Figura 26.** Micrográficas de la muestra de coque 1-1-1-1 a diferentes magnificaciones (a) 200X, (b) 600X y (c) 2000X



El área superficial específica BET evidenció la heterogeneidad de los poros (micro y meso) en las muestras de coque, además los resultados TXRF donde se encontraron metales como Al, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, y Ba diferentes a los reportados para en el fondo de vacío, soportan la formación de la morfología transición.

En la Figura 27 se observa el borde de la muestra de coque 1-1-1-1, el lado derecho (I) evidencia un dominio de mosaico fino, mientras el lado izquierdo (II) es notorio por su superficie lisa con el comienzo de marcas generadas por estrés en la superficie. El centro del coque (III) conecta los dos lados de la superficie a través de un poro, características texturales típicas de la morfología transición (denominada shot-asociado) como lo reportado por Picón-Hernandez y colaboradores [3].

**Figura 27.** Micrografía SEM 200X del borde de la muestra de coque 1-1-1-1.

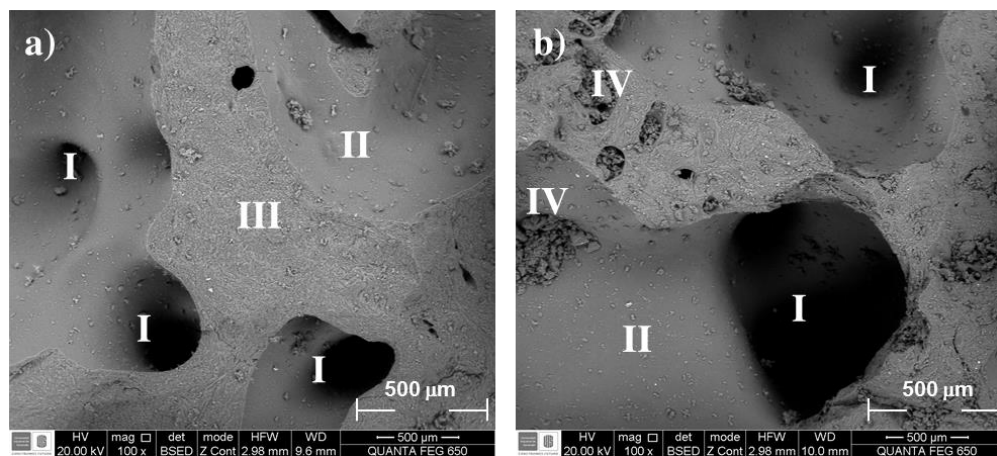


La muestra de coque 1-1-2-1 (Figura 28a) tiene una morfología similar a la evidenciada en la muestra de coque 1-1-1-1, con diferencia en tamaño de los poros que presentan una mayor irregularidad, son más grandes y menos redondos. Cuando la presión del proceso es aumentada, la vaporización de moléculas de hidrocarburo de bajo peso molecular se inhibe, así las pequeñas moléculas son enriquecidas con líquido de menor viscosidad desde la matriz, favoreciendo el movimiento en la mesofase, la velocidad de condensación es disminuida junto con la velocidad del flujo de vapores [7]. Todos estos fenómenos ocurren de forma simultánea, permitiendo la formación de un mayor número de poros, más irregulares en su tamaño. De nuevo, la morfología presenta una fracción de superficie lisa (II) y aparece una mayor aglomeración de materia volátil en las paredes (III).

En la muestra de coque 1-2-1-1 (Figura 28b) el dominio de mosaicos finos se incrementa, esto se evidencia en la aglomeración de materia volátil depositada en las paredes de los poros pequeños de la superficie (I). Los radicales libres que se forman por el rompimiento de enlaces en las moléculas de los fondos de vacío [56], reaccionan drásticamente al aumentar la temperatura y no es posible estabilizarlos por reacciones de transferencia de hidrógeno, en cambio ocurre una rápida condensación y una mayor liberación de vapores, los cuales impiden la solidificación

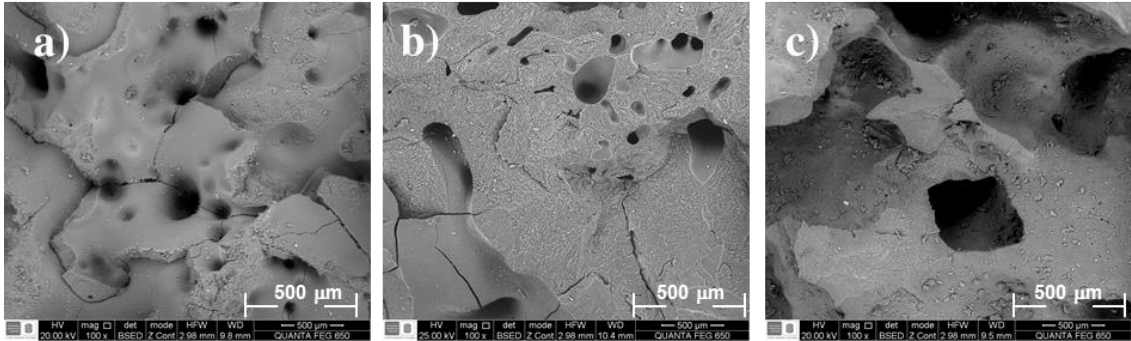
de asfaltenos produciendo pequeños aglomerados másicos [6]. Lo mismo ocurre como paso inicial en la formación de coque tipo shot, sin embargo, las características del fondo de vacío, así como la temperatura y presión del proceso de coquización retardada no fueron suficientes para que completara la formación del coque tipo shot y como resultado se obtuvo un coque tipo transición.

