

**CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL COQUE FORMADO EN LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO POR STEAM CRACKING DE ETANO**

**DIEGO BONILLA DUARTE
JORGE LEONARDO RODRÍGUEZ JIMÉNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL COQUE FORMADO EN LA
PRODUCCIÓN DE ETILENO POR STEAM CRACKING DE ETANO**

**DIEGO BONILLA DUARTE
JORGE LEONARDO RODRÍGUEZ JIMÉNEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

Director

Ph.D. DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Codirectores

M.Sc. JAQUELINE SAAVEDRA RUEDA

Qca. ANGÉLICA MARÍA CARREÑO PARRA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

Hoy que he culminado una etapa más en mi vida, quiero dedicar este triunfo a:

A Dios por darme una vida saludable y sabiduría para lograrlo.

A mi madre, María Elsa, por su amor, sacrificio y apoyo incondicional en todos los años de mi vida.

A mi padre, Cristóbal, que a pesar de la distancia, siempre me ha brindado su apoyo incondicional y una voz de aliento.

A mis hermanos, Santiago y Juan Felipe, por el amor y comprensión, espero ser el ejemplo de ustedes.

A mi novia, Yuliana, por ser mi compañera, y sé que siempre va a estar ahí.

A mis amigos, por su alegría y compañerismo que me brindaron en los buenos y malos momentos.

Diego Bonilla Duarte

DEDICATORIA

A la Santísima Trinidad quién es, mi guía, luz y motivación a lo largo de mi formación profesional;

A mis Padres y hermanos, en especial a mi madre por ser la impulsadora de todos mis sueños a pesar de las adversidades,

A mis Amigos, quienes me apoyan y fortalecen en los momentos más cruciales y celebran todos mis triunfos,

A todos los que con su ejemplo de dedicación y profesionalismo incitan buenos aportes en mi vida y contribuyen con lo que soy hoy en día.

Jorge Leonardo

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-Ecopetrol S.A), por el apoyo económico y humano, principalmente al personal de los laboratorios de Corrosión a Alta Temperatura, Difracción de Rayos-X y Microscopia Electrónica por hacer parte de la construcción del conocimiento y por el acompañamiento durante las actividades realizadas en esta investigación.

Un agradecimiento especial a la Ing. Jaqueline Saavedra, Angélica Carreño Parra, Rosario Pérez Trejos y Laura Díaz Burgos, por su apoyo y compromiso, quienes nos compartieron sus experiencias como investigadoras.

Nuestros agradecimientos al Doctor Dionisio Laverde, por la confianza y gestión durante la ejecución de este trabajo de investigación. Así mismo, al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) por el apoyo científico.

Por último, a todos nuestros familiares y amigos por su colaboración y compañerismo a lo largo de nuestro proceso de formación como profesionales.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	18
1.1 PIRÓLISIS DE ETANO.....	18
1.2 GENERALIDADES DEL COQUE.....	20
1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN DEL COQUE PIROLÍTICO.....	21
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE COQUE.....	22
2.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	24
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	24
2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	24
2.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	25
2.2.4 ANÁLISIS PRÓXIMO.....	25
2.2.5 DENSIDAD ESQUELÉTICA.....	25
2.2.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	25
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
3.1 CRISTALINIDAD Y ESTRUCTURA DEL COQUE.....	26
3.1.1 TAMAÑO DE CRISTAL Y GRADO DE CRISTALINIDAD.....	27
3.1.2 FACTOR DE AROMATICIDAD DEL COQUE.....	28
3.1.3 MORFOLOGÍA DEL COQUE.....	28
3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL COQUE.....	30
3.2.1 ANÁLISIS PRÓXIMO.....	30
3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL EDX.....	32
3.2.3 ANÁLISIS POR ESPECTROCOPIA IR.....	33
3.3 DENSIDAD ESQUELÉTICA Y POROSIDAD DEL COQUE.....	34
3.4 CALOR DE COMBUSTIÓN.....	35

3.5 ESTABILIDAD TÉRMICA.....	35
3.6 COMBUSTIÓN DEL COQUE.....	38
4. CONCLUSIONES.....	40
5. RECOMENDACIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
ANEXOS.....	47

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de bloques metodología experimental.....	22
Figura 2. a) Superficie de coque adherida a la tubería. b) Superficie del coque adyacente al gas de pirólisis.....	23
Figura 3. a) Muestra general de coque. b) Clasificación por secciones según el sistema de referencia.....	23
Figura 4. Perfiles de difracción de las muestras analizadas.....	26
Figura 5. a) Micrografía general de la sección 1W (BSE). b) Micrografía general de la sección 2 (BSE). c) Micrografía a detalle sección 1W (SE). d) Micrografía a detalle sección 2 (SE).....	29
Figura 6. Micrografía y espectro de un filamento presente en el coque.....	33
Figura 7. Espectro infrarrojo del coque sección 10.....	33
Figura 8. Termogramas del coque a distintas velocidades de calentamiento en una atmosfera inerte.....	36
Figura 9. Gráfica de M_p vs Velocidad de calentamiento.....	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de los parámetros cristalográficos del coque.....	27
Tabla 2. Diámetro promedio de los glóbulos.....	30
Tabla 3. Análisis próximo del coque.....	30
Tabla 4. Cantidad de azufre, carbono e hidrogeno	31
Tabla 5. Abundancia relativa de elementos químicos.....	32
Tabla 6. Propiedades físicas y parámetros.....	35
Tabla 7. Análisis térmico de las muestras analizadas.....	37
Tabla 8. Parámetros cinéticos de Arrhenius a distintas velocidades de calentamiento.....	39

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1	47
Anexo 2	49
Anexo 3	52
Anexo 4	54

RESUMEN

TITULO: CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL COQUE FORMADO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO POR STEAM CRACKING DE ETANO*

AUTORES: DIEGO BONILLA DUARTE, JORGE LEONARDO RODRÍGUEZ JIMÉNEZ**

PALABRAS CLAVES: Horno, Coque de petróleo, Caracterización fisicoquímica, Mecanismo de formación, Estabilidad térmica, Reactividad.

El presente trabajo consistió en la caracterización fisicoquímica del coque formado en ambientes de producción de etileno. La muestra general de coque fue extraída de las paredes internas de los serpentines ubicados en la zona radiante de un horno petroquímico para la producción de etileno.

Las técnicas analíticas empleadas fueron: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Análisis Próximo, Densidad Esquelética y Análisis Termogravimétrico (TGA), las cuáles brindan información concerniente acerca de: estructura, morfología, composición química y propiedades fisicoquímicas del coque de petróleo.

Se encontró que estos depósitos de carbono cuentan con una estructura turbostrática; con un ordenamiento de corto alcance y una baja cristalinidad. Así mismo, sus características morfológicas permitieron establecer bajo qué mecanismos está gobernada la formación de coque en la zona de radiación del horno. La estabilidad térmica y la reactividad del coque en atmósferas inertes y oxidantes suministran información acerca de la cinética de reacción para el proceso de remoción de coque conocido como decoquización.

La caracterización fisicoquímica es el primer paso para lograr la inhibición del coque de petróleo, puesto que se conoce su estructura, morfología, mecanismo de formación, composición química, y demás propiedades físicas y químicas. Además, promueve la investigación a coques de petróleo, cuya exploración ha sido poco estudiada.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química
Director: Dionisio Laverde. Codirector(es): Angélica Carreño y Jaqueline Saavedra.

ABSTRACT

TITLE: PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF COKE FORMED DURING ETHYLENE PRODUCTION BY STEAM CRACKING OF ETHANE*.

AUTHORS: DIEGO BONILLA DUARTE, JORGE LEONARDO RODRÍGUEZ JIMÉNEZ**

KEYWORDS: Furnace, Petroleum coke, Physicochemical characterization, Formation mechanism, Thermal stability, Reactivity.

The aim of this work was to carry out physicochemical characterization of petroleum coke formed, in ethylene production environments. A representative coke sample was taken from the coil inner walls in the radiant zone of a petrochemical furnace for ethylene production.

The analytical techniques used were: X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (FT-IR), Proximate Analysis, Skeletal Density and Thermogravimetric Analysis (TGA), which provide information concerning about : structure, morphology, chemical composition and physicochemical properties of petroleum coke.

These carbon deposits have a turbostratic structure, with a short-range ordering and low crystallinity. Furthermore, their morphological characteristics suggest that petroleum coke is formed by different mechanisms in the radiation zone. The thermal stability and reactivity of petroleum coke measured in oxidant and inert atmospheres, give information about reaction kinetics for the petroleum coke removal process known as decoquization.

The physicochemical characterization is the first step for reaching petroleum coke inhibition, because it has been established the structure, morphology, formation, chemical composition and physicochemical properties. It also promotes petroleum cokes researching, which have been little studied.

* Undergraduate Project

** Physicochemical Engineering's Faculty. Chemical Engineering Department.
Director: Dionisio Laverde. Codirectors: Angélica Carreño y Jaqueline Saavedra.

INTRODUCCIÓN

En la industria de refinación del crudo y petroquímica, es indispensable mejorar las condiciones de operación de los procesos que permitan inhibir compuestos no deseados que afecten el rendimiento del producto principal. La pirólisis o craqueo térmico de hidrocarburos residuales del refino del petróleo, es una de las principales rutas de obtención de materias primas para la industria petroquímica, tales como: etileno, propileno y butadieno. No obstante, durante este proceso existen reacciones indeseables, dando lugar a la formación de coque lo que causa daños severos en las paredes de las tuberías al interior de los hornos de operación. Cuando esto ocurre, la transferencia de calor disminuye y se incrementa la temperatura de superficie de los tubos, haciendo que se formen puntos calientes a través de ellos y disminuya la eficiencia del horno. Por lo tanto, esto conlleva a retirar el horno de operación, para realizar la decoquización, que consiste en quemar el coque adherido a las paredes de las tuberías con una mezcla de aire y vapor de agua.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo determinar algunas de las características, propiedades físicas, térmicas y químicas del coque formado en un horno de pirólisis de etano para la producción de etileno, utilizando técnicas analíticas con el fin de evaluar su formación e influencia progresiva en este proceso químico. Los resultados obtenidos en cuanto a la cristalinidad, morfología, porosidad, estabilidad térmica y reactividad del coque, permiten identificar la naturaleza química y mecanismo de formación con miras de establecer la caracterización fisicoquímica como primer paso para su inhibición.

Este proyecto de investigación se realizó mediante el convenio de tesis UIS-ICP 001 de 2003.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

En primer lugar, se describe el proceso de la pirólisis de etano para producción de etileno y la formación de coque en la zona de radiación del horno. Además, se definen sus características y propiedades, con el fin de establecer su mecanismo de formación y naturaleza química.

