

**PRODUCCION DE AGLUTINANTE PARA ELECTRODOS
DE ALUMINIO A PARTIR DE ACEITES DECANTADOS DE
LAS UNIDADES DE CRAQUEO**

JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ

SANDRO FARUC GONZÁLEZ GARNICA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2005**

**PRODUCCION DE AGLUTINANTE PARA ELECTRODOS DE
ALUMINIO A PARTIR DE ACEITES DECANTADOS DE LAS
UNIDADES DE CRAQUEO**

**JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ
SANDRO FARUC GONZÁLEZ GARNICA**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR UIS
CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA
Ing. Químico. M.Sc**

**CODIRECTOR ECOPETROL-ICP
JESÚS ALIRIO CARRILO GUARÍN
Ing. Químico. Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2005**

TABLA DE CONTENIDO.

1. INTRODUCCIÓN.	1
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	3
2.1. PRODUCCIÓN DE ALUMINIO	3
2.1.1. <i>Tecnologías de Fundición de Aluminio</i>	3
2.2. AGLUTINANTES	4
2.2.1. <i>Manufactura de Aglutinantes a partir de Breas de Alquitrán de Carbón y de Breas Petróleo</i>	7
2.3. RUPTURA CATALÍTICA (FCC).	9
2.4. ACEITE DECANTADO O SLURRY	9
2.5. TIPOS DE CRUDOS	10
2.6. FRACCIONES DE LOS CRUDOS	10
2.6.1. <i>Composición de un Crudo en Función del AEBP</i>	11
2.6.1.1. <i>Destilados Livianos y Medios</i>	11
2.7. RUPTURA TÉRMICA	13
2.7.1. <i>Fundamentos</i>	13
2.7.2. <i>Química de los Procesos de Ruptura Térmica</i>	13
2.7.3 <i>Cinética de las Reacciones de Ruptura Térmica</i>	16
2.7.3.1 <i>Tiempo de Residencia</i>	17
2.7.3.2 <i>Límites de Severidad de la Conversión Térmica</i>	18
2.7.3.3 <i>Estabilidad del Fondo</i>	18
2.7.3.3.1. <i>Prueba Mérito</i>	19
2.7.3.3.2 <i>P-Value</i>	19
2.7.3.3.3 <i>Poder de peptización Po(g).</i>	20
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1 CARGAS	21
3.1.1 <i>Caracterización de las Cargas</i>	22
3.1.1.1 <i>Residuo de Carbón Micro</i>	22
3.1.1.2 <i>Densidad y Gravedad Específica</i>	22
3.1.1.3 <i>Contenido de Azufre Elemental</i>	23
3.1.1.4 <i>Viscosidad</i>	23
3.1.1.5 <i>Destilación Simulada, GCD</i>	23

3.1.1.6	<i>Contenido de Metales</i>	23
3.1.1.7	<i>Insolubles en n-C5</i>	23
3.1.1.8	<i>Cromatografía de Columna SARA</i>	24
3.1.1.9	<i>Número Ácido</i>	24
3.2	CORRIDAS EN PLANTA PILOTO VISCORREDUCTORA	24
3.2.1	<i>Planta Piloto de Viscorreducción</i>	24
3.2.1.1	<i>Sección de Carga y Preparación de Muestra.</i>	24
3.2.1.2	<i>Sección de Reacción.</i>	25
3.2.1.3	<i>Sección de Separación de Productos.</i>	25
3.2.1.4	<i>Circuito de Calentamiento con Vapor.</i>	25
3.2.2	<i>Calibración de la Bomba</i>	26
3.2.3	<i>Descripción de la Operación</i>	27
3.2.4	<i>Balance de Materia.</i>	28
3.2.5	<i>Presión.</i>	29
3.2.6	<i>Corridas Exploratorias.</i>	29
3.2.7	<i>Corridas para Determinar la Severidad Máxima Permisible por Temperatura de Reacción</i>	30
3.2.8	<i>Corridas para Determinar la Severidad Máxima Permisible por Tiempo de Residencia</i>	30
3.3	DESTILACIÓN AL VACÍO	30
3.3.1.1	<i>Zona de Ebullición</i>	31
3.3.1.2	<i>Zona de Reflujo.</i>	31
3.3.1.3	<i>Zona de Condensación y Vacío</i>	31
3.3.1.4	<i>Zona de Recolección de Productos.</i>	31
3.4	CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS	32
3.4.1	<i>Caracterización de Productos de Viscorreducción</i>	32
3.4.2	<i>Caracterización de Productos de Destilación</i>	33
4.	RESULTADOS OBTENIDOS	34
4.1	<i>Propiedades Físico-Químicas de las Cargas.</i>	34
4.2	CONVERSIÓN TÉRMICA.	37
4.2.1	<i>Balances de Masa Corridas Exploratorias</i>	37
4.2.2	<i>Caracterización Productos Corridas Exploratorias.</i>	38
4.2.3	<i>Balance Corridas</i>	39

4.2.4	<i>Caracterización Productos Conversión Térmica.</i>	42
4.2.5	<i>Cinética de la Conversión Térmica.</i>	45
4.3	DESTILACIÓN AL VACÍO.	46
4.3.1	<i>Rendimientos.</i>	47
4.4	BENEFICIO ECONÓMICO POR AHORRO DE DILUYENTE	52
4.5	BALANCE DE MASA GLOBAL.	53
5.	CONCLUSIONES	54
6.	RECOMENDACIONES	55
7.	BIBLIOGRAFÍA	56
8.	ANEXOS	59