**Figura 28.** Micrografía SEM 200X de las muestras de coque (a)1-1-2-1 y (b) 1-2-1-1



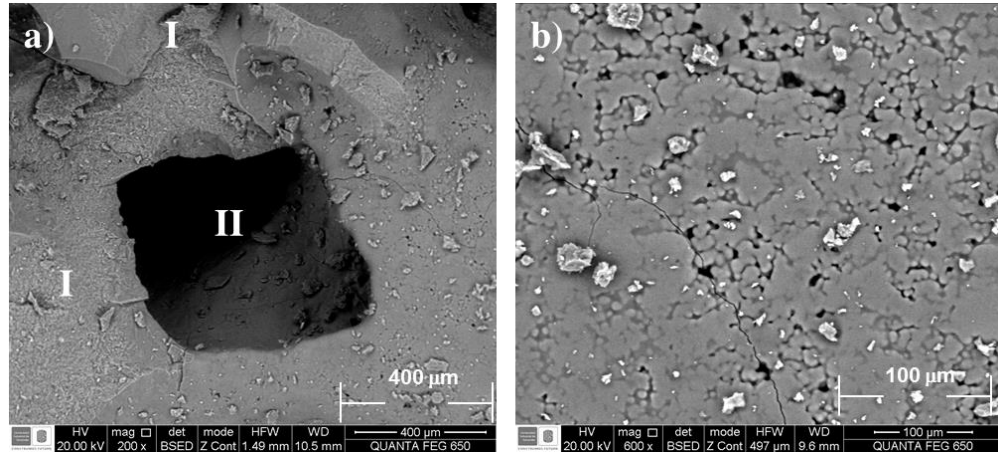
Las micrografías de las muestras de coque 2-1-1-1, 2-1-2-1 y 2-2-1-1 se presentan en la Figura 29. Al igual que los coques provenientes del fondo de vacío 1, se evidenció una mezcla de características del coque tipo shot y esponja para las dos primeras muestras 2-1-1-1 y 2-1-2-1, clasificando estas muestras de coque en el grupo del coque tipo transición. A diferencia de las dos primeras 2-1-1-1 y 2-1-2-1, en la muestra de coque 2-2-1-1 ocurre un cambio evidente; los poros aumentan considerablemente de tamaño, la superficie lisa y rugosa se confunden la misma región, mientras se forman aglomerados más grandes de materia sólida volátil.

**Figura 29.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 2-1-1-1, (b) 2-1-2-1 y (c) 2-2-1-1



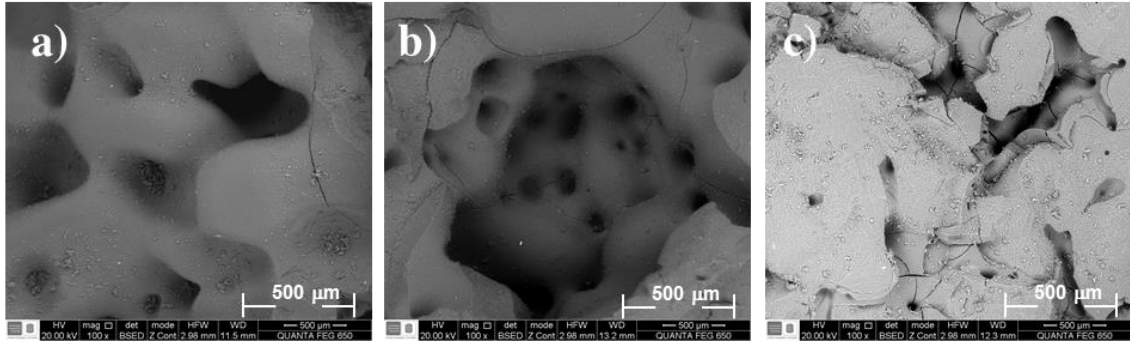
Una apreciación a mayor amplificación 200 X y 600X puede verse en la Figura 30, donde la región (I) representa la zona donde la superficie lisa y rugosa coexisten, el tamaño del poro es superior a los antes vistos; en la micrografía 30b se aprecian grietas en la superficie, así como la materia sólida volátil. La modificación en la morfología permite clasificarlo como coque tipo esponja. El cambio en la morfología es justificado al observar los resultados del análisis elemental de la muestra, el %H fue mayor que las otras 14 muestras restantes y el %O superior (Tabla 4), a su vez el fondo de vacío 2 presentó el mayor contenido de sodio y calcio (30,87 ppm) entre los cinco fondos usados, explicando porque al aumentar la temperatura ocurre una variación en la morfología que no se aprecia cuando la variable modificada es la presión [3], [6], [12], [54].