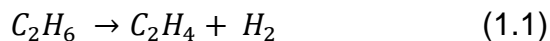
1.1 PIRÓLISIS DE ETANO

La descomposición por acción del calor y en ausencia de oxígeno se denomina pirólisis. La pirólisis de alcanos, en particular en lo que concierne al petróleo se conoce como *steam cracking* o craqueo térmico con vapor. En el caso de la pirólisis de etano para la producción de etileno, se utiliza una carga de hidrocarburos livianos. Al ser una reacción endotérmica, se hace pasar la mezcla de hidrocarburos en presencia de vapor de agua a través de unos serpentines (tuberías en forma de espiral), en un rango de temperaturas entre 700-950°C, situados en un horno con quemadores múltiples que suministran el calor necesario para llevar a cabo estas reacciones de ruptura [1,2].

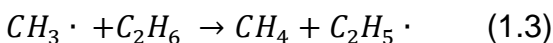
Existen dos tipos principales de reacciones de pirólisis:

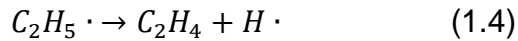
- **Reacciones principales:** Son reacciones en serie de carácter endotérmico las cuales permiten la formación del producto, a partir de la descomposición en radicales [3].

Reacción global

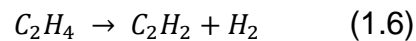
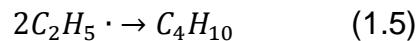


Reacción de descomposición:

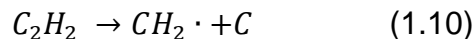
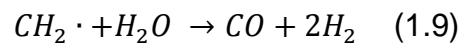
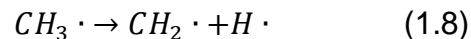
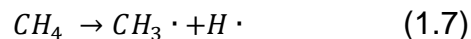




- **Reacciones secundarias:** Son fundamentalmente reacciones de deshidrogenación y condensación, que finalmente producen aromáticos, olefinas superiores y coque.



El coque se forma cuando los átomos de hidrógeno son liberados de los radicales de hidrocarburos hasta el punto de dejar sólo una capa de carbono elemental. Las reacciones primarias que participan en la formación de coque en la superficie metálica de los serpentines radiantes son:



Dependiendo de las impurezas y de los cambios de temperatura puede existir la presencia de CO [4]:

- Reacción del gas de síntesis: $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \quad (1.11)$
- Reacción de Boudouard: $2CO \rightarrow CO_2 + C \quad (1.12)$
- Descomposición del metano: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad (1.13)$

1.2 GENERALIDADES DEL COQUE

Es un sólido rico en carbono y alto poder calorífico, de gran porosidad, y bajo contenido en humedad y cenizas. Su estructura interna consta de un arreglo de cristales grafiticos y carbono amorfo, de formas, orientaciones y tamaños diferentes, atravesados por cavidades cuyas dimensiones varían de acuerdo con la pureza y condiciones del proceso [5].

Los distintos tipos de coques de petróleo pueden clasificarse según las características de los residuos de partida. Algunos tipos de coques son:

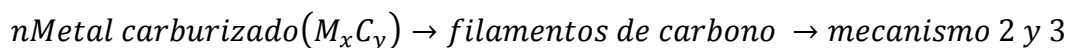
- **Coque de combustión:** Se obtiene a partir del crudo reducido y residuos de vacío. Es un coque con alto contenido de azufre y metales.
- **Coque regular:** Se forma a partir de los residuos de vacío tras un tratamiento a 1300°C. Presenta un aspecto similar al de una esponja y tiene una elevada porosidad.
- **Coque aguja:** Se obtiene a partir de los aceites decantados. Es el coque con mayor calidad debido a su alto ordenamiento estructural (cristalino).
- **Coque pirolítico:** Es un residuo de la pirólisis de hidrocarburos de alta pureza, por lo que su contenido en hetero-átomos y metales es muy bajo [6].

Las aplicaciones industriales del coque de petróleo son diversas y su destino final depende de la calidad del tipo de coque obtenido. Se destaca su utilización en la producción de dióxido de titanio, refinado de metales especiales, agente carburante en acerías, fabricación de ánodos de carbono, fuente térmica en la industria cementera, reducción del óxido de hierro, entre otras.

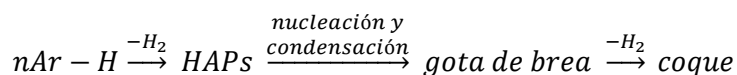
1.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN DEL COQUE PIROLÍTICO

Las diferentes estructuras de un coque obedecen al mecanismo de formación y a la sección en la cual éste se ha depositado. En general, se proponen tres mecanismos que explican la formación de estos depósitos de carbono durante la pirólisis de hidrocarburos livianos en hornos industriales y reactores a escala laboratorio para producir etileno [7].

- **Mecanismo 1:** Consiste en reacciones catalizadas por metales, por ejemplo, hierro y níquel, formando compuestos intermedios como los carburos metálicos. El coque resultante es tipo filamentososo con 1-2% de peso en metal.



- **Mecanismo 2:** Involucra compuestos aromáticos polinucleares (HAPs), como intermediarios para la formación del coque. Estos compuestos sufren reacciones de nucleación y condensación originando las gotas de brea. Estas se adhieren a la superficie y se descomponen para formar hidrógeno y coque.

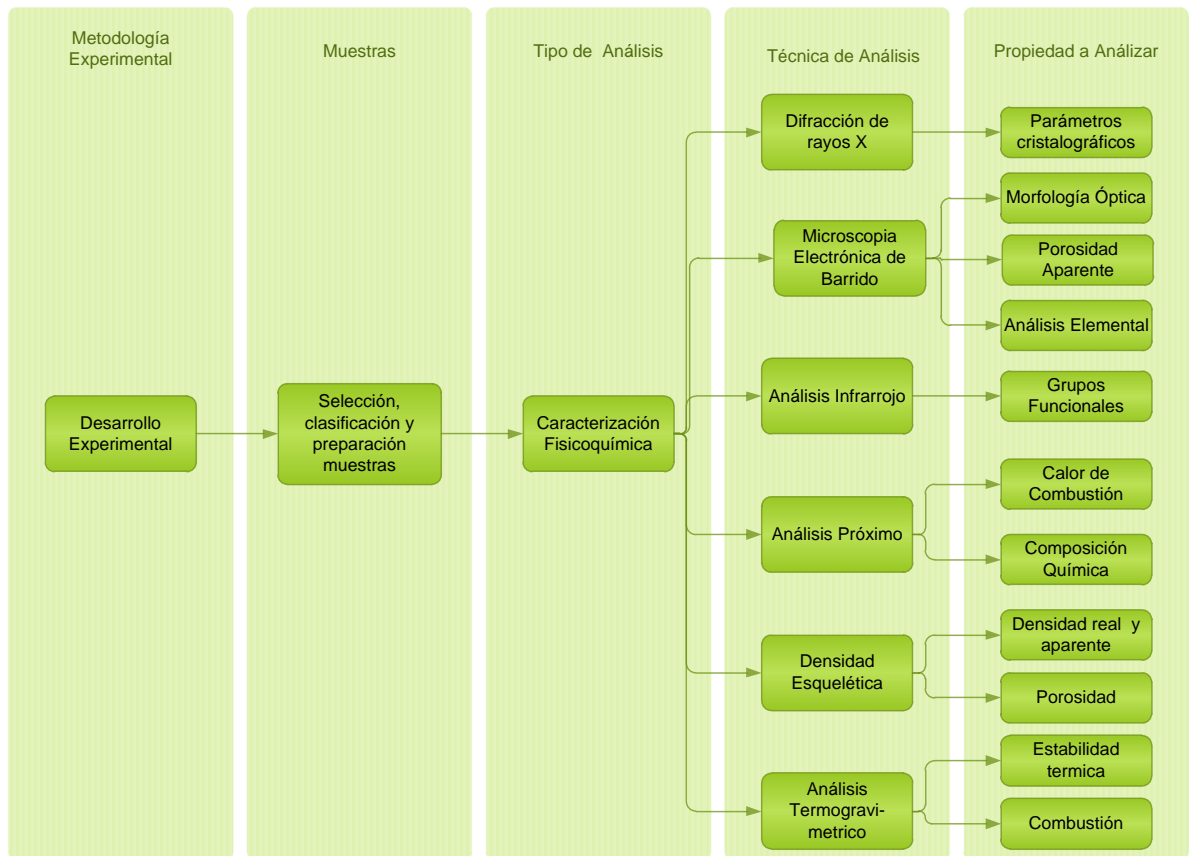


- **Mecanismo 3:** Ocurre el crecimiento de la depositación de coque debido a las reacciones de las microespecies (compuesto azufrados y acetilénicos) y los radicales libres en las tuberías sobre las superficies del coque ya formado. El acetileno reacciona con radicales superficiales para formar anillos de tipo aromático, los cuales se deshidrogenan produciendo más coque y más radicales superficiales que permiten reacciones adicionales con microespecies, formando un reacción en cadena que puede formar compuestos de alto peso molecular.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología desarrollada en este trabajo de investigación, así como también los montajes de las muestras y equipos de laboratorio empleados. La figura 1 resume esta etapa por medio de un diagrama de bloques.

Figura 1. Diagrama de bloques metodología experimental



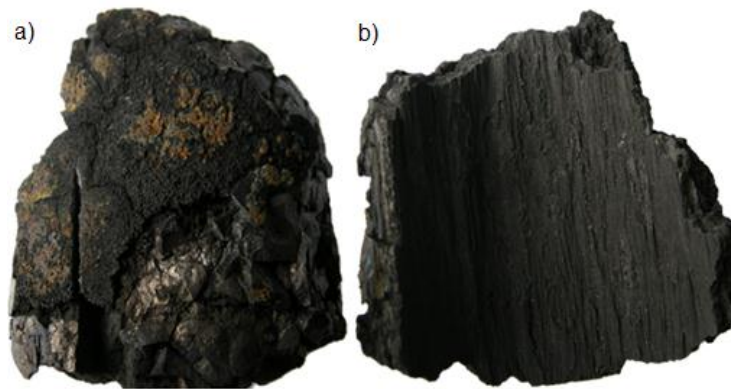
Fuente: *Autores*

2.1 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE COQUE.

La muestra de coque general fue extraída de las paredes internas de los serpentines del horno de pirólisis de etano, a la salida de la zona radiante, durante una parada de planta no programada (Anexo 1). Esta muestra tenía un aspecto

inicial heterogéneo en forma de solido amorfo, posee una distribución irregular y de color negro intenso, con zonas opacas y brillantes en su superficie (Veáse Figura 2).

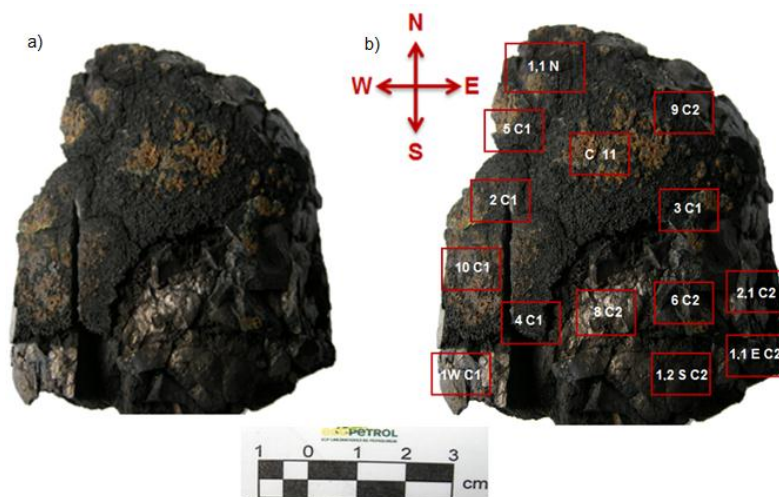
Figura. 2. a) Superficie de coque adherida a la tubería. b) Superficie de coque adyacente al gas de pirólisis.