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura N° 1. Celda Tipo Söderberg y Celda de Electrodo Precocidos</i>	4
<i>Figura N° 2. Determinación Fracciones α, β y γ</i>	5
<i>Figura N° 3 Metodología Experimental</i>	21
<i>Figura N° 4. Planta Piloto Viscosreductora.</i>	26
<i>Figura N° 5. Unidad de Destilación al Vacío</i>	32
<i>Figura N° 6. Destilación Simulada Slurries</i>	36
<i>Figura N° 7. Destilación Simulada Nafta y Fondo Viscosreducido Corridas Exploratorias</i>	38
<i>Figura N° 8. Rendimientos Productos Corridas Slurry Modelo IV y UOP I</i>	40
<i>Figura N° 9. Rendimientos Productos Corridas Slurry Modelo IV y UOP I</i>	40
<i>Figura N° 10. Destilación Simulada Naftas</i>	42
<i>Figura N° 11. Destilación Simulada Fondos Viscosreducidos</i>	43
<i>Figura N° 12. Carbón Conradson Fondos Slurry Viscosreducido</i>	43
<i>Figura N° 13. Energía Activación Slurry UOP I</i>	45
<i>Figura N° 14. Energía Activación Slurry Modelo IV</i>	46
<i>Figura N° 15. Rendimientos Destilación Slurry UOP I</i>	47
<i>Figura N° 16. Rendimientos Destilación Slurry Modelo IV</i>	48
<i>Figura N° 17. Rendimientos Destilación Fondo Slurry VR C-54</i>	48
<i>Figura N° 18. Rendimientos Destilación Fondo Mezcla Slurry VR</i>	48
<i>Figura N° 19. Balance de Masa Global</i>	53

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Tipos de Aglutinantes por Punto de Ablandamiento</i>	6
<i>Tabla 2. Principales Requerimientos de Calidad para Breas de Petróleo Usadas para Manufactura de Electrodo</i>	7
<i>Tabla 3. Clasificación del Petróleo según su $^{\circ}$API</i>	10
<i>Tabla 4. Valores Prueba Mérito</i>	19
<i>Tabla 5. Parámetros de estabilidad según la relación $Po/FR_{m\acute{a}x}$</i>	20
<i>Tabla 6. Analítica Materia Prima</i>	22

<i>Tabla 7. Analítica Productos de Viscorreducción</i>	<u>33</u>
<i>Tabla 8. Analítica Productos de Destilación</i>	<u>33</u>
<i>Tabla 9. Caracterización Slurries</i>	<u>34</u>
<i>Tabla 10. Fracciones Slurries</i>	<u>36</u>
<i>Tabla 11. Balances de Masa Corridas Exploratorias</i>	<u>37</u>
<i>Tabla 12. Condiciones Operación Planta Piloto Viscorreductora</i>	<u>38</u>
<i>Tabla 13. Caracterización Fondo Viscorreducido</i>	<u>38</u>
<i>Tabla 14. Balance de Masa Corridas Experimentales Slurry Modelo IV</i>	<u>39</u>
<i>Tabla 15. Balance de Masa Corridas Experimentales Slurry Modelo IV</i>	<u>40</u>
<i>Tabla N° 16. Análisis Sara Fondos Viscorreducidos</i>	<u>44</u>
<i>Tabla N° 17. Cromatografía de Gases</i>	<u>44</u>
<i>Tabla N° 18. Determinación Parámetros Cinéticos Slurry UOP I</i>	<u>45</u>
<i>Tabla N° 19. Determinación Parámetros Cinéticos Slurry Modelo IV</i>	<u>46</u>
<i>Tabla 20. Caracterización Fondo Destilación (482°C+)</i>	<u>49</u>
<i>Tabla 21. Caracterización Corte 1 (PIE-371 °C)</i>	<u>51</u>
<i>Tabla 22. Caracterización Corte2 (371-482 °C)</i>	<u>51</u>
<i>Tabla 23. Beneficio Económico por Ahorro de Diluyente</i>	<u>52</u>

RESUMEN

TITULO

PRODUCCIÓN DE AGLUTINANTE DE ELECTRODOS PARA ALUMINIO A PARTIR DE ACEITES DECANTADOS DE LAS UNIDADES DE CRAQUEO.*

AUTORES

González Garnica, Sandro Faruc. Vivas Báez, July Carolina. **

PALABRAS CLAVES

Aglutinante, Aceites Decantados, Conversión Térmica, Destilación al vacío.

DESCRIPCION

Actualmente en los procesos de refinación del Complejo Industrial de Barrancabermeja, los **aceites decantados (AD)** se destinan a la producción de combustóleo, donde se mezclan con breas viscorreducidas y como diluyente, aceite liviano de ciclo. Una alternativa para darle un mayor valor agregado a los aceites decantados es la posibilidad de utilizarlos para la fabricación de un material que sirva como brea aglutinante en la producción de electrodos para la industria del aluminio, la cual normalmente utiliza breas de alquitrán carbón cuya oferta presenta una creciente disminución.

En este trabajo se sometieron aceites decantados provenientes de las unidades de craqueo industriales, UOP I y Modelo IV a un esquema de procesamiento combinado de conversión térmica y posterior destilación al vacío, determinando las condiciones operacionales de cada etapa para obtener un producto que cumpliera con las especificaciones de calidad establecidas para ser usado como aglutinante.

Se estableció que el proceso de conversión térmica debe hacerse a una temperatura de reacción de 479°C y tiempo de residencia 1 min. para el aceite decantado Modelo IV y para el UOP I 488°C y 1,3 min. En cuanto al proceso de destilación al vacío la temperatura a la cual se debe realizar el fraccionamiento es 482°C+. El producto obtenido al final de este proceso posee propiedades adecuadas para ser usado como aglutinante.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Crisóstomo Barajas Ferreira.