**Figura 30.** Micrografías de la muestra de coque 2-2-1-1 a magnificaciones de (a) 200X y (b) 600X



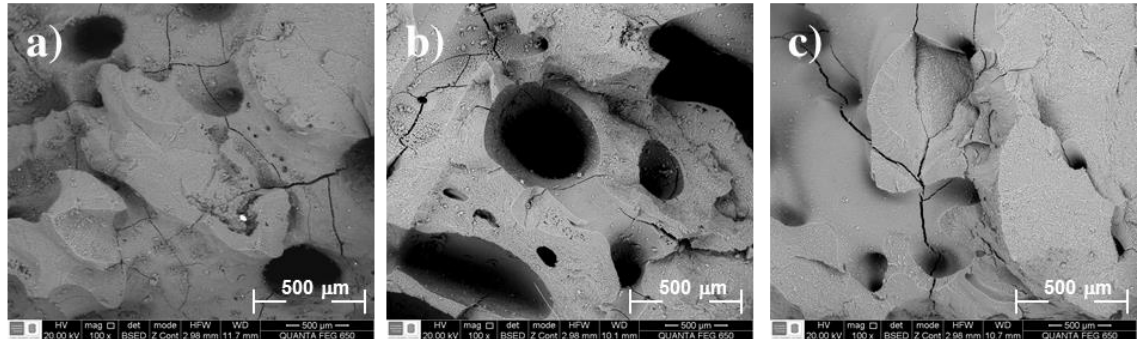
La Figura 31 presenta las micrografías de las muestras de coque 3-1-1-1, 3-1-2-1 y 3-2-1-1, todas presentaron características de coque tipo transición con la diferencia de un incremento en la superficie lisa y disminución en el tamaño de los poros con el aumento en la presión del proceso para la muestra 3-1-2-1; al incrementar la temperatura, hay mayor formación de materia volátil y la superficie lisa es delimitada solo a las regiones interiores de los poros, dando la ilusión óptica de una micrografía con una tonalidad más clara en la muestra 3-2-1-1. El fondo de vacío 3 presentó la mayor cantidad de azufre (Tabla 8), característica que reincide en el análisis elemental de las muestras de coque 3-1-2-1 y 3-2-1-1 (Tabla 4), el azufre que en su mayoría es liberado durante la coquización retardada, con excepción del tiofeno que prevalece en la muestra como se vio por XPS, da origen a los poros y la materia volátil compacta.

**Figura 31.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 3-1-1-1, (b) 3-1-2-1 y (c) 3-2-1-1



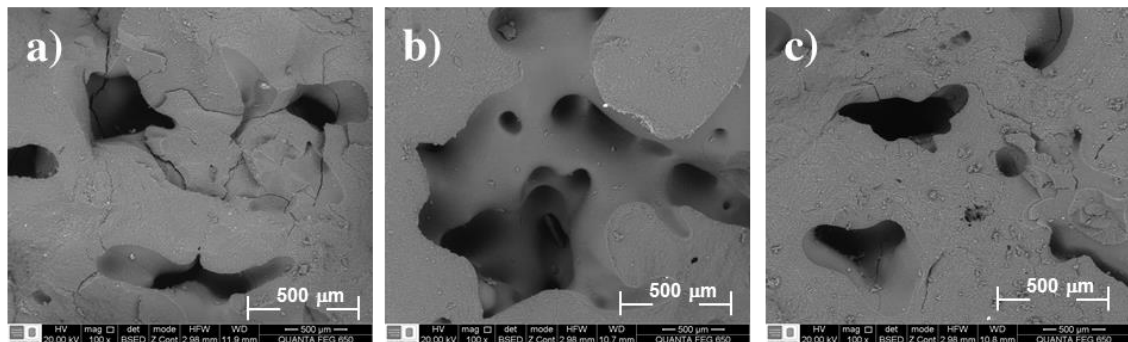
Las muestras de coque 4-1-1-1, 4-1-2-1 y 4-2-1-1 son presentadas en la Figura 32. El fondo de vacío 4 según la predicción del tipo de coque mostrada en la Tabla 8 debería conducir a la formación de una morfología tipo esponja, sin embargo, los resultados de SEM predicen algo diferente. Todas las muestras de coque presentaron una superficie lisa, rugosa, materia sólida condensada y formación inicial de poros, indicando la formación de coque tipo transición. Los poros de mayor tamaño fueron formados en la muestra de coque 4-1-2-1 al aumentar la presión de la coquización retardada, con coexistencia de zonas de superficie lisa y rugosa. Las muestras de coque 4-1-1-1 y 4-2-1-1 presentaron un menor número de poros, con relieves bastante irregulares en comparación con todos los coques observados hasta el momento. La diferencia entre la morfología calculada y la observada se debe a los metales presentes en el fondo de vacío y el coque. Las muestras de coque 4-1-1-1, 4-1-2-1 y 4-2-1-1 presentaron Ni, V, Fe y Ca en los análisis TXRF, además de ser el coque 4-1-2-3 el único con presencia de Ba. Otros investigadores han observado que este tipo de metales pueden inducir cambios en la morfología en la mesofase del proceso de formación del coque [3], [6], [8], [9], [13], [47].