Fuente: *Autores*

El coque extraído se fragmentó y se clasificaron los cortes obtenidos (muestras) teniendo en cuenta un sistema de referencia cardinal (Veáse Figura 3).

Figura 3. a) Muestra general de coque. b) Clasificación por secciones según el sistema de referencia.



Fuente: *Autores*

El número de muestras varió de acuerdo con la técnica de caracterización utilizada. No obstante, la mayoría de muestras fueron analizadas por cada una de las técnicas con el fin de correlacionar los resultados obtenidos. Un criterio a la hora de fragmentar el coque de partida, fue la apariencia visual que presentó, constituida por matices brillantes y pigmentos de óxidos.

2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

A continuación, se describe el procedimiento experimental y las condiciones de operación de cada técnica empleada en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol S.A:

2.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX). Los perfiles de difracción de las muestras en polvo fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X marca SIEMENS modelo D500, con una radiación $\text{CuK}\alpha$, operado a 30 mA y 40KV. Las muestras de coque se maceraron en un mortero de ágata y se tamizaron. El polvo fino resultante se fijó con glicerina en unos porta-muestras rectangulares (Anexo 2-2.1) y escaneados con un paso de $0,05^\circ$ 2θ sobre un rango angular de $2 - 70^\circ$. Los parámetros cristalográficos tales como: tamaño de cristal (L_{002}) y grado de cristalinidad (GC) fueron evaluados con ayuda del software DIFFRAC Plus TOPAS [8]. El factor de aromaticidad (f_a) fue calculado de manera analítica. Las expresiones matemáticas y su desarrollo se encuentran en el Anexo 4-4.1.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido equipada con un Sistema de Rayos-X por Energía Dispersa (SEM-EDX). Un conjunto de muestras lo más planas posible en su superficie fueron obtenidas. El montaje se realizó sin ningún tipo de recubrimiento en porta-muestras de aluminio; con el fin de garantizar la adherencia del coque sobre el stub y aumentar la conductividad del montaje, se utilizó grafito líquido. El estudio de porosidad, morfología y composición elemental de la zona transversal del coque (Muestras A) y la superficie del coque adyacente a la tubería (Muestras B) (Anexo 2-2.2) se llevó a cabo utilizando un microscopio

electrónico LEO1450 VP, equipado con un sistema de rayos X por energía dispersa (EDX) OXFORD INCA, operado a un alto vacío. Las micrografías tomadas se obtuvieron usando un detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersados (BSE) [9].

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (IR). La técnica se implementó utilizando un equipo IR-ATR Shimadzu Prestige-21, en una celda ATR. Para aumentar el contacto entre la muestra y el cristal ATR, se redujo a polvo la muestra de coque y se fijó con ayuda de un mecanismo de presión. Se tomaron dos réplicas de una sola muestra. El equipo se operó con una resolución de 8cm^{-1} , a 32 scans, una velocidad de espejo de 2.8 mm/s, rango espectral de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, modo de medición de Absorbancia y apodización de HappGenzel [10].

2.2.4 Análisis Próximo. Para este análisis se utilizaron 30 gramos de una mezcla de tres secciones previamente maceradas: C11, 10 y 1,1 E. La mezcla de las tres secciones se realizó con el fin de evaluar de manera homogénea las características químicas del coque. Estos ensayos se realizaron según las normas: ASTM D3172-75 [11, 12, 13, 14], ASTM D1552 [15], ASTM D5291 [16] y ASTM D5865 [17].

2.2.5 Densidad Esquelética. La densidad esquelética o real del coque se determinó empleando la picnometría de helio en el equipo Micromeritics Accupyc 1330. Las secciones analizadas fueron C11, 10 y 1,1E [18].

2.2.6 Análisis Termogravimétrico. Un conjunto de muestras de coque fueron expuestas a dos tipos de atmosferas: inerte (Argón) y oxidante (Aire). Los ensayos termogravimétricos se llevaron a cabo a distintas velocidades de calentamiento, temperatura máxima de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, flujo de gas de reacción de 10 ml/min controlado por una estación de gases y una atmosfera de presión. El montaje experimental se muestra en el Anexo 2-2.3.

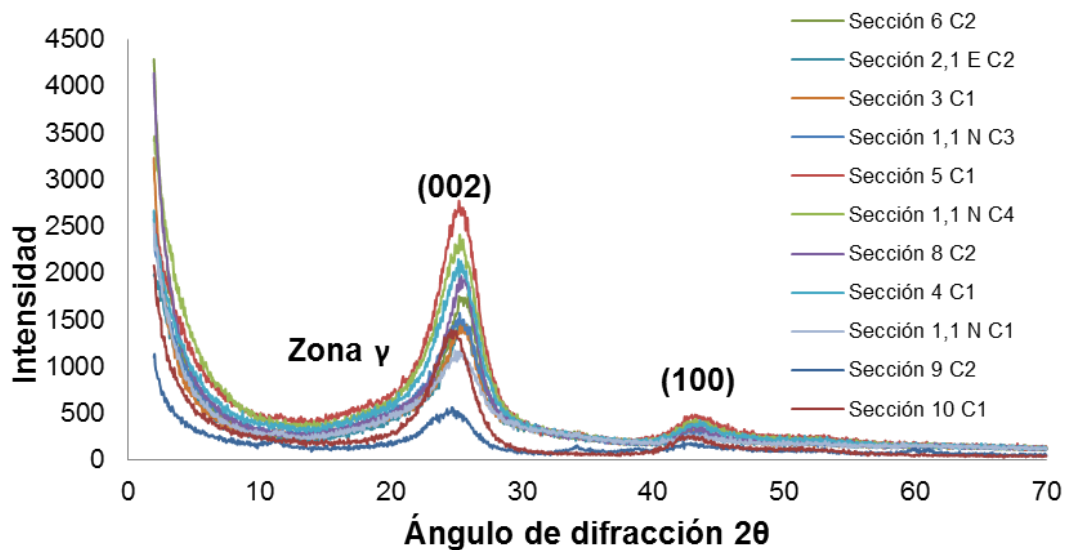
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CRISTALINIDAD Y ESTRUCTURA DEL COQUE

La evaluación de los difractogramas obtenidos por Difracción de Rayos-X, se realizó con ayuda del Software DIFFRAC Plus, con base en los materiales de referencia de la JCPDF (Joint Committee Powder Diffraction Files).

El análisis de difracción se realizó en función de las capas principales que conforman estos depósitos de carbono; la primera capa (Capa 1) es la superficie del coque adyacente a la tubería, la segunda capa (Capa 2) inmediatamente adyacente a la primera y finalmente la tercera capa (Capa 3) es la superficie de coque expuesta al gas de pirólisis. En los perfiles de difracción de las distintas secciones del coque analizado (Véase Figura 4), se distinguen dos bandas anchas situadas a 25° y 44° (2θ), correspondientes a las reflexiones (002) y (100) respectivamente de los microcristales de grafito. Además, se observa una asimetría en la región izquierda de la banda (002), la cual se conoce como zona gamma (γ), ubicada en el rango angular 16 a 23° (2θ).

Figura 4. Perfiles de difracción de las muestras analizadas.



Fuente: Reporte de resultados Lab. De Difracción de Rayos-X ICP-ECOPETROL y Autores

Estos patrones de difracción de rayos X fueron similares a los encontrados por Kawakami *et al.* (2006), donde el pico (002) es considerado como el promedio de la altura de apilamiento de los cristalitas de carbono en los planos aromáticos, mientras que la banda (100) es atribuida a estructuras de anillos hexagonales. Por otra parte, la asimetría del pico (002) o zona (γ) está relacionada con el empaquetado de estructuras saturadas como las cadenas laterales alifáticas [19]. La intensidad de los picos depende de la homogeneidad con la que se prepara la muestra, del tamaño de grano y del área que ocupan las partículas en el portamuestra.

3.1.1 Tamaño de cristal y grado de cristalinidad. En la tabla 1, se muestran los valores de la posición angular ($2\theta_{002}$), tamaño de cristal (L_{002}), grado de cristalinidad (GC) y factor de aromaticidad (f_a) de cada sección analizada.

Tabla 1. Valores de los parámetros cristalográficos del coque. C1: Capa 1; C2: Capa 2; C3: Capa 3

Muestra	Sección	$2\theta_{002}$	L_{002} (nm)	G.C (%)	f_a
1	6 C2	$25,65 \pm 0,03$	$5,90 \pm 0,30$	$40,46 \pm 19,03$	$0,68 \pm 1,64E-10$
2	2,1E C2	$25,48 \pm 0,08$	$7,75 \pm 0,15$	$64,09 \pm 4,34$	$0,69 \pm 1,78E-10$
3	3 C1	$25,59 \pm 0,00$	$5,80 \pm 0,00$	$23,19 \pm 4,05$	$0,68 \pm 1,78E-10$
4	1, 1N C3	$25,56 \pm 0,07$	$5,35 \pm 0,75$	$39,79 \pm 3,97$	$0,66 \pm 1,64E-10$
5	5 C1	$25,40 \pm 0,05$	$4,95 \pm 1,65$	$58,90 \pm 2,24$	$0,66 \pm 1,12E-10$
6	1,1 N C4	$25,42 \pm 0,02$	$9,00 \pm 0,60$	$77,74 \pm 8,89$	$0,65 \pm 1,26E-10$
7	8 C2	$25,68 \pm 0,00$	$7,80 \pm 0,30$	$34,79 \pm 1,70$	$0,68 \pm 1,55E-10$
8	4 C1	$25,33 \pm 0,00$	$6,45 \pm 1,35$	$56,96 \pm 7,91$	$0,66 \pm 1,38E-10$
9	1,1 N C1	$25,27 \pm 0,09$	$6,60 \pm 0,30$	$19,82 \pm 9,12$	$0,66 \pm 1,95E-10$
10	9 C2	$25,33 \pm 0,44$	$3,90 \pm 0,30$	$46,91 \pm 10,23$	$0,61 \pm 5,53E-10$
11	10 C1	$24,82 \pm 0,08$	$5,95 \pm 1,35$	$71,23 \pm 16,24$	$0,63 \pm 2,77E-10$