ABSTRACT

TITLE

PRODUCTION OF THE ELECTRODE BINDER FOR ALUMINIUM INDUSTRY FROM DECANTED OIL.*

AUTHORS

González Garnica, Sandro Faruc. Vivas Báez, July Carolina. **

KEYWORDS

Binder, Decanted Oil, Thermal Conversion, Vacuum Distillation.

DESCRIPTION

Nowadays in the refinement processes of Barrancabermeja's Industrial Complex, decanted oils are dedicated to the fuel oil production, where they are mixed with visbreaking tar and light cycled oil, like diluter. An alternative to give them a bigger added value is the possibility of use them for manufacture a material that is good as binder pitch for electrode production to the aluminium industry, which traditionally uses coal tar pitch whose offer presents a growing decrease.

In this work decanted oils from industrial cracking units UOP I and Model IV were used in a combined processing scheme of thermal conversion and later vacuum distillation, determining operational conditions of each stage to obtain a product that fulfilled the quality specifications established for binder pitch.

It was established that the thermal conversion process should be made at temperature of reaction of 479°C and time of residence 1 minute for the decanted oil Model IV and for the UOP I 488°C and 1,3 minutes. As for vacuum distillation process the temperature which should be carried out the fractionation is 482°C+. The product obtained at the end of this process has appropriate properties to be used as binder.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Crisóstomo Barajas Ferreira.

1. INTRODUCCIÓN.

El aluminio es producido en plantas de reducción donde es extraído de la alúmina mediante un baño electrolítico, en el que se utilizan ánodos de carbón, los cuales tradicionalmente utilizan como material aglutinante breas de alquitrán. Estas breas se obtienen como subproducto del proceso de coquización en la industria siderúrgica, la cual debido a la legislación ambiental ha tenido que modificar sus procesos de producción, lo que ha generado el cierre de muchos hornos de coquización. Esta circunstancia junto con los nuevos procesos para la producción de acero, ha traído consigo una marcada disminución de la oferta de breas de alquitrán, propiciando la búsqueda de nuevas estrategias que permitan afrontar este problema. Dentro de las estrategias planteadas se encuentran la búsqueda de nuevos proveedores a nivel mundial, el desarrollo de procesos para mejorar la producción de aglutinantes y por último; usar nuevas materias primas, como las provenientes del petróleo, para suplir el abastecimiento de breas de alquitrán. El empleo de este nuevo tipo de materias primas trae consigo una ventaja adicional, que es la reducción de las emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, las cuales están limitadas debido a que estas sustancias son consideradas cancerígenas.

Considerando este panorama, el presente trabajo de grado apunta al desarrollo de un aglutinante para electrodos producido a partir de los aceites decantados de las unidades de craqueo, los cuales, al igual que las breas de alquitrán de carbón, tienen un alto contenido de compuestos de naturaleza aromática. El esquema de procesamiento propuesto para la obtención de estos aglutinantes, consta de dos etapas principales, inicialmente se someten las materias primas a un proceso de conversión térmica y posteriormente a una destilación al vacío. La determinación de las condiciones operacionales en cada una de estas fases hace parte de los objetivos propuestos.

Hoy día los aceites decantados tienen como única aplicación la producción de combustóleo, donde se mezclan con breas viscorreducidas y como diluyente,

aceite liviano de ciclo. El principal incentivo de la producción de combustóleo es la comercialización de productos residuales de la refinería, lo que no implica un margen de utilidad significativo. Esto se debe a que para alcanzar las especificaciones requeridas para el combustóleo se necesita una gran cantidad de diluyente cuyo valor comercial es mayor al del producto final. Al utilizar estos aceites como materia prima para la fabricación de aglutinantes se reduce la producción de combustóleo por cuanto serán transformados en el producto principal de este trabajo, que es el aglutinante y se generaran como corrientes secundarias; componentes con características fisicoquímicas que permitan ser utilizadas en la producción de combustóleo reduciendo el consumo de diluyente.

Los aportes más importantes de este trabajo consisten en dar un valor agregado a un residuo de refinería ofreciendo una alternativa de manufactura de un aglutinante de buena calidad que reduzca los efectos de la creciente disminución de las materias primas convencionales utilizadas para ese propósito y brindar la oportunidad de tener un beneficio económico adicional en la elaboración de combustóleo reduciendo el consumo de diluyente.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. PRODUCCIÓN DE ALUMINIO. ^[1-2]

El aluminio primario es producido en plantas de reducción, donde el aluminio puro es extraído de la alúmina por medio del proceso Hall-Heroult. La alúmina se disuelve mediante un baño electrolítico de criolita fundida (fluoruro aluminico sódico) en un recipiente de hierro revestido de carbón o grafito conocido como "crisol" a una temperatura promedio de 950°C y bajo una intensidad de corriente muy alta, generalmente 150,000 A. Este proceso es realizado en celdas electrolíticas, donde los cátodos de carbón forman el fondo de la celda y actúan como electrodo negativo, los ánodos son mantenidos en el tope y son consumidos durante el proceso cuando reaccionan con el oxígeno proveniente del electrolito. La corriente eléctrica fluye entre el ánodo de carbono hecho del coque de petróleo y brea, y un cátodo formado por un recubrimiento de carbón grueso o grafito del crisol. El aluminio fundido es depositado en el fondo del crisol y se revuelve periódicamente, se lleva a un horno, de vez en cuando se mezcla a una aleación específica, se limpia y generalmente se funde.