**Figura 32.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 4-1-1-1, (b) 4-1-2-1 y (c) 4-2-1-1



Finalmente, las micrografías para las muestras de coque 5-1-1-1, 5-1-2-1 y 5-2-1-1 son mostradas en la Figura 33. En todas, la superficie lisa parece mantenerse solo al interior de los poros o formaciones internas, mientras la superficie externa presenta una apariencia rugosa que en este caso no se debe a la aglomeración de materia compacta volátil [3]. La cantidad de materia sólida volátil es menor a las micrografías antes vistas con excepción del coque 5-2-1-1 cuyo incremento en la temperatura induce su formación. En general, los poros presentaron tamaños y formas más irregulares.

**Figura 33.** Micrografías SEM 100X de las muestras de coque (a) 5-1-1-1, (b) 5-1-2-1 y (c) 5-2-1-1



Todos los resultados de clasificación morfológica son resumidos en la Tabla 9. El incremento en la temperatura o presión del proceso tiene efectos diferentes en la morfología de las muestras de coque dependiendo del tipo de fondo de vacío.

**Tabla 9.** Clasificación morfológica de las 15 muestras de coque de acuerdo con los resultados SEM

<b>Muestra</b>	<b>Morfología</b>
1-1-1-1	Transición
2-1-1-1	Transición
3-1-1-1	Transición
4-1-1-1	Transición
5-1-1-1	Transición
1-1-2-1	Transición
2-1-2-1	Transición
3-1-2-1	Transición
4-1-2-1	Transición
5-1-2-1	Transición
1-2-1-1	Transición
2-2-1-1	Esponja
3-2-1-1	Transición
4-2-1-1	Transición
5-2-1-1	Transición

#### **8.4 CONCLUSIONES**

Fue posible realizar la clasificación morfológica de las 15 muestras de coque provenientes de una unidad de coquización retardada, utilizando SEM como la

técnica de caracterización. En general, todos los coques presentaron morfologías asociadas al coque tipo transición con excepción de la muestra 2-2-1-1 que presentó características propias del coque tipo esponja. La presencia de metales como Ni, V, Fe, Ca, Na y Ba influyen en la morfología final, resultando en un cambio total en la clasificación del coque cuando se unen los efectos individuales de cada elemento en el fondo de vacío y en las muestras coque de los fondos de vacío 2 y 4 [6]. Las moléculas asfálticas se relacionan con la viscosidad de la mesofase de formación del coque, controlando la coalescencia y la capacidad para transferir hidrógeno a los radicales libres activos [39]; a pesar de esto la viscosidad no es tenida en cuenta en los cálculos de predicción de morfología, lo que resulta en cambios de morfología en el coque relacionados con la viscosidad inicial del fondo de vacío además de la presencia de metales.

La influencia de las condiciones operacionales del proceso de coquización retardada sobre la morfología del coque mostró que el incremento en la presión aumenta el número, tamaño y/o grado de irregularidad en la forma de los poros en superficie, mientras que un cambio en la temperatura incrementa la cantidad de aglomerados de materia sólida volátil [6].

## 9. CONCLUSIONES GENERALES

Los resultados de este trabajo permitieron comprobar la utilidad de la técnica de XPS en la determinación de elementos superficiales del coque proveniente del proceso de coquización retardada. El carbono se encuentra presente formando enlaces tipo ácido carboxílico, éteres, pirroles, carbonos alifáticos y carbonos aromáticos. El oxígeno en superficie se encontró asociado a especies tipo éter y ácidos carboxílicos, sin rastro de especies oxidadas. Grupos pirrol y piridina en forma de enlaces C-N-C y C=N-C en el espectro de alta resolución de N 1s, estos mismos grupos fueron encontrados por FT-IR en las muestras antes y después del pretratamiento. No se encontraron especies como sulfóxidos o sulfonas, todo el azufre en superficie hace parte de grupos tiofenos característicos en muestras de coque. El silicio se encontró en forma de óxido de silicio, y en algunas muestras como parte del enlace Si-C. No se encontraron metales en superficie a diferencia de los 9 metales (Fe, Ni, V, Ti, Al, Zn, Cu, Mn y Ba) encontrados por TXRF, debido a la cantidad de los mismos que no superó el límite de detección de la plataforma XPS/UPS/ISS (2000 – 5000 ppm) y en el caso específico del V, la migración del metal hacía en centro de la muestra durante el proceso de coquización retardada.

En cuanto a la morfología de los coques, 14 muestras presentaron características del coque tipo transición, mientras que la muestra 2-2-1-1 presentó características del coque tipo esponja. El cambio en la morfología de la muestra de coque está relacionado con la presencia de metales como Ni, V, Fe, Ba, Ca y Na, los dos últimos también presentes en fondo de vacío utilizado como carga de alimentación en la coquización retardada.