Fuente: Autores

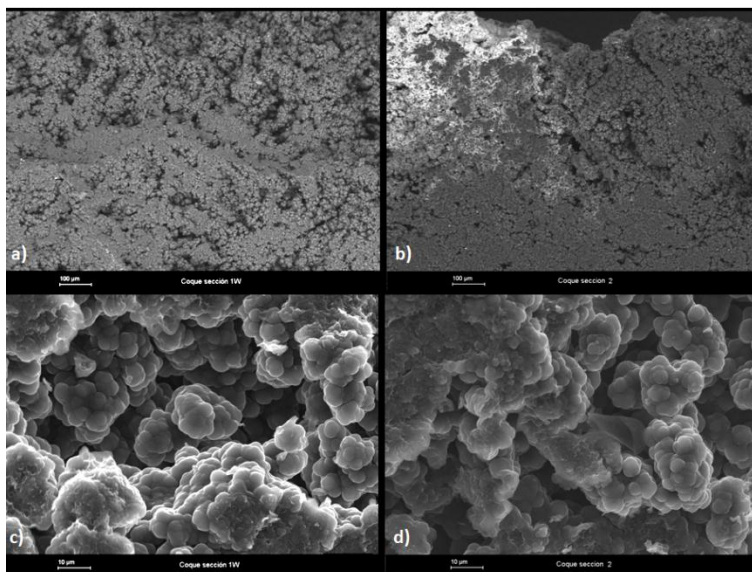
El tamaño de cristal se define como una medida de la distancia de los arreglos periódicos atómicos presentes en un material. Los valores encontrados del tamaño de cristal y del grado de cristalinidad, son inferiores a los que posee el grafito, el cual tiene una estructura más organizada que el carbono amorfo. La estructura que posee el grafito son láminas hexagonales con una característica en el pico (002) con alta intensidad. Martínez *et al.* (2003), proponen según sus

experimentos, valores de grado de cristalinidad, tamaño de cristal y distancia interplanar [20]. Si el tamaño de cristal aumenta, las líneas de difracción se vuelven más anchas, pero con una mayor intensidad, indicando un mejor ordenamiento estructural de los átomos de carbono. De acuerdo con los parámetros cristalográficos encontrados, este tipo de coque es idóneo para el proceso de grafitización, es decir, su estructura desordenada puede evolucionar hasta una estructura grafitica por poseer tamaños de cristal, del orden de 5 nm lo cual conllevaría al incremento de propiedades físicas como la densidad, conductividad eléctrica y térmica.

3.1.2 Grado de aromaticidad. El factor de aromaticidad no difiere a lo largo de las capas del coque, ya que las muestras analizadas presentan un valor entre 0,6 y 0,7. Un valor muy cercano a cero indica que predominan los átomos de carbono alifático en la estructura interna, mientras que un valor cercano a la unidad le confiere al coque un carácter aromático. Por ende, estos depósitos de carbono formados en los serpentines deben tener un contenido bajo en hidrógeno, lo que indica un alto grado de condensación de los anillos aromáticos hacia una estructura con tendencia a la grafitica. Así mismo, se obtuvieron valores de aromaticidad mayores que los de un carbón con valores característicos entre 0,5 y 0,6 [21,22].

3.1.3 Morfología del coque. Algunas micrografías obtenidas mediante la técnica SEM se muestran en la figura 5; estas pertenecen a las secciones 1W y 2, las cuales se tomaron a distintas magnificaciones para observar con mayor detalle la presencia de partículas metálicas en las distintas zonas del coque, lo que conlleva a una mejor apreciación de la morfología en el modo (SE) en comparación al modo (BSE). Las micrografías obtenidas para las tres capas se encuentran en el Anexo 3.

Figura 5. a) Micrografía general de la sección 1W (BSE); b) Micrografía general de la sección 2 (BSE). c) Micrografía a detalle sección 1W (SE); d) Micrografía a detalle sección 2 (SE)



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.*

En la figuras 5 a) y 5 b) se aprecia una morfología similar con una gran cantidad de aglomerados de partículas sin ningún patrón de apilamiento entre ellos, generando espaciamiento entre las estructuras formadas, denominados poros, que corresponde a las cavidades oscuras presentes en las micrografías.

No obstante, una mayor ampliación de estas zonas como muestra la figura 5 c) y 5 d) permitió ver que estos aglomerados se encuentran constituidos por partículas esféricas o glóbulos, debido a que la geometría circular es la más estable cuando ocurre la condensación de las gotas de brea [23, 24].

Las muestras se clasificaron en tres capas principales a lo largo de la sección transversal del coque extraído. Las tres capas presentaron una morfología globular similar. Sin embargo, las diferencias se aprecian en el diámetro promedio de los glóbulos, como muestra la tabla 2.

Tabla 2. Diámetro promedio de los glóbulos

Capa	Diámetro promedio
Capa 1: Adyacente a la tubería	2,2- 3,5 μm
Capa 2: Intermedia	3,5- 6,0 μm
Capa 3: Expuesta al gas de pirólisis	6,0- 7,0 μm

Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.*

Los glóbulos presentes en la capa adyacente a la tubería presentan un menor diámetro que la capa adyacente al gas de pirólisis. Esto se debe a su formación, ya que está sujeta a un rango de temperatura mayor, por lo tanto la adhesión y la condensación de las especies es mínima, debido a que la deshidrogenación acontece súbitamente. Por otra parte, la capa expuesta al gas de pirólisis, se encuentra en un rango de temperatura menor, por tanto la adhesión de las gotas de brea aumentan generando una estructura de mayor diámetro.

La estructura globular o coliflor se forma gracias a que los precursores orgánicos como el acetileno y diolefinas se condensan formando compuestos aromáticos polinucleares (HAPs), los cuales reaccionan entre si produciendo moléculas de brea (Mecanismo 2 y 3). Luego, estas se condensan formando gotas encontrándose suspendidas en la fase gaseosa y cuando entran en contacto con una superficie caliente metálica (serpentines) se solidifican. Por último, sobre la superficie metálica ocurre la deshidrogenación dando como resultado coque [25].

3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL COQUE

3.2.1 Análisis Próximo. La composición inmediata de una sustancia es el contenido de carbono fijo, materia volátil, humedad residual y cenizas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis próximo del coque

Propiedad	[%p/p]
Carbono fijo	95,68
Cenizas	0,37
Humedad residual	0,03
Materia volátil	3,92

Fuente: *Reporte de resultados Lab. Caracterización y Evaluación de crudos ICP-ECOPETROL*

El coque utilizado en esta investigación se caracteriza por un porcentaje de carbono fijo alto, respecto a otros coques y materiales carbonosos. El contenido de cenizas, humedad residual y materia volátil se encuentra en muy pocas cantidades. Las cenizas hacen parte de las sustancias contaminantes del coque, las cuáles pueden estar compuestas por calcio, metales u otros componentes que interaccionan en el proceso, mientras que, el contenido de materia volátil pueden ser compuestos contaminantes que intervienen directamente en la estructura del coque, que se liberan por la acción térmica que sugiere el análisis próximo [26].

Las trazas de azufre son mínimas, lo cuál indica una eficiencia en los aditivos de azufre que implementa el proceso de pirólisis de etano para la producción de etileno. El porcentaje de hidrógeno que existe es mínimo lo cual indica una alta pureza de carbono en el coque, como lo muestra la tabla 4.

Tabla 4. Cantidad de azufre, carbono e hidrogeno.

Sustancia	[%p/p]
Azufre total	< 0,06
% C	97,98
% H	0,81

Fuente: *Reporte de resultados Lab. Caracterización y Evaluación de crudos ICP-ECOPETROL*

El porcentaje de carbono fijo difiere del porcentaje de carbono estimado por el análisis elemental, debido a la composición química que representan. El carbono fijo representa la cantidad de carbono que existe luego de analizar los valores de la materia volátil, cenizas y humedad residual, es decir, no tiene en cuenta impurezas directamente asociadas a la matriz de coque o que hacen parte de su estructura sólida, como el hidrógeno, nitrógeno o azufre. En contraste, el

porcentaje de carbono resultante del análisis elemental, es la cantidad total de carbono que se encuentra la estructura sólida del coque. Por lo anterior, el carbono que se debería utilizar para un análisis composicional es la cantidad de carbono obtenida por el análisis elemental.

3.2.2 Análisis Elemental EDX. Las partículas encontradas dentro de la matriz de coque corresponden a compuestos de hierro, cromo, níquel y aluminosilicatos con cantidades pequeñas de potasio y calcio; como consecuencia de la composición de la aleación HP40 e impurezas de los hidrocarburos. Así mismo, los aluminosilicatos debido a su variedad en enlaces iónicos con diferentes metales, se encuentran en rocas, que al estar en contacto con agua, pueden generar arrastres o suspensiones cuando se vaporiza y se presuriza el agua. La tabla 5 muestra la abundancia relativa de elementos químicos. En la capa 1 el contenido de oxígeno es mayor, formando óxidos, debido a que se encuentra adyacente a la tubería. Sin embargo, la capa tres presenta una cantidad de óxidos apreciables relativamente inferior que la capa 1 debido al desprendimiento de metales de la tubería y por el fenómeno de carburización que ocurre en la capa 1.

Tabla 5. Abundancia relativa de elementos químicos

Elemento	Capa 1	Capa 2	Capa 3
Carbono	93.8±2,2	96,3±0,9	96,3±1,0
Oxigeno	5,7±1,73	3,6±0,9	4±0,9
Hierro	Tr	Tr	Tr
Aluminio	Tr	Tr	Tr
Silicio	Tr	N.D	Tr
Azufre	N.D	N.D	Tr
Calcio	Tr	N.D	Tr
Cromo	Tr	N.D	Tr
Níquel	Tr	Tr	Tr

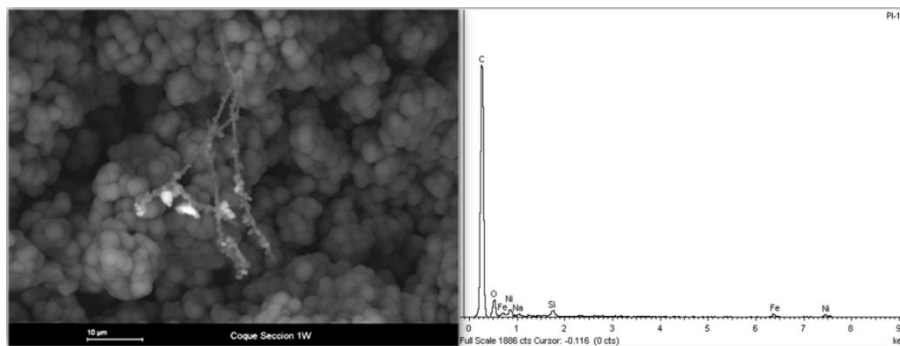
Tr: Trazas. N.D: No detectable

Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL*

Los metales presentes en comparación con la cantidad de carbono son mínimos. Sin embargo, se encuentran en forma de óxidos, carbonatos y silicatos. Es muy probable que la presencia de óxidos en la superficie de coque adyacente a la

tubería sea mayor por acción de la corrosión que sufre la superficie metálica, y a su vez, la composición de carbono sea relativamente menor que en las otras capas debido a la difusión que presenta el carbono en la composición de la tubería. La presencia de filamentos en la estructura del coque podría ser el resultado de las reacciones bajo el mecanismo 1; donde los metales presentes actúan como catalizadores en la formación de filamentos de carbono, de grosor reducido y una apreciable longitud (Véase Figura 6).