2.1.1. Tecnologías de Fundición de Aluminio.

Existen principalmente dos tipos de tecnologías de fundición de aluminio: el Söderberg y el precocido. La principal diferencia entre estas dos fundiciones es el tipo de ánodo que utilizan.

La tecnología Söderberg utiliza un ánodo continuo que se pone en la celda en forma de pasta que se calcina en la misma celda, mientras la tecnología del precocido utiliza múltiples ánodos precocidos que están suspendidos en cada celda, los ánodos nuevos se cambian por los ánodos gastados o terminales que se reciclan en nuevos ánodos. La tecnología Söderberg está siendo reemplazada gradualmente por tecnología precocida ya que esta tiene grandes ventajas a nivel ambiental.

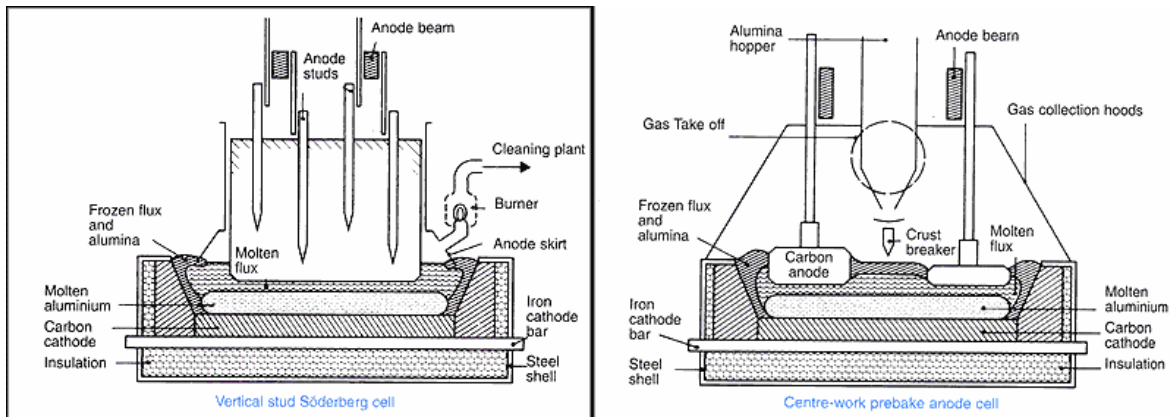


Figura N° 1. Celda Tipo Söderberg (izq), Celda de Electrodo Precocidos (der).

2.2. AGLUTINANTES. [3]

Los artículos de carbón son hechos mezclando partículas de coque de un tamaño de malla controlado con un aglutinante como brea de alquitrán de carbón o de petróleo. La mezcla es luego formada por moldeo o extrusión y es calentada en un recipiente lleno para controlar la forma. El aglutinante preserva la forma del carbón y también fluidiza las partículas de carbón, haciendo que fluyan dentro de un alineamiento ordenado durante el proceso de formación. Durante las subsecuentes etapas de cocción el aglutinante es pirolizado para formar coque de tal manera que actúe como puente entre las partículas y sirva como un material aglutinante permanente. Estos puentes de carbono dan la resistencia al artículo terminado y también proveen un camino para el flujo de energía a través de la conductividad térmica y eléctrica.

Un aglutinante usado en la manufactura de electrodos y otros artículos de carbón y grafito debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Tener un alto carbón conradson, usualmente 40 a 60 por ciento del aglutinante.
- Mostrar buenas propiedades de adhesión para aglutinar las partículas de coque.
- Tener un comportamiento de ablandamiento aceptable a la temperatura de formación y mezclado, usualmente entre 90 y 180 grados Celsius.

- Contener una pequeña cantidad de cenizas y material extraño que pueda reducir la resistencia y otras propiedades físicas.

Datos analíticos como el residuo de carbón micro, el contenido de resinas insolubles en quinolina y en tolueno, y la densidad han sido usados con éxito moderado para predecir el comportamiento de las breas como aglutinantes. Algunos autores han concluido que las características del electrodo cocido no son función de una sola propiedad, encontrando que la densidad y el punto de ablandamiento tienen el mayor efecto sobre las propiedades del electrodo. Se cree que los materiales resinosos imparten características superiores a los electrodos terminados, no obstante, hay algunas diferencias de opinión acerca de cuales resinas son más benéficas. La fracción insoluble en tolueno pero soluble en quinolina o fracción β se considera un material aglutinante muy efectivo, la fracción insoluble en quinolina o fracción α aunque es muy similar al carbón contribuye en menor proporción a las propiedades aglutinantes; por su parte, los asfaltenos o fracción γ soluble en quinolina y en tolueno pero insoluble en éter de petróleo, tiene muy poca importancia como aglutinantes. Los análisis de laboratorio parecen ser útiles para propósitos de control de calidad pero usualmente se requiere evaluar el electrodo para valorar completamente la calidad del aglutinante.