Las condiciones operacionales afectaron los contenidos superficiales de los elementos en superficie, el aumento de la temperatura y la presión condujeron a un crecimiento en los contenidos de O y Si con la concomitante disminución del contenido de C. Por su parte el nitrógeno tiende a mantener un contenido constante

sin importar las condiciones del proceso o el fondo de vacío de origen. También tienen efectos sobre la morfología del coque mostrando que el incremento en la presión aumentó el número, tamaño y/o grado de irregularidad en la forma de los poros en superficie, mientras que un cambio en la temperatura incrementó la cantidad de aglomerados de materia sólida volátil.

## 10. RECOMENDACIONES

Con base en los resultados de esta investigación, se recomienda realizar un muestreo detallado de los coques en el tambor de coquización, teniendo en cuenta que la composición química del coque varía con respecto a su distribución espacial; el coque en el fondo del tambor tiende a concentrar metales y moléculas pesadas, mientras que un coque con menor contenido de metales se encuentra en la superficie del tambor.

En cuanto a las técnicas de caracterización utilizadas, se recomienda el uso de la microscopía de luz polarizada para el estudio de la textura óptica de las muestras, estos resultados permiten un mejor entendimiento de lo que ocurre en la mesofase de formación del coque.

Las muestras de coque estudiadas tienen un gran potencial no solo como coque de combustión sino también para aplicaciones en la formación de ánodos de grafito y remediación ambiental. Estas aplicaciones son posibles si se realizan modificaciones en la superficie de las muestras por medio del anclaje de grupos funcionales o por medio de tratamientos térmicos posteriores.

## REFERENCIAS

- [1] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, vol. 86, no. 9, pp. 1216–1231, Jun. 2007.
- [2] P. J. Ellis and C. A. Paul, "Delayed Coking Fundamentals," in *AIChE 1998 Spring National Meeting*, 1998, pp. 1–20.
- [3] H. J. Picón-Hernández, A. Centeno-Hurtado, and E. F. Pantoja-Agreda, "Morphological classification of coke formed from the castilla and jazmín crude oils," *CTyF - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 3, no. 4, pp. 169–183, 2008.
- [4] H. Marsh and R. Menendez, "Mechanisms of Formation of Isotropic and Anisotropic Carbons," in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 37–73.
- [5] H. H. Brandt, C. Carb, L. Charles, and B. C. Process, "Petroleum-Coke Calcining Technology," 1986.
- [6] A. Guo, X. Lin, D. Liu, X. Zhang, and Z. Wang, "Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking," *Fuel Process. Technol.*, vol. 104, pp. 332–342, 2012.
- [7] U. T. Nacional, "Coquización retardada," in *Catedra de procesos Industriales*, pp. 1–31.
- [8] C. L. Thomas, "Petroleum Coke and Coking," in *Progress in Petroleum technology*, no. 18, Washington, DC: American Chemical Society, 1960, pp. 278–286.
- [9] J. H. Waller, G. W. Grimes, and J. A. Matson, "Petroleum-Coke Overview," 1986, pp. 144–154.
- [10] S. R. Kelemen, K. D. Rose, and P. J. Kwiatek, "Carbon aromaticity based on XPS II to II\* signal intensity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 64, no. 2, pp. 167–174, 1993.
- [11] S. R. Kelemen *et al.*, "Delayed coker coke morphology fundamentals: Mechanistic implications based on XPS analysis of the composition of vanadium- and nickel-containing additives during coke formation," *Energy and*

- Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 927–940, 2007.
- [12] M. Siskin, S. R. Kelemen, C. P. Eppig, L. D. Brown, and M. Afeworki, “Asphaltene molecular structure and chemical influences on the morphology of coke produced in delayed coking,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 1227–1234, 2006.
- [13] M. Siskin *et al.*, “Chemical approach to control morphology of coke produced in delayed coking,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2117–2124, 2006.
- [14] American Public Health Association, American Water Works Association, and W. E. Federation, “Part 3000 Metals,” in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, and L. S. Clesceri, Eds. 2012, p. 541.
- [15] A. F. Cardenas, “Extracción, fraccionamiento y caracterización estructural de asfaltenos de crudos pesados Colombianos por medio de técnicas espectroscópicas,” Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [16] M. Daaou, D. Bendedouch, Y. Bouhadda, L. Vernex-Loset, A. Modaressi, and M. Rogalski, “Explaining the flocculation of hassi messaoud asphaltenes in terms of structural characteristics of monomers and aggregates,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5556–5563, 2009.
- [17] A. G. Borrego, C. G. Blanco, J. G. Prado, C. Díaz, and M. D. Guillén, “<sup>1</sup>H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales,” *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 1, pp. 77–84, Jan. 1996.
- [18] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [19] L. Navarro, M. Álvarez, J. L. Grosso, and U. Navarro, “Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular,” *CT&F Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 2, no. 5, pp. 53–67, 2004.
- [20] J. Xiao, Q. Zhong, F. Li, J. Huang, Y. Zhang, and B. Wang, “Modeling the change of green coke to calcined coke using Qingdao high-sulfur petroleum coke,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3345–3352, 2015.