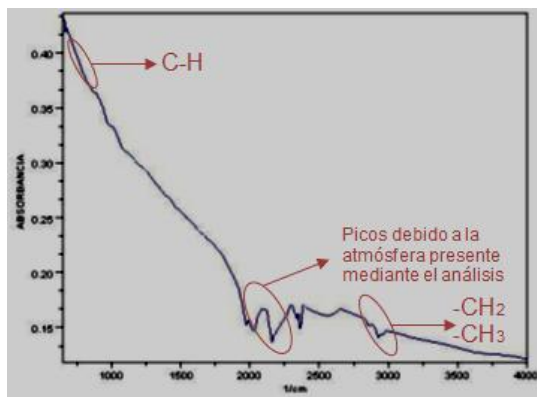
Figura 6. Micrografía y espectro de un filamento presente en el coque.



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.*

3.2.3 Análisis por Espectroscopia Infrarroja. La figura 7 muestra el espectro obtenido para la sección de coque analizada.

Figura 7. Espectro infrarrojo del coque sección 10



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Química de Producción ICP-ECOPETROL.*

El espectro obtenido del coque muestra que las bandas presentes entre los 750-900 cm^{-1} , pertenecen a las vibraciones típicas de los enlaces C-H tipo aromático. Además, en la región 2750-2980 cm^{-1} se observan dos picos que corresponden a las vibraciones de los enlaces $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ asimétricos y simétricos (grupos alquilo), es decir, cadenas alifáticas con posibles ramificaciones [27].

3.3 DENSIDAD ESQUELÉTICA Y POROSIDAD DEL COQUE

La densidad esquelética o real del coque es una propiedad intensiva, a partir de la cual se puede calcular el volumen real del poro y la porosidad real, una vez se obtiene la densidad aparente. Las expresiones matemáticas empleadas se encuentran en el Anexo 4-4.2.

La densidad aparente se determinó por la relación Masa-Volumen. Sin embargo, el volumen se calculó por el método de volúmenes irregulares llamado desplazamiento de líquidos. Una vez obtenidas las densidades, se calcula el volumen total vacío (como propiedad intensiva) y la porosidad del coque (ϵ). La densidad aparente y el volumen de poro, están asociados a la porosidad [28].

Los valores calculados se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6. Propiedades físicas y parámetros

Propiedad	Valor Promedio
Densidad Real [g/cm^3]	$1,96 \pm 0,01$
Densidad Aparente [g/cm^3]	$1,01 \pm 0,01$
Volumen de poro [cm^3/g]	$0,24 \pm 0,13$
Porosidad [%]	$31,63 \pm 0,14$

Fuente: *Reporte de resultados Lab. Catálisis ICP-ECOPETROL y Autores*

La porosidad es la fracción del volumen de coque que es ocupada por un poro o espacio vacío. Una baja porosidad indica una menor superficie específica, lo cual dificulta el poder de absorción de gases en reacciones como la combustión, debido a los problemas difusionales que experimenta la superficie porosa del coque [29,30].

Por otra parte, el cálculo de la porosidad aparente por SEM de las muestras de coque mediante analizadores de imágenes, no logró las expectativas propuestas. La incorrecta manipulación en la preparación de las muestras, ocasionó fisuras o grietas observadas en el microscopio en modo (BSE). Estas fisuras presentaron una longitud de 4-6 mm de grosor. Por lo tanto, los errores asociados a estas grietas inducidas en el coque, son apreciables y la confiabilidad de los resultados podría ser nula. Además, las fisuras causan una polarización en la superficie del material causado efectos no esperados en las micrográficas (partes oscuras o muy brillantes).

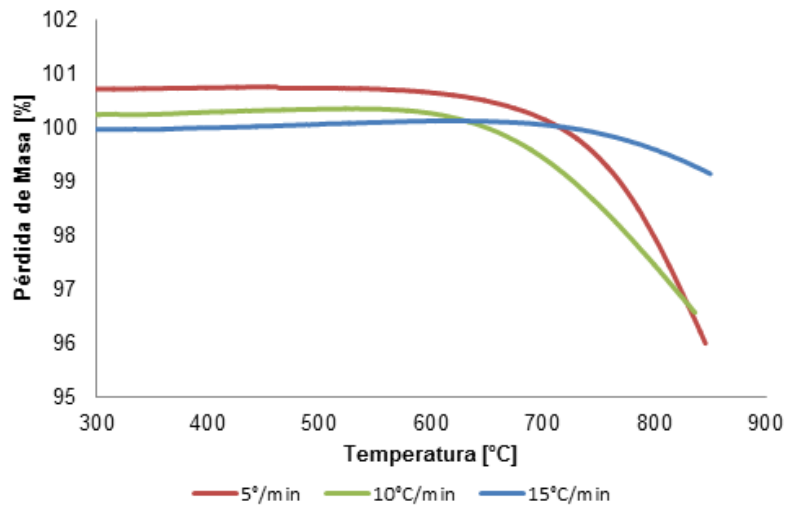
3.4 CALOR DE COMBUSTIÓN DEL COQUE

El poder calorífico o calor de combustión del coque, es una medida del valor energético que puede suministrar el coque como combustible. El valor obtenido del calor de combustión del coque por el ensayo según la norma ASTM D5865 corresponde a 32,20 MJ/kg, lo cual se encuentra entre los rangos promedio de poder calorífico de los coques [26, 27] y carbones [30], con un alto poder calorífico para ser aprovechado por industrias siderúrgicas y/o cementeras.

3.5 ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COQUE

La figura 8 muestra los termogramas obtenidos durante la pirólisis del coque a diferentes velocidades de calentamiento, empleando argón al 99,98 % v/v como gas de reacción. Estos termogramas relacionan la pérdida de masa expresada en porcentaje (%), definida como la relación entre la masa de coque en cualquier tiempo (t) y la masa de coque inicial (w_0) vs la temperatura (T).

Figura 8. Termogramas del coque a distintas velocidades de calentamiento en una atmosfera inerte.



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Corrosión a Alta Temperatura ICP-ECOPETROL y Autores*

En general, se aprecia en los termogramas una ganancia de peso al inicio del experimento, esto se debe a la adsorción y/o absorción del argón sobre la superficie porosa del coque. No obstante, este aumento ligero también puede ser por los efectos de empuje del argón sobre la muestra como consecuencia de la disminución de su densidad por acción del calentamiento [31].

Como el proceso de la pirólisis de etano sucede a altas temperaturas, el contenido de humedad en el coque debería ser mínimo y esto se aprecia en la tabla 3 del análisis próximo. Por tal razón, en los termogramas obtenidos no se aprecia el proceso de pérdida de humedad característico de los materiales de carbono. Por otra parte, las reacciones que se llevan a cabo durante el calentamiento del coque bajo una atmosfera inerte, implican la descomposición térmica del coque a temperaturas por encima de los 600 °C, durante la cual su estructura macromolecular se rompe, generando radicales libres que al estabilizarse forman especies hidrocarbonadas de bajo peso molecular [32].

La tabla 7 muestra los valores obtenidos de la pérdida de masa cuando se aproxima a cero, es decir, la zona de estabilidad.

Tabla 7. Análisis térmico de las muestras analizadas.

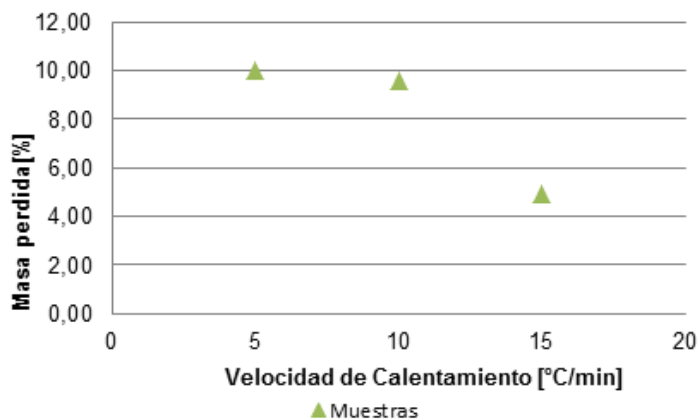
Muestra	β (°C/min)	M_i (mg)	M_f (mg)	T_e (°C)	M_p (mg)	M_p (%)
1	5	97,45	87,70	850,03	9,75	10,01
2	10	115,02	103,98	850,00	11,04	9,6
3	15	112,79	107,20	850,07	5,59	4,96

β : Velocidad de Calentamiento. M_i : Masa inicial de la muestra. M_f : Masa final de la muestra. T_e : Temperatura de estabilización. M_p : Cantidad de masa perdida en el proceso

Fuente: *Autores*

Los valores del porcentaje de la cantidad de masa perdida del coque, indican que este es mínimo a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Mientras que, la mayor pérdida de masa se logra a una tasa de calentamiento de 5 °C/min, como se muestra en la figura 9.

Figura 9. Gráfica de M_p vs Velocidad de calentamiento.



Fuente: *Autores*

De lo anterior se infiere que la cantidad de masa pérdida durante el proceso, se compone de material volátil y medianamente volátil. También, se encuentran hidrocarburos livianos, debido al desprendimiento de carbono e hidrógeno localizados en la matriz de coque.

3.6 COMBUSTIÓN DE COQUE

Los resultados experimentales termogravimétricos son expresados en función de los parámetros cinéticos: energía de activación (E_a) y factor de frecuencia (A). Estos se ven afectados por la variación de la velocidad de calentamiento durante experimentos dinámicos. Estos parámetros cinéticos se determinan mediante el planteamiento de un modelo matemático para reacciones de combustión en carbones y coques [33]. El modelo matemático corresponde al siguiente:

$$r_c = -\frac{dC_c}{dt} = kP_{O_2}^m C_c^n \quad (3.1)$$

$$-\frac{dC_c}{dt} = K_1 C_c^n \quad (3.2)$$

Los estudios de combustión de coque y carbón, muestran que la velocidad de reacción del proceso (r_c) está descrita en el modelo propuesto, donde k es la constante de velocidad, P_{O_2} es presión parcial de oxígeno, t es el tiempo de la reacción, C_c es la concentración de coque y n equivale al orden de la reacción.

La constante cinética (k) obedece al modelo propuesto por Arrhenius dependiente de la Energía de activación (E_a); la constante de Arrhenius (A_r); temperatura (T) y la constante de los gases (R):

$$k = A_r * \text{Exp} \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.3)$$

Para esta investigación el modelo cinético obedece a una expresión lineal para la concentración de coque Por lo tanto, se obtiene una reacción de primer orden con respecto a la cantidad de coque [34,35].