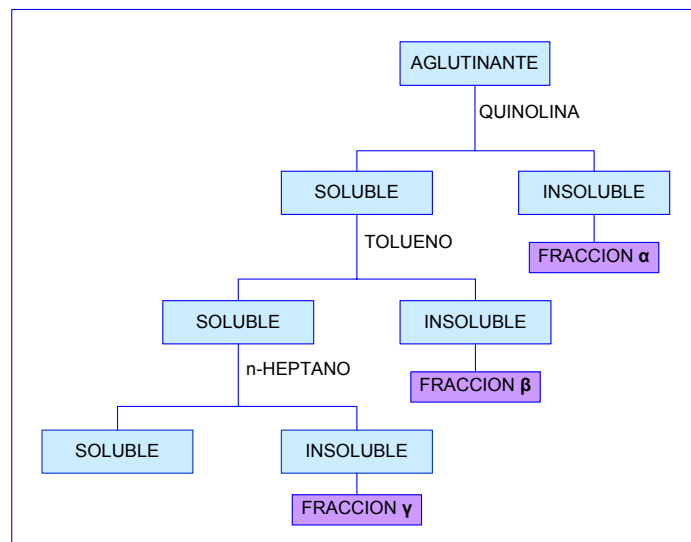


Figura N° 2. Determinación Fracciones α , β y γ

Los materiales aglutinantes juegan un papel esencial en la producción de pasta anódica, ánodos, electrodos de grafito y materiales de estructura grafitica. El material aglutinante primario, breas de alquitrán de carbón, es producido como un subproducto de la destilación destructiva de carbón bituminoso en hornos de coque durante la producción de coque metalúrgico. La segunda gran fuente de aglutinante son las breas de petróleo obtenidas del craqueo del hidrocarburo en el proceso de refinación. La manufactura de productos de carbón requiere aglutinantes con diferentes puntos de ablandamiento (Tabla1), dependiendo de los productos que se vayan a manufacturar y de las condiciones de procesamiento requeridas en la formación y cocción.

Tabla 1. Tipos de Aglutinantes por Punto de Ablandamiento

Aglutinante	Punto de Ablandamiento °C
Baja Temperatura	60-65
Temperatura Media	75-90
Alta Temperatura	90-120

Fuente: Production of Petroleum Pitches by Combined Processing Scheme, Dolmatov et Al.

Las breas de alquitrán de carbón, que normalmente son usadas como aglutinantes en la manufactura de electrodos, son altamente cancerígenas, su calidad es a menudo inconsistente y su disponibilidad se ha reducido. Por eso, ha sido necesario encontrar materias primas derivadas del petróleo para la producción de varios tipos de aglutinantes, lo cual ha llevado a investigar su utilidad como una fuente potencial de aglutinantes para los ánodos de las celdas de producción de Aluminio. Estos estudios han mostrado que las breas de petróleo de una carga apropiada pueden ser aproximadamente equivalentes en calidad a las breas de alquitrán de carbón. Sin embargo, el uso de nuevos materiales aglutinantes como la brea de petróleo crea un número de problemas prácticos que tienen que ser resueltos para garantizar la adecuada calidad de los productos de carbón. Investigaciones en los procesos para la producción de breas de petróleo para manufactura de electrodos han sido conducidas en Rusia y se han definido los principales requerimientos para que estas breas sean usadas para la fabricación de electrodos.

Tabla 2. Principales Requerimientos de Calidad para Breas de Petróleo Usadas Para Manufactura de Electroodos

VALORES	BREAS AGLUTINANTES A PARTIR DE SLURRY				
	Para Electroodos		Para Pasta Anódica y Ánodos Precocidos		
	Destilación al Vacío	Procesos Térmicos	Destilación al Vacío	Procesos Térmicos	Procesos Térmicos
Punto de Ablandamiento °C	70 - 90	80 - 90	70 - 75	80 - 90	100 - 120
Carbón Conradson %	≥ 42	≥ 47	≥ 44	≥ 43	≥ 47
Contenido % :					
Azufre	≤ 2,2	≤ 2,2	≤ 2,2	≤ 2,2	≤ 2,2
Fracción α	≥ 6-10	≥ 20	≥ 6	≥ 15	≥ 25
Fracción β	traces	-	≥ 2	≥ 3	5-8
Fracción γ	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3

Fuente: Production and Application of Petroleum Pitches, Syunyaev et Al.

2.2.1. Manufactura de Aglutinantes a partir de Breas de Alquitrán de Carbón y de Breas Petróleo^[4]

Las breas de carbón son un subproducto de la coquización del carbón para producir coque metalúrgico. El carbón es calentado a aproximadamente 1100°C en un horno para producir coque, como producto primario y como subproductos gas de coque, aceite liviano de alquitrán de carbón y breas de alquitrán. Estas breas de alquitrán tienen muchos usos pero principalmente son usadas como aglutinantes para el coque de petróleo en la producción de ánodos y electrodos de grafito.

Muchos productos de petróleo pueden ser denominados como breas, lo cual causa gran confusión, sin embargo en la mayoría de los casos, estas breas, sólo tienen en común el hecho de ser sólidos negros a temperatura ambiente. Las características individuales de estos productos varían como función del alimento y del proceso específico usado en su manufactura. El alimento puede ir desde una estructura predominantemente alifática hasta una de tipo aromática. Una etapa de reacción es usada para generar y/o concentrar las largas moléculas típicamente

observadas en las breas de petróleo. El principal objetivo de la conversión de una materia prima a brea aglutinante es controlar los cambios de la composición colectiva de la materia prima de tal manera que obtenga las propiedades físicas y químicas de la brea producida con una consideración de la subsiguiente tecnología de manufactura. Los procesos más comunes de generación de breas de petróleo para ser usadas como aglutinantes son, desasfaltado con solvente, condensación térmica oxidativa, destilación al vacío y procesos térmicos, todos estos pueden ser usados solos o combinados.

El desasfaltado con solvente se usa para separar fracciones de varios aceites pesados. Involucra la mezcla del alimento con un solvente parafínico, lo cual causa una precipitación de las moléculas con mayores pesos moleculares y aromaticidades. Las propiedades físicas y químicas de este tipo de aglutinantes están asociadas con los asfaltos usados para pavimento de vías.