- [21] J.-H. Zhou *et al.*, “Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 4, pp. 785–796, Apr. 2007.
- [22] E. Furimsky, “On Exclusivity of Vanadium and Nickel Porphyrins in Crude Oil,” *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9978–9980, Nov. 2016.
- [23] J. Hu *et al.*, “Fourier-transform Raman and infrared spectroscopic analysis of 2-nitro-tetraphenylporphyrin and metallo-2-nitro-tetraphenylporphyrins,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, no. 9, pp. 1929–1935, 2003.
- [24] G. Totten, S. Westbrook, and R. Shah, *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2003.
- [25] L. F. O. Silva, M. L. S. Oliveira, C. H. Sampaio, I. A. S. De Brum, and J. C. Hower, “Vanadium and nickel speciation in pulverized coal and petroleum coke co-combustion,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1194–1203, 2013.
- [26] K. Matsubara, H. Morotomi, and T. Miyazu, “Utilization of Petroleum Coke in Metallurgical Coke Making,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. American Chemical Society, 1986, pp. 251–268.
- [27] H. H. Brandt and R. S. Kapner, “Petroleum-Coke Desulfurization,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. American Chemical Society, 1986, pp. 193–199.
- [28] T. & F. Group, *Handbook of surface and interface analysis*, Second Edi. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- [29] I. A. S. Edwards, “Structure in Carbons and Carbon Forms,” in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 1–36.
- [30] T. M. O’Grady and A. N. Wennerberg, “High-Surface-Area Active Carbon,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 302–309.
- [31] R. J. Gray, “Coal to Coke Conversion,” in *Introduction to Carbon Science*,

- Elsevier, 1989, pp. 285–321.
- [32] F. Shea, “Production of coke from petroleum hydrocarbons,” 2775549, 1956.
- [33] M. Guisnet and P. Magnoux, “Organic chemistry of coke formation,” vol. 212, pp. 83–96, 2001.
- [34] H. Tillmanns, “Carbonization and Coke Characterization,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 215–233.
- [35] M. Legin-kolar and D. Ugarkovic, “Petroleum Coke Structure: Influence of Feedstock Composition,” *Carbon N. Y.*, vol. 31, no. 2, pp. 383–390, 1993.
- [36] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Elsevier B.V., 2006.
- [37] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Second Edi. Academic Press Inc, 1982.
- [38] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and S. K., *Adsorption by powders & porous solids: Principios, methodology and applications*, vol. 1. 1998.
- [39] H. J. Picon-Hernandez, A. Centeno-Huratado, and E. F. Pantoja-Agreda, “Desarrollo de un modelo para el proceso de coquización en crudos colombianos,” Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [40] J. C. Poveda and D. R. Molina, “Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 84–85, pp. 1–7, Apr. 2012.
- [41] D. J. Johnson, “Carbon Fibres: Manufacture, Properties, Structure and Applications,” in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 197–228.
- [42] A. Oberlin, S. Bonnamy, X. Bourrat, M. Monthieux, and J. N. Rouzaud, “Electron Microscopic Observations on Carbonization and Graphitization,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 85–98.
- [43] S. S. Jones, I. C. Consultant, and P. O. Box, “Anode-Carbon Usage in the Aluminum Industry,” in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 234–250.

- [44] A. Amaya, "DETERMINACIÓN MEDIANTE XPS DE LAS ESPECIES SUPERFICIALES DE NÍQUEL Y VANADIO EN CATALIZADORES DE FCC DESACTIVADOS MEDIANTE IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES (CMI) Y DESACTIVACIÓN CÍCLICA CON AIRE-PROPILENO (CPS)," Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [45] P. van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*. 2011.
- [46] K. Rokosz *et al.*, "SEM, EDS and XPS Analysis of the Coatings Obtained on Titanium after Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolytes Containing Copper Nitrate," *Materials (Basel)*., vol. 9, no. 5, p. 318, 2016.
- [47] Y. Zhong, X. Qiu, J. Gao, and Z. Guo, "Structural Characterization of Carbon in Blast Furnace Flue Dust and Its Reactivity in Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 8415–8422, Aug. 2017.
- [48] A. Shamsi, J. P. Baltrus, and J. J. Spivey, "Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 293, no. 1–2, pp. 145–152, Sep. 2005.
- [49] Y. Li *et al.*, "Study of X-ray photoelectron spectroscopy on coke deposited on Ni/HZSM-5 in bio-oil hydrodeoxygenation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 117, no. 2, pp. 801–813, Apr. 2016.
- [50] G. N. George *et al.*, "Long-Range Chemical Sensitivity in the Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectra of Substituted Thiophenes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 36, pp. 7796–7802, Sep. 2014.
- [51] J. H. Cai, E. Morris, and C. Q. Jia, "Sulfur speciation in fluid coke and its activation products using K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy," *J. Sulfur Chem.*, vol. 30, no. 6, pp. 555–569, Dec. 2009.
- [52] R. Varadaraj, M. Siskin, and L. D. Brown, "Method to alter coke morphology using either polynuclear aromatic compounds or functionalized lignin," US7871511 B2, 2011.
- [53] Q. Cui *et al.*, "Studying Rotational Mobility of V=O Complexes in Atmospheric Residues and Their Resins and Asphaltenes by Electron Spin Resonance,"

*Energy & Fuels*, vol. 31, no. 5, pp. 4748–4757, 2017.