Además, como el proceso es dinámico la temperatura depende del tiempo (velocidad de calentamiento β). Posteriormente, el modelo se expresa en función

de la conversión (α) y se integra la expresión (3,2). Luego de linealizar, el modelo es el siguiente:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a} \right] - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

Esta expresión representa una ecuación lineal de la forma $y = mx + b$. La variable independiente es $1/T$ y la variable dependiente es $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$. Para cada velocidad de calentamiento, se realizó una linealización. El procedimiento de cada una de ellas se encuentra en el Anexo 4-4.3. Por último, se obtuvieron los siguientes parámetros y las siguientes expresiones cinéticas:

Tabla 8. Parámetros cinéticos de Arrhenius a distintas velocidades de calentamiento

β [°C/min]	A [s ⁻¹]	Ea [kJ/mol]	R ²
5	1,73 E+5	120,33	0,98
10	8,32 E+18	329,11	0,96
15	4,43 E+12	234,75	0,99

: β : Velocidad de calentamiento. A: Factor Pre-exponencial. Ea: Energía de activación.
R²: Coeficiente de correlación

Fuente: *Autores*

$$r_c = -\frac{dC_c}{dt} = 1,73 \cdot 10^5 \text{ Exp} \left(-\frac{14,47}{T} \right) C_c \quad [\text{Vel. Cal. de } 5^\circ \frac{C}{\text{min}}] \quad (3.5)$$

$$r_c = -\frac{dC_c}{dt} = 8,32 \cdot 10^{18} \text{ Exp} \left(-\frac{39,59}{T} \right) C_c \quad [\text{Vel. Cal. de } 10^\circ \frac{C}{\text{min}}] \quad (3.6)$$

$$r_c = -\frac{dC_c}{dt} = 4,43 \cdot 10^{12} \text{ Exp} \left(-\frac{28,24}{T} \right) C_c \quad [\text{Vel. Cal. de } 15^\circ \frac{C}{\text{min}}] \quad (3.7)$$

Según los parámetros obtenidos anteriormente, la velocidad de reacción (r_c) más alta correspondería a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La eficiencia que brindaría esta velocidad de calentamiento en el proceso de combustión del coque sería mejor con respecto a las demás.

4. CONCLUSIONES

- La caracterización fisicoquímica es el primer paso para lograr la inhibición del coque de petróleo formado en un ambiente pirolítico, ya que se logró conocer su estructura, morfología, mecanismo de formación, composición química y propiedades físicas y químicas.
- La decoquización se realiza con mayor facilidad y eficiencia, al emplear una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura de 850°C.
- La investigación realizada se puede implementar como una metodología para la caracterización de coques de petróleo en industrias coquizadoras o aquellas que requieran el coque de petróleo como materia prima, entre las que se destacan; la siderúrgica, metalúrgica, carbón activado y aluminio.

5. RECOMENDACIONES

- Evitar que la mezcla de hidrocarburos que es alimentada al horno de pirólisis tenga un tiempo de residencia elevado en las zonas del horno que presenten una temperatura relativamente baja (400–600 °C), donde el mecanismo 1 contribuye de manera significativa a la formación de coque, lo cual se aprecia en el coque formado en la zona de radiación del horno.
- Es indispensable para el desarrollo de posteriores investigaciones, incluir técnicas analíticas, procedimientos y ensayos que brinden información concerniente a la reactividad del coque en presencia de compuestos contaminantes producto de las reacciones de pirólisis del proceso. Además, complementar con análisis sobre las velocidades de depositación de coque.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] THORNTON, Robert. Química Orgánica -, Quinta Edición. Addison Wesley, 1998. p. 117.
- [2] HAIYONG, Cai., KRZYWICKI, Andrzej., OBALLA, M. Coke formation in steam crackers for ethylene production. En: Chemical Engineering and Processing. 2002. 41, p. 199–214.
- [3] SAAVEDRA, Jaqueline. PÉREZ, María del Rosario. CARREÑO, Angélica, DIAZ, Laura. AMÉZQUITA, Juan Carlos. LAVERDE, Dionisio. BOLÍVAR, Francisco PÉREZ, Francisco. Caracterización por técnica analítica SEM-EDX y DRX del coque producido en un horno petroquímico y análisis de su efecto sobre el mecanismo de carburización en un acero HP40. En: XII SEMINARIO LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X. (15-19, Noviembre, 2010: Puebla, México).
- [4] DÍAZ, Laura y AMÉZQUITA, Juan Carlos. Evaluación de la difusión de carbono en la aleación HP40 que ha sido expuesta a ambientes carburizantes propios del proceso de pirolisis para la producción de etileno. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2010. 19 p.
- [5] SUBERO, José; LYON, Luis; BERTANCOURT, Ramón. Evaluación de la influencia microestructural del coque de petróleo calcinado sobre el choque térmico del ánodo utilizado en el proceso de reducción electrolítica del aluminio. Desarrollo. En: Universidad, ciencia y tecnología. UNEXPO, Vicerrectoría Puerto Ordaz. Julio, 2010. vol. 10, no. 39, p.152-160.
- [6] GUZMAN, Susana. Estudio de la influencia del proceso de molienda de alta energía en derivados carbonosos: propiedades, optimización y aplicaciones. Tesis

doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2008. 25, 26 p.

[7] ALBRIGHT, Lyle. MAREK, James. Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene. En: Ind. Eng. Chem. Res. Mayo, 1988. 27, 5, p. 755–759.

[8] Manual de Procedimientos Técnicos del Laboratorio de DRX, UST – DRX – I – 007. Instituto Colombiano del Petróleo-ECOPETROL.2011

[9] PÉREZ, M. Informe: Estudios de termoestabilidad, microtextura, mapping, tamaño de cristal y Porosidad de los coques generados en ambientes de procesos de producción de etileno para estimar la formación de los diferentes tipos de coques y las posibles incrustaciones que deterioren el material. Ecopetrol S.A., Instituto Colombiano del Petróleo, Laboratorio de Microscopia Electrónica. 2011

[10] GARCÍA, A.; CONTRERAS, W. Informe: Análisis Infrarrojo y Predicción del Análisis S.A.R.A de dos muestras de coque. Ecopetrol S.A., Instituto Colombiano del Petróleo, Laboratorio de Química de Producción. 2011

[11] American Society of Testing and Materials. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. ASTM D3172-07a.

[12] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM D3173-11.

[13] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM D3174-11.

[14] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM D3175-11.

- [15] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method). ASTM D 1552-08.
- [16] American Society of Testing and Materials. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM D5291-10
- [17] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM D5865-11a.
- [18] American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Real Density of Calcined Petroleum Coke by Helium Pycnometer. ASTM D2638-10
- [19] KAWAKAMI, Masahiro., KANBA, Haruki., SATO, Kazunori., TAKENAKA, Toshihide., GUPTA, Sushil., CHANDRATILLEKE., R., SAHAJWALLA, Veena Characterization of Thermal Annealing Effects on the Evolution of Coke Carbon Structure Using Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. En: ISIJ International. Mayo, 2006. vol. 46, no.8, p.1165–1170.
- [20] MARTÍNEZ, M., VIVAS, M., MARRERO, S., MELÉNDEZ W., GARBÁN, G., BENAVIDES, A., Características Morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro. En: Estudios Geológicos. 2003. vol 59, p.267-276.
- [21] Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C., D. Harris, D. Quantitative X-Ray Diffraction analysis and its application to various coals. En: Carbon. 2001. vol 39, p.1821-1833.
- [22] SONIBARE, Oluwadayo. HAEGER, Tobias. FOLEY, Stephen. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. En: Energy. Octubre, 2010. vol. 35, p. 5347-5353

- [23] BORSA, Alessandro. HERRING, Andrew. MCKINNON, Thomas. MCCORMICK, Robert. YAMAMOTO, Shinji. TERAOKA, Yasunobu. NATORI, Yukikazu. Characterization of Coke Formed in Vinyl Chloride Manufacture. En: Ind. Eng. Chem. Res. 1999. vol. 38, p. 4259-4267.
- [24] GRAFF, Michael. ALBRIGHT, Lyle. Coke deposition from acetylene, butadiene and Benzene decompositions at 500°C - 900°C on solid surfaces. En: Carbon. 1982. vol. 20, no. 4, p. 319-330.
- [25] PURWONO, Suryo. LEWIS, Peter. Mechanism of coke formed during thermal cracking of hydrocarbon. En: Forum Teknik Jilid. Enero, 1988. vol. 22, no. 1, p.41-57.
- [26] GONZÁLEZ, J.; LONGORIA, R. URQUIZA, G. Resultados de la simulación de gasificación del coque de petróleo mexicano de las refinerías de Ciudad Madero y Cadereyta. En: Ingeniería, Investigación y Tecnología. Abril – Junio, 2008. vol. 9, no .2, p. 99-111.
- [27] ROJAS, Andrés.; BARRAZA, Juan. BARRANCO, Richelieu Cambios Morfológicos de carbones pulverizados durante su desvolatilización. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. Marzo, 2010. no. 52, p. 75-87]
- [28] GRUPTA, Sushil; DUBIKOVA, Maria; FRENCH, David; SAHAJWALLA, Veena. Characterization of the Origin and Distribution of the Materials and Phases in Metallurgical Cokes. En: Energy & Fuels. 2007. vol.21. no.1, p. 303-313.
- [29] KAZUBERNS, Kelli; GRUPTA, Sushil; DUBIKOVA, Maria; GRIGORI, Mihaela; FRENCH, David; SAHAJWALLA, Veena. Coke mineral transformations in the experimental blast furnace. En: Energy & Fuels. Agosto, 2008. vol. 22, no. 5, p.3407-3419.
- [30] American Society of Testing and Materials. Classification of coals according to rank. ASTM D388 - 05

[31] WIDMANN, Georg. Manual Usuarios UserCom. Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTER TOLEDO. Información TA: Interpretación de curvas TGA.

[32] VANEGAS, M. BARRANCO, R. CASTELLANOS, G. NAVARRO, C. Estudio de la combustión de carbones beneficiados provenientes de intercalaciones de las minas de la Jagua de Ibirico-César mediante análisis termogravimétrico. En: Prospectiva. Julio, 2008. vol. 6, no. 1, p.55-62.

[33] MELGAR, Andrés; BORGE, David; PÉREZ, Juan. Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 a 19 mm. En: Dyna. Julio, 2008. vol. 75, no. 155, p. 123-131.

[34] REN, Yan; MAHINPEY, Nader; FREITAG, Norman. Kinetic Model for the combustion of coke derived at different coking temperatures. En: Energy & Fuels. 2007. vol. 21, p. 82-87

[35] YOON, Sang Jun; CHOI Young Chan. Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification. En: Korean J. Chem. Eng. 2007. vol. 24, no. 3, p. 512-517.