Diferentes grados de aglutinante pueden ser producidos por oxidación de hidrocarburos pesados. Aunque se usa oxígeno en el proceso, los productos generalmente no contienen cantidades significativas de éste. Durante esta reacción, la presencia de oxígeno es útil para generar radicales libres que promuevan las reacciones de polimerización. Las propiedades químicas de estos productos dependerán sobre todo de la materia prima y el grado de reacción pero los aglutinantes obtenidos generalmente tienen bajo poder de coquización.

El procesamiento térmico ha sido usado tradicionalmente para producir aglutinantes de alta gravedad específica y aromaticidad. Todos los tratamientos térmicos relacionados con materias primas provenientes del petróleo involucran reacciones de dos tipos que proceden simultáneamente, estas son reacciones de descomposición, las cuales conducen a la formación de componentes de peso molecular más bajo y menor viscosidad y reacciones de síntesis que producen compuestos de mayor peso molecular, mayor viscosidad, mayor grado de aromaticidad y un contenido de carbón más alto. La relación entre los dos procesos en competencia, dependerá de la temperatura del líquido; por eso la temperatura deberá mantenerse a un nivel que maximice la formación del

producto deseado con los mejores índices de calidad pero que no permita la formación de coque en el reactor.

2.3. RUPTURA CATALÍTICA (FCC).^[5]

En este proceso la carga fresca, después de ser precalentada, entra en el elevador o “riser” donde es vaporizada y mezclada con el catalizador zeolítico proveniente del regenerador, iniciándose la reacción de ruptura catalítica, la cual básicamente se realiza mediante el contacto carga catalizador a lo largo del riser durante pocos segundos. La mayor parte de la carga es convertida en gasolina (nafta liviana o LCN y nafta pesada HCN) y en productos más livianos como el GLP y el gas seco; los productos más pesados que la gasolina son el Aceite Liviano de Ciclo, el Aceite Pesado de Ciclo y Aceite Decantado conocido comúnmente como Slurry.

Los productos de reacción, la carga que no reaccionó y el catalizador gastado son transportados hacia los ciclones del reactor, donde se separa el catalizador de los hidrocarburos. La mezcla de hidrocarburos gaseosos es enviada desde los ciclones hacia la fraccionadora principal, donde son separados por destilación. El catalizador se pasa primero por el despojador, donde por acción de una corriente de vapor se libera el hidrocarburo atrapado en los poros del catalizador. Posteriormente se reenvía al regenerador, donde en presencia de una corriente de aire los componentes del coque se oxidan a CO₂, CO, H₂O, SO_x y No_x. El catalizador regenerado es enviado nuevamente a la base del riser para un nuevo ciclo.

2.4. ACEITE DECANTADO O SLURRY.^[6]

El slurry es el producto líquido más pesado de las unidades de ruptura catalítica, utilizado principalmente como diluyente de los fondos de la viscorreductora en la

preparación del combustóleo con el fin de cumplir con algunos parámetros de estabilidad.

Las características fisicoquímicas del slurry dependen de un gran número de variables como la tecnología de FCC utilizada, el alimento, las condiciones de operación, entre otras. Sin embargo, se caracteriza principalmente por ser altamente aromático, un considerable contenido de grupos alquílicos y nafténicos, peso molecular moderado y su rango de ebullición generalmente se encuentra entre 240 y 550 °C.

2.5. TIPOS DE CRUDOS^[7].

Generalmente los hidrocarburos líquidos se clasifican en condensados y petróleos crudos, dependiendo de la gravedad específica (o los grados API) de cada uno. Esta clasificación da idea de la viscosidad o fluidez, pero no aporta información específica acerca de otras características y composición. Sin embargo, la gravedad API es utilizada en el ámbito petrolero para catalogar los crudos y establecer los correspondientes diferenciales de precios, tomando en cuenta otros factores, como contenido de azufre y/o metales, sal, corrosividad o rendimiento específico de determinado producto a partir de un crudo particular. La clasificación de los crudos por rango de grado API que se utiliza es la siguiente:

Tabla 3. Clasificación del Petróleo según su °API

Crudo	Densidad (Kg/m ³) ^{10⁶}	°API
Super Liviano	<0,83	>39
Liviano	0,83 – 0,87	30 – 39
Medio	0,87 – 0,93	20 – 30
Pesado	0,93 – 1,0	10 – 20
Extra Pesado	>1,0	0 – 10

Fuente: Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions

2.6. FRACCIONES DE LOS CRUDOS^[8]

La destilación es la primera operación a la que se somete el petróleo crudo en una refinería. Esta etapa consiste en la producción de fracciones de hidrocarburos que pueden ser comercializados directamente o con un mínimo de procesamiento. Se

basa en la separación de los componentes de una sustancia de acuerdo a sus diferentes puntos de ebullición.

2.6.1. Composición de un Crudo en Función del AEBP.

El punto de ebullición atmosférico equivalente (AEBP) de las fracciones de un crudo define sus propiedades fisicoquímicas, pues a medida que la profundidad del corte aumenta, la composición química del mismo presenta características diferentes. Los productos obtenidos por destilación del crudo no son hidrocarburos sencillos, excepto en el caso de los gases simples. Son compuestos de hidrocarburos que ebullicen en un cierto intervalo de temperatura, por orden decreciente de volatilidad y pueden ser ampliamente clasificados como gases, destilados livianos, destilados medios y residuos.