- [54] H. Marsh, C. Calvert, and J. Bacha, “Structure and formation of shot coke - a microscopy study,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 289–302, 1985.
- [55] A. Y. León, N. A. Rodríguez, E. Mejía, and R. Cabanzo, “Prediction of the quality of coke obtained from vacuum residues by using spectroscopy infrared FTIR-ART,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, p. 4, Feb. 2016.
- [56] T. Yokono, T. Obara, S. Iyama, and Y. Sanada, “Hydrogen donor and acceptor ability of coal and pitch-factors governing mesophase development from low rank coal during carbonization,” *Carbon N. Y.*, vol. 22, no. 6, pp. 623–624, 1984.

## BIBLIOGRAFIA

A. Amaya, "Determinación mediante XPS de las especies superficiales de níquel y vanadio en catalizadores de FCC desactivados mediante impregnación cíclica de metales (CMI) y desactivación cíclica con aire-propileno (CPS)," Universidad Industrial de Santander, 2016.

A. F. Cárdenas, "Extracción, fraccionamiento y caracterización estructural de asfaltenos de crudos pesados colombianos por medio de técnicas espectroscópicas," Universidad Industrial de Santander, 2016.

A. G. Borrego, C. G. Blanco, J. G. Prado, C. Díaz, and M. D. Guillén, "1 H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 1, pp. 77–84, Jan. 1996.

A. Guo, X. Lin, D. Liu, X. Zhang, and Z. Wang, "Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking," *Fuel Process. Technol.*, vol. 104, pp. 332–342, 2012.

A. Oberlin, S. Bonnamy, X. Bourrat, M. Monthieux, and J. N. Rouzaud, "Electron Microscopic Observations on Carbonization and Graphitization," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 85–98.

A. Shamsi, J. P. Baltrus, and J. J. Spivey, "Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 293, no. 1–2, pp. 145–152, Sep. 2005.

A. Y. León, N. A. Rodríguez, E. Mejía, and R. Cabanzo, "Prediction of the quality of coke obtained from vacuum residues by using spectroscopy infrared FTIR-ART," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 687, p. 4, Feb. 2016.

American Public Health Association, American Water Works Association, and W. E. Federation, "Part 3000 Metals," in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed., E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, and L. S. Clesceri, Eds. 2012, p. 541.

C. L. Thomas, "Petroleum Coke and Coking," in *Progress in Petroleum technology*, no. 18, Washington, DC: American Chemical Society, 1960, pp. 278–286.

D. J. Johnson, "Carbon Fibres: Manufacture, Properties, Structure and Applications," in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 197–228.

E. Furimsky, "On Exclusivity of Vanadium and Nickel Porphyrins in Crude Oil," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9978–9980, Nov. 2016.

F. Rouquerol, J. Rouquerol, and S. K., *Adsorption by powders & porous solids: Principios, methodology and applications*, vol. 1. 1998.

F. Shea, "Production of coke from petroleoun hydrocarbons," 2775549, 1956.

G. N. George et al., "Long-Range Chemical Sensitivity in the Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectra of Substituted Thiophenes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 36, pp. 7796–7802, Sep. 2014.

G. Totten, S. Westbrook, and R. Shah, *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2003.

H. H. Brandt and R. S. Kapner, "Petroleum-Coke Desulfurization," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. American Chemical Society, 1986, pp. 193–199.

H. H. Brandt, C. Carb, L. Charles, and B. C. Process, "Petroleum-Coke Calcining Technology," 1986.

H. J. Picon-Hernandez, A. Centeno-Huratado, and E. F. Pantoja-Agreda, "Desarrollo de un modelo para el proceso de coquización en crudos colombianos," Universidad Industrial de Santander, 2008.

H. J. Picón-Hernández, A. Centeno-Hurtado, and E. F. Pantoja-Agreda, "Morphological classification of coke formed from the castilla and jazmín crude oils," *CTyF - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 3, no. 4, pp. 169–183, 2008.

H. Marsh and R. Menendez, "Mechanisms of Formation of Isotropic and Anisotropic Carbons," in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 37–73.

H. Marsh, C. Calvert, and J. Bacha, "Structure and formation of shot coke - a microscopy study," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 289–302, 1985.

H. Tillmanns, "Carbonization and Coke Characterization," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 215–233.

I. A. S. Edwards, "Structure in Carbons and Carbon Forms," in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 1–36.

J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. Elsevier B.V., 2006.

J. C. Poveda and D. R. Molina, "Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 84–85, pp. 1–7, Apr. 2012.

J. H. Cai, E. Morris, and C. Q. Jia, "Sulfur speciation in fluid coke and its activation products using K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy," *J. Sulfur Chem.*, vol. 30, no. 6, pp. 555–569, Dec. 2009.