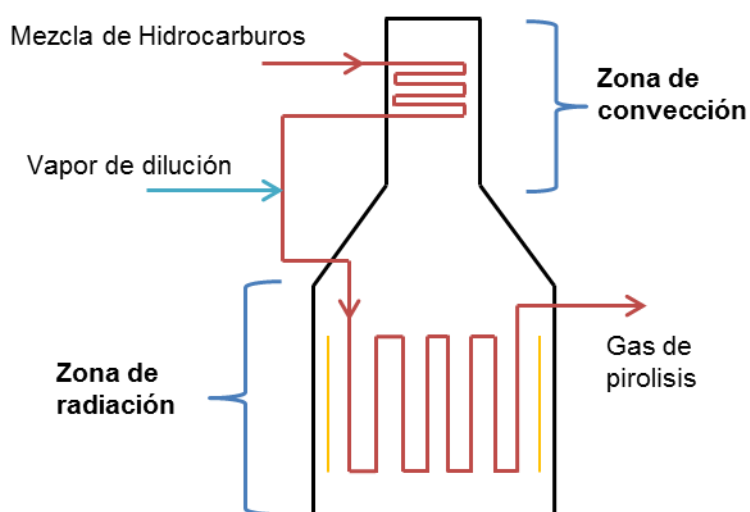
ANEXOS

Anexo 1. Descripción y geometría del horno de pirólisis de etano.

El horno de pirólisis caso estudio se caracteriza por tener una geometría tipo cabina, el cual está diseñado para recibir como carga de alimentación una mezcla de hidrocarburos livianos (etano, propano y etileno), proveniente de otras unidades de proceso, la cual reacciona para obtener el producto final que es el etileno.

La corriente de alimentación al horno luego de ser precalentada es mezclada con dimetil disulfuro (DMDS), esto con el fin de evitar la coquización y formación de CO_2 y CO . Esta corriente entra por la parte superior del horno de pirolisis (Véase Figura 1), intercambiando calor con los gases de combustión que fluyen hacia la chimenea. Cuando la mezcla de hidrocarburos abandona la sección de convección se mezcla con vapor de dilución en una proporción controlada. La mezcla etano-vapor de dilución entra a la zona de radiación a través de unos serpentines fabricados en acero HP40 y HK40 (Véase Figura 2), los cuales están colocados en un plano vertical y expuestos al calor suministrado por numerosos quemadores dispuestos en las caras laterales.

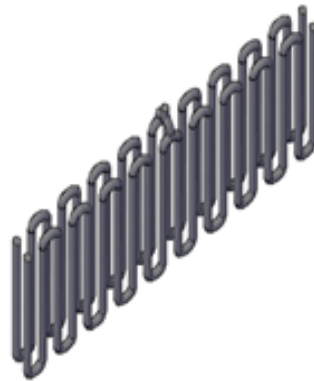
Figura 2. Esquema del horno de pirólisis de etano



Fuente: Autores

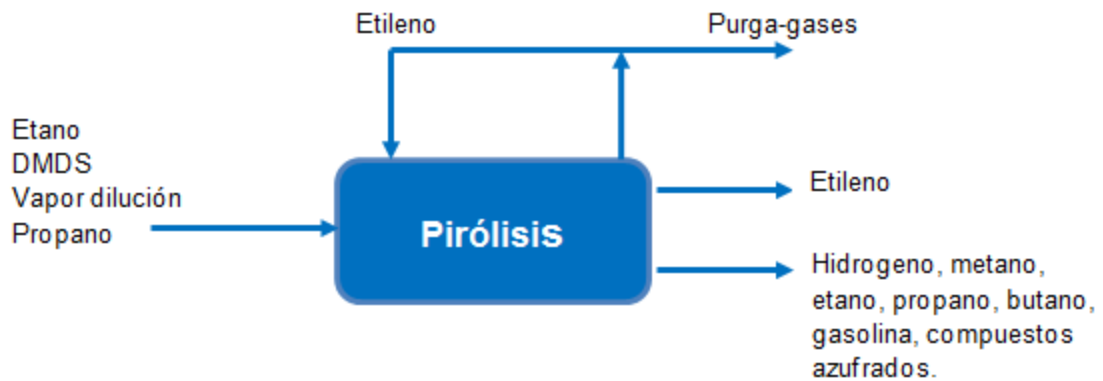
En esta zona se desarrollan las reacciones de pirólisis para producir etileno y al mismo tiempo se llevan a cabo las reacciones secundarias conllevando a la formación de coque en las paredes de los tubos. El gas de pirólisis compuesto, por etileno, metano, etano, propano, butano, acetileno, dienos, gasolina (Véase Figura 3) sale del horno y se enfría rápidamente, con el propósito de parar las reacciones secundarias de pirolisis.

Figura 2. Geometría de los serpentines ubicados en la zona de radiación.



Fuente: *AutoCAD-2010_Ing. Juan Carlos Amezquita*

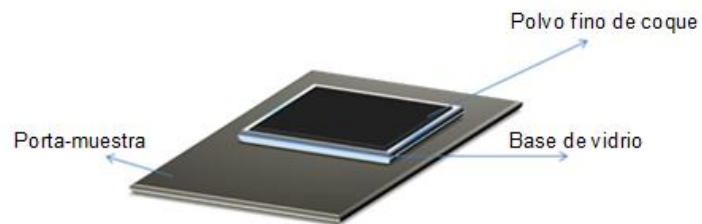
Figura 3. Diagrama entrada – salida del proceso de pirolisis de etano



Anexo 2. Montaje experimental de las muestras de coque, según la técnica.

2.1 Montaje de muestras para el análisis DRX

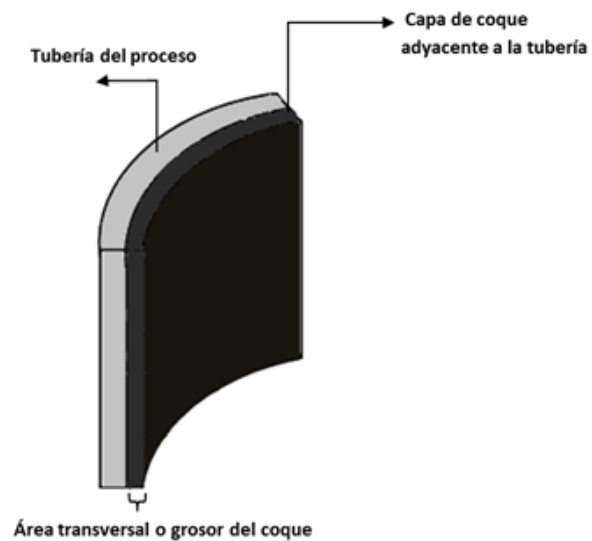
Figura 1. Distribución del coque en polvo sobre el porta-muestra.



Fuente: *Autores*

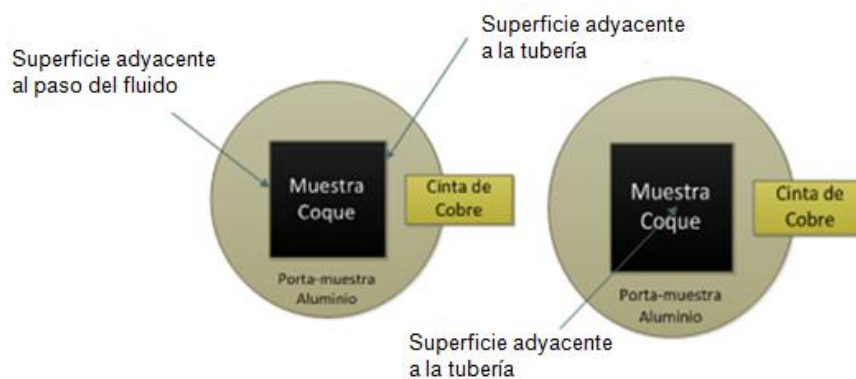
2.2 Montaje de muestras para el análisis SEM-EDX.

Figura 2. Esquema del coque adherido a la superficie metálica de los tubos del horno de pirolisis.



Fuente: *Autores*

Figura 3. Distribución de las muestras de coque en el microscopio. Muestras A (Izquierda) y Muestras B (Derecha)



Fuente: *Autores*

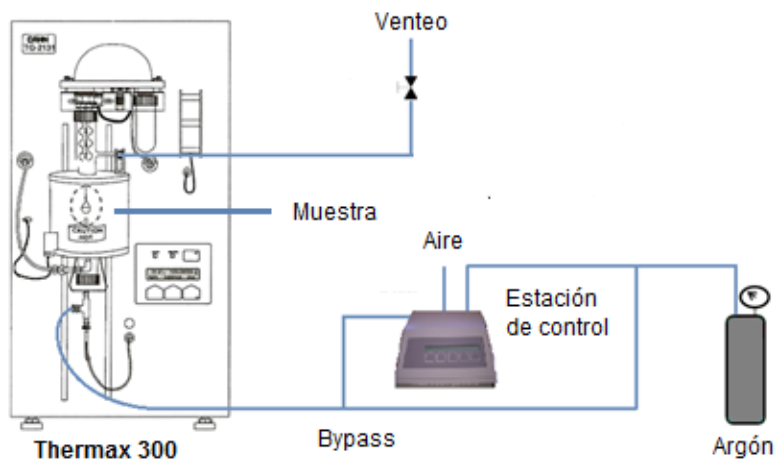
Tabla 1. Relación de muestras SEM

Muestra	Sub-Muestra	Sección
1	PI 1A	1W
	PI 1B	
2	PI 2A	2
3	PI 3A	1.2 Sur
	PI 3B	
4	PI 4B	E 1.1 S1.1
5	PI 5A	E 1.2
6	PI 6B	1.1N – Capa 1
7	PI 7B	1.1N – Capa 2
8	PI 8B	1.1N – Capa 3
9	PI 9B	1.1N – Capa 4
10	PI 10B	5
11	PI 11B	8

Fuente: *Autores*

2.3 Montaje de muestras para el análisis TGA.

Figura 4. Diagrama Experimental TGA de la pirólisis y combustión del coque.



Fuente: Autores

Tabla 2. Diseño experimental para el ensayo termogravimétrico para cada atmosfera.

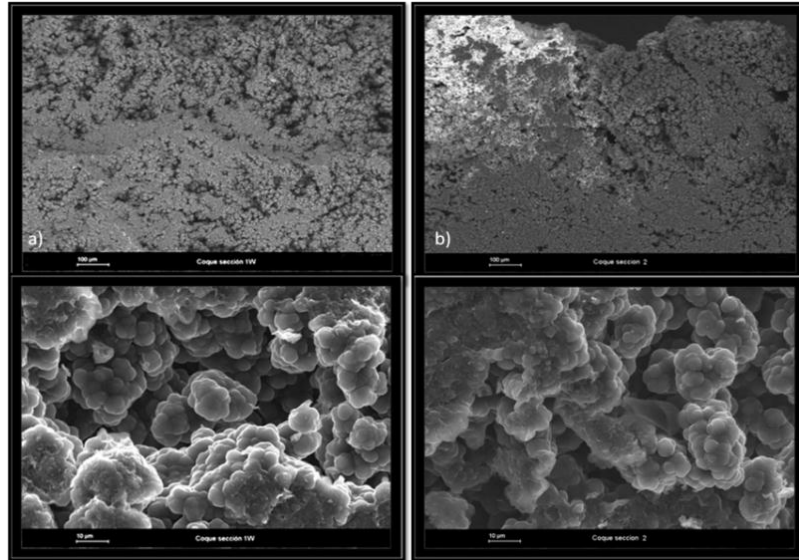
Factor	Nivel		
	Inferior	Intermedio	Superior
Velocidad de calentamiento (°C/min)	5	10	15

Tabla 3. Condiciones experimentales de trabajo para las atmosferas inerte y oxidante.

Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Temperatura (°C)	Flujo de gas (ml/min)	Presión (atm)
5	850	10	1
10	850	10	1
15	850	10	1

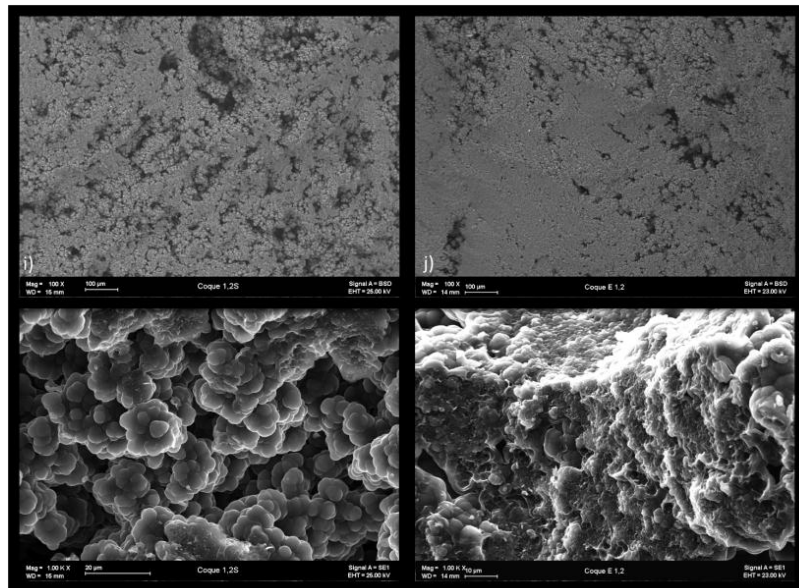
Anexo 3. Micrografías SEM de las secciones analizadas del coque.

Figura 1. Micrografías de la Capa 1



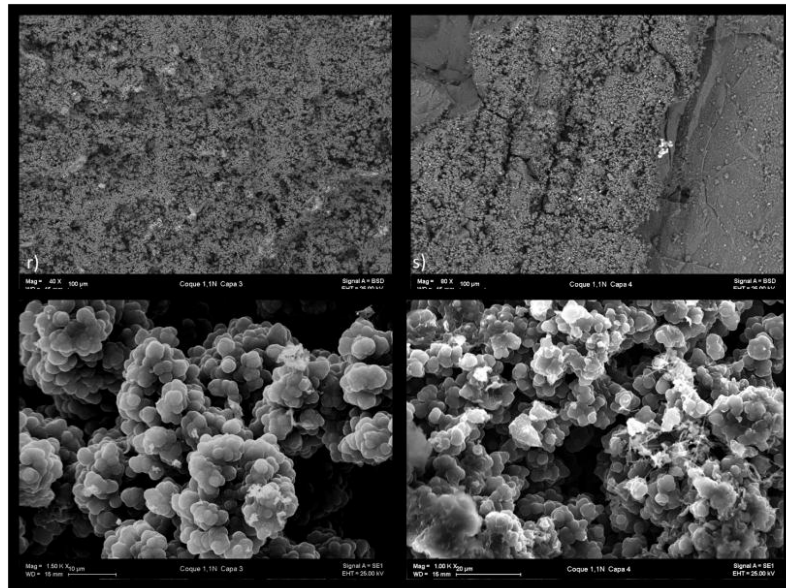
Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.* [15]

Figura 2. Micrografías de la Capa 2



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.* [15]

Figura 3. Micrografías de la Capa 3.



Fuente: *Reporte de resultados Lab. Microscopia ICP-ECOPETROL.* [15]

Anexo 4. Expresiones matemáticas y procedimientos de cálculo.

4.1 Factor de aromaticidad

El tratamiento matemático para el cálculo del factor de aromaticidad se basa en las siguientes ecuaciones:

Ecuación 1:
$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}}$$

El área bajo el pico (002) es igual a la cantidad de átomos de carbono aromáticos. Mientras que, el área bajo la zona (γ), corresponde al número de átomos de carbono alifáticos.

Ecuación 2:
$$f_a = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}}$$

Los valores obtenidos de las áreas bajo la zona γ y banda (002) se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Áreas integradas de la zona γ y banda (002)

Área zona γ	Área banda (002)
3779,97	8216,12
3822,02	8307,93
3432,72	7548,15
3699,9	7709,37
4327,73	8521,47
6580	12571,88
5948,92	11262,58
4145,9	8802,92
5275,17	10201,75
2242,95	4523,23
3781,72	7230,78
2012,42	35900,68
1752,25	2697,32
3052,5	5242,67

Fuente: Autores

4.2 Propiedades físicas y parámetros

El volumen total de poro se determina por medio de una relación entre densidades.

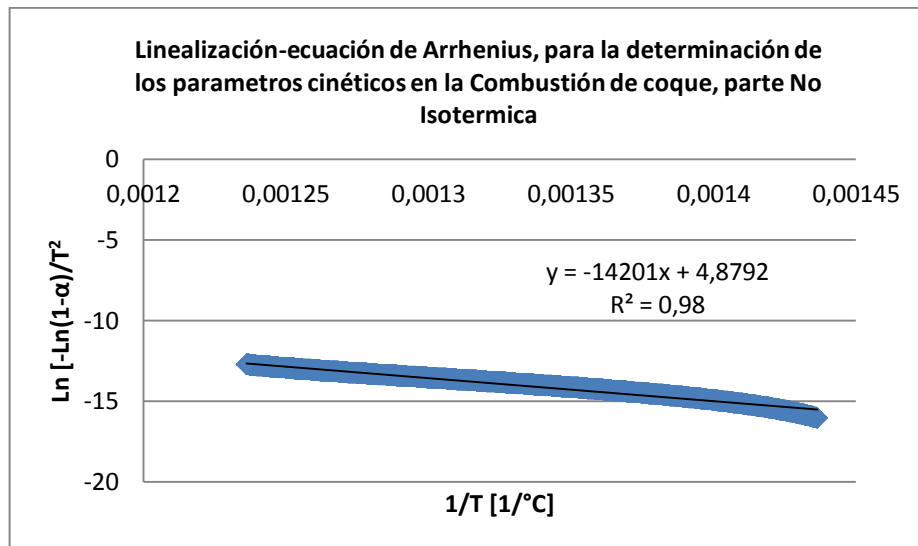
Ecuación 3:
$$V_T [cm^3/g] = \left[\frac{1}{\rho_{aparente}} - \frac{1}{\rho_{real}} \right]$$

La porosidad expresada en porcentaje (% ε) se puede calcular por medio de la ecuación 4.

Ecuación 4:
$$\% \varepsilon = \left[1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right] \times 100$$

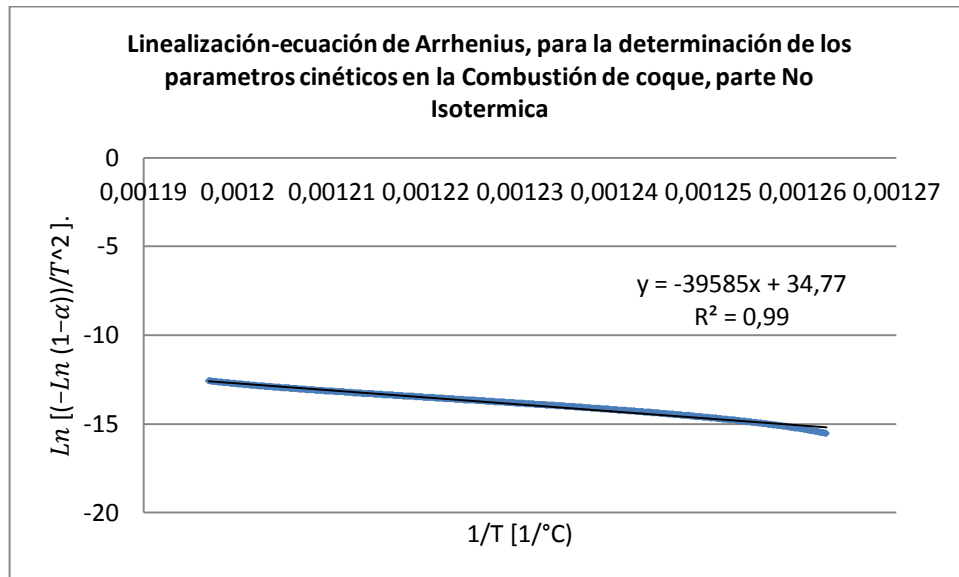
4.3 Linealización para el modelo cinético para cada tasa de calentamiento

Figura 1. Grafica $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ a una velocidad de calentamiento de 5°C/min



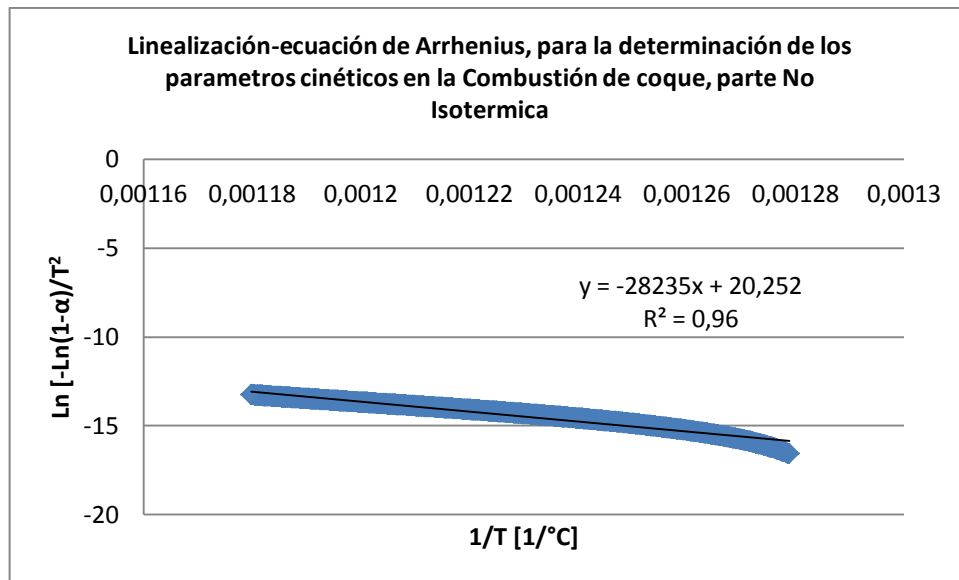
Fuente: Autores

Figura 2. Grafica $\text{Ln} \left[\frac{-\text{Ln}(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$



Fuente: Autores

Figura 3. Grafica $\text{Ln} \left[\frac{-\text{Ln}(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ a una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$



Fuente: Autores