Una clasificación típica de las fracciones de un crudo según su AEBP es la siguiente:

2.6.1.1. Destilados Livianos y Medios. (AEBP < 345 °C).

En esta clasificación tenemos:

- Naftas Livianas (AEBP <150°C): constituidas principalmente por parafinas y algunas estructuras cíclicas como alquil-ciclohexanos, alquil-ciclopentanos y alquil-bencenos.
- Naftas Pesadas (AEBP 150 - 200°C): su estructura principalmente es alifática, sin embargo, contiene cantidades de mono y di- ciclo parafinas (naftenos) y llegan a tener un máximo de 20% en peso de hidrocarburos aromáticos (alquil-bencenos).
- Queroseno (AEBP 200-260°C): contiene 70-80% de saturados y 20-30% de aromáticos; dependiendo del crudo, los hidrocarburos aromáticos saturados pueden ser considerablemente más nafténicos que las fracciones de punto de ebullición más bajo.

- Gasóleos Atmosféricos (AEBP 260-345 °C): El contenido de aromáticos es más alto y puede tener pequeñas concentraciones de compuestos polares (resinas).
- Gasóleos de Vacío Livianos (AEBP 345-430 °C). Tienen pesos moleculares más altos y una mayor concentración de heteroátomos. Esto se debe al mayor contenido de aromáticos ($\approx 50\%$), los cuales tienen cantidades significativas de heterocompuestos (principalmente compuestos de S). Los saturados corresponden al 40-60% y están constituidos principalmente por parafinas y alquilnaftenos.
- Gasóleos de Vacío Pesados (AEBP 430-540 °C). Su contenido de heteroátomos y su peso molecular es más alto debido a la presencia de un mayor número de grupos nafténicos y de cadenas alquílicas largas. Presenta un gran contenido de estructuras aromáticas y polares y bajo contenido de hidrocarburos saturados.
- Gasóleos de Vacío Super Pesados (AEBP 540-700 °C). Sus constituyentes aromáticos están entre el 50 y 80 %, los compuestos polares entre el 10 y 30 % y los saturados entre 10 y 20 %; se estima que el contenido de heteroátomos (S, N y O) y metales como V en sus moléculas está entre el 50 y el 80 %.
- Residuo no Destilable (AEBP > 700 °C). Son las fracciones más complejas del crudo y consisten casi exclusivamente de heteroátomos. Contiene típicamente del 30 al 50 % del S total, 70-80 % de N y más del 90% del Ni y el V total del crudo. Los saturados y aromáticos corresponden a un pequeño porcentaje del residuo, pues entre el 40 y el 70 % son asfaltenos insolubles en pentano.

2.7. RUPTURA TÉRMICA.

2.7.1. Fundamentos.^[9]

La ruptura térmica de hidrocarburos, usualmente se define como la descomposición de moléculas largas en moléculas pequeñas, a temperaturas elevadas. Ocurriendo al mismo tiempo reacciones de condensación y polimerización. El proceso es una desintegración espontánea no selectiva de hidrocarburos, que produce moléculas de diferentes pesos moleculares y puntos de ebullición, además de esto; se presenta una redistribución de hidrógeno, lo cual significa que no solamente se producen productos más livianos, los cuales contienen más hidrógeno que el alimento, sino también productos más pesados, con menos hidrógeno que el alimento.

El hecho de que muchos hidrocarburos presentes en las fracciones del petróleo, sean combinaciones de otros tipos de compuestos de una misma familia, no cambia el esquema general de craqueo, el cual incluye diferentes estructuras en la molécula, procediendo en todas las partes de esta hasta un grado determinado independientemente de las diferencias estructurales.

El comportamiento de los no hidrocarburos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, depende de su posición en la molécula. El enlace heteroátomo-carbono es más débil que el enlace carbono-carbono y por tanto aplicando calor se podría dar una ruptura cerca de ellos. Estos heteroátomos ganan mayor estabilidad formando una molécula heterocíclica. Además, el nitrógeno tiene un enlace más fuerte con átomos de carbono que con los de azufre o nitrógeno. Del comportamiento de los metales no se conoce mucho, pero ellos promueven la formación de coque.

2.7.2. Química de los Procesos de Ruptura Térmica ^[10-11]

Para describir la química de los procesos de ruptura térmica, debemos empezar con la descripción de las fracciones a craquear. En forma simple se puede

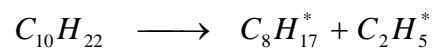
asumir que una fracción consta de dos clases de componentes: asfaltenos y maltenos.

Los asfaltenos son moléculas largas de hidrocarburos condensados principalmente con estructuras aromáticas y peso molecular por encima de 1000 uma. Éstos son insolubles en n-heptano y no son volátiles. Su parte aromática es muy difícil de craquear, pero pueden polimerizarse, formando los precursores de coque y finalmente el coque.

Los maltenos son solubles en n-heptano y pueden dividirse en parafinas, oleofinas (después del craqueo), naftenos, aromáticos y compuestos heteroatómicos.

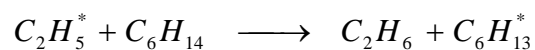
Debido a la complejidad de la mezcla, es muy difícil predecir exactamente como y que tanto alimento se craquea. Las reacciones pueden clasificarse en dos grupos:

a. Primarias: Son de descomposición de moléculas grandes a pequeñas, estas proceden por el mecanismo de radical libre. Bajo las condiciones de craqueo térmico, las moléculas deben descomponerse en radicales libres:

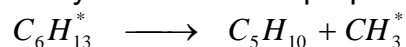


Los radicales libres tienen vida corta, son especies altamente reactivas, que no están presentes en los productos. Dependiendo del tamaño del radical y las condiciones de operación, el radical libre puede comportarse de diferentes formas como las que se enuncian a continuación:

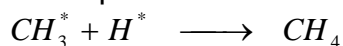
● Reacciona con otros hidrocarburos. Los radicales más pequeños (H^* , CH_3^* , $C_2H_5^*$) son más estables que los más grandes. Ellos tienden a atrapar átomos de hidrogeno de otros hidrocarburos, y por ahí formar un hidrocarburo saturado y un nuevo radical.



- Se descompone en olefinas y radicales más pequeños



- Se combina con otros radicales para terminar la reacción en cadena



b. Secundarias: Son reacciones de polimerización y condensación principalmente y otras reacciones como ciclización, alquilación, e isomerización ocurren hasta cierto alcance.

Basados en las relaciones termodinámicas, las siguientes son las reacciones más probables para estos compuestos:

- *Parafinas.* Son hidrocarburos lineales grandes sin dobles enlaces o estructuras cíclicas, En general la temperatura produce la ruptura del enlace C-C. Es la reacción primaria. Se forma una olefina y una parafina de peso molecular igual o menor que el de la parafina original, y un poco de carbono o hidrógeno. Durante las reacciones primarias tiene lugar la ruptura de la molécula, prácticamente con independencia de la posición. La formación de coque se atribuye a las reacciones secundarias en que intervienen las olefinas formadas por las reacciones primarias.
- *Olefinas.* Son hidrocarburos que contienen dos o más dobles enlaces, la estabilidad de éstas es menor que la de las parafinas por lo tanto su reactividad es mayor. El resultado del mecanismo de cracking es la formación de diolefinas, a altas presiones se lleva a cabo la reacción de polimerización, la cual es una reacción secundaria que da como resultado la formación de compuestos cíclicos y si estos son sujetos a deshidrogenación se forman aromáticos.
- *Nafténicos.* Son hidrocarburos cíclicos. Su estabilidad térmica es intermedia entre las parafinas y los aromáticos. Los más comunes son los de 5 o 6 átomos de carbono alquilados con átomos de carbono, cadenas más o menos

largas que se rompen durante el cracking, dando olefinas largas, y una agrupación corta como metilo o etilo, unido al anillo nafténico. Este anillo puede romperse por la influencia de temperaturas más altas, dando olefinas y diolefinas. Igualmente pueden condensarse por deshidrogenación, algunos de los núcleos aromáticos formados, las reacciones de isomerización son poco frecuentes.

- **Aromáticos.** Son estructuras cíclicas con enlaces dobles alternados. Los aromáticos simples son estables a temperaturas bajas, pero hacia los 500°C se presentan las reacciones de deshidrogenación, seguidas de condensación intermolecular que conducen a núcleos cada vez más complejos hasta llegar al coque y el carbón. Las cadenas alquiladas en los núcleos aromáticos se comportan como parafinas.
- **Heteroátomos.** Son compuestos que contienen S, O, N, propios de los crudos, los cuales les confieren diferentes propiedades. Se encuentran presentes en los productos craqueados.

2.7.3 Cinética de las Reacciones de Ruptura Térmica ^[9-10]

A pesar de la compleja estructura de las fracciones residuales y el gran número de reacciones químicas posibles, la conversión de residuos en productos de menor punto de ebullición que el del alimento se puede simular razonablemente con un modelo simple de una reacción de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k * (1 - x) \quad (1)$$

x = Fracción en Peso del alimento convertido
t = Tiempo (s)
k = constante de la velocidad de reacción (s⁻¹)

La dependencia de la constante de la velocidad de reacción con la temperatura puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 * \exp(-Ea/R * T) \quad (2)$$

k = Constante de la velocidad de reacción (s^{-1})

k_0 = Factor de frecuencia (s^{-1})

E_a = Energía de Activación (J/mol)

R = Constante de la Ley de los Gases (8,314 J/mol.K)

T = Temperatura (K)

El tiempo y la temperatura son variables extensivas e inversamente proporcionales, ya que si se incrementa la temperatura, el cracking se realiza en forma más rápida lo cual genera un tiempo de residencia más corto. Sin embargo, la temperatura podría tener un pequeño efecto en la selectividad y la calidad de los productos.

La producción de destilados ligeros craqueados se incrementa con el tiempo de residencia, alcanzando un máximo y luego disminuye gradualmente a expensas de la formación de coque y gas. Para productos individuales las velocidades de formación son más rápidas, el tiempo para alcanzar la máxima producción es más corto y la velocidad decrece a medida que el rango de ebullición asciende. La relación entre la velocidad de craqueo y el rango de ebullición de los productos del petróleo se explica por la inestabilidad térmica de las largas cadenas parafínicas laterales y las parafinas de alto peso molecular, las cuales son más estables. En el mismo rango de ebullición, la velocidad de cracking depende sobre todo de la naturaleza química del alimento. Los alimentos aromáticos son más resistentes al craqueo y su velocidad de ruptura es más baja en comparación con alimentos parafínicos. Por tanto la velocidad de craqueo está muy conectada con el porcentaje y el peso molecular de parafina y cadenas parafínicas laterales en el alimento.

2.7.3.1 Tiempo de Residencia

El tiempo de residencia es una variable muy importante en los procesos de conversión térmica, debido a que permite determinar la severidad del proceso. Con el incremento del tiempo de reacción se aumentan los destilados, gases y coque, y disminuye la producción de fondos. Este tiempo depende de la geometría

del reactor, de los flujos volumétricos de los hidrocarburos en fase líquida y gaseosa y de la rata de vapor