J. H. Waller, G. W. Grimes, and J. A. Matson, "Petroleum-Coke Overview," 1986, pp. 144–154.

J. Hu et al., "Fourier-transform Raman and infrared spectroscopic analysis of 2-nitro-tetraphenylporphyrin and metallo-2-nitro-tetraphenylporphyrins," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, no. 9, pp. 1929–1935, 2003.

J. Xiao, Q. Zhong, F. Li, J. Huang, Y. Zhang, and B. Wang, "Modeling the change of green coke to calcined coke using Qingdao high-sulfur petroleum coke," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3345–3352, 2015.

J.-H. Zhou et al., "Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 4, pp. 785–796, Apr. 2007.

K. Matsubara, H. Morotomi, and T. Miyazu, "Utilization of Petroleum Coke in Metallurgical Coke Making," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. American Chemical Society, 1986, pp. 251–268.

K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

K. Rokosz et al., "SEM, EDS and XPS Analysis of the Coatings Obtained on Titanium after Plasma Electrolytic Oxidation in Electrolytes Containing Copper Nitrate," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, p. 318, 2016.

L. F. O. Silva, M. L. S. Oliveira, C. H. Sampaio, I. A. S. De Brum, and J. C. Hower, "Vanadium and nickel speciation in pulverized coal and petroleum coke co-combustion," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1194–1203, 2013.

L. Navarro, M. Álvarez, J. L. Grosso, and U. Navarro, "Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular," *CT&F Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 2, no. 5, pp. 53–67, 2004.

M. Daaou, D. Bendedouch, Y. Bouhadda, L. Vernex-Loiset, A. Modaressi, and M. Rogalski, "Explaining the flocculation of hassi messaoud asphaltenes in terms of structural characteristics of monomers and aggregates," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 11, pp. 5556–5563, 2009.

M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation," vol. 212, pp. 83–96, 2001.

M. Legin-kolar and D. Ugarkovic, "Petroleum Coke Structure: Influence of Feedstock Composition," *Carbon N. Y.*, vol. 31, no. 2, pp. 383–390, 1993.

M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua," *Fuel*, vol. 86, no. 9, pp. 1216–1231, Jun. 2007.

M. Siskin et al., "Chemical approach to control morphology of coke produced in delayed coking," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2117–2124, 2006.

M. Siskin, S. R. Kelemen, C. P. Eppig, L. D. Brown, and M. Afeworki, "Asphaltene molecular structure and chemical influences on the morphology of coke produced in delayed coking," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 1227–1234, 2006.

P. J. Ellis and C. A. Paul, "Delayed Coking Fundamentals," in *AIChE 1998 Spring National Meeting*, 1998, pp. 1–20.

P. van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*. 2011.

Q. Cui et al., "Studying Rotational Mobility of V=O Complexes in Atmospheric Residues and Their Resins and Asphaltenes by Electron Spin Resonance," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 5, pp. 4748–4757, 2017.

R. J. Gray, "Coal to Coke Conversion," in *Introduction to Carbon Science*, Elsevier, 1989, pp. 285–321.

R. Varadaraj, M. Siskin, and L. D. Brown, "Method to alter coke morphology using either polynuclear aromatic compounds or functionalized lignin," *US7871511 B2*, 2011.

S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Second Edi. Academic Press Inc, 1982.

S. R. Kelemen et al., "Delayed coker coke morphology fundamentals: Mechanistic implications based on XPS analysis of the composition of vanadium- and nickel-containing additives during coke formation," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 927–940, 2007.

S. R. Kelemen, K. D. Rose, and P. J. Kwiatek, "Carbon aromaticity based on XPS II to II\* signal intensity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 64, no. 2, pp. 167–174, 1993.

S. S. Jones, I. C. Consultant, and P. O. Box, "Anode-Carbon Usage in the Aluminum Industry," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 234–250.

T. & F. Group, *Handbook of surface and interface analysis*, Second Edi. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

T. M. O'Grady and A. N. Wennerberg, "High-Surface-Area Active Carbon," in *Petroleum-Derived Carbons*, J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, Eds. 1986, pp. 302–309.

T. Yokono, T. Obara, S. Iyama, and Y. Sanada, "Hydrogen donor and acceptor ability of coal and pitch-factors governing mesophase development from low rank coal during carbonization," *Carbon N. Y.*, vol. 22, no. 6, pp. 623–624, 1984.

U. T. Nacional, "Coquización retardada," in *Catedra de procesos Industriales*, pp. 1–31.

Y. Li et al., "Study of X-ray photoelectron spectroscopy on coke deposited on Ni/HZSM-5 in bio-oil hydrodeoxygenation," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 117, no. 2, pp. 801–813, Apr. 2016.

Y. Zhong, X. Qiu, J. Gao, and Z. Guo, "Structural Characterization of Carbon in Blast Furnace Flue Dust and Its Reactivity in Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 8415–8422, Aug. 2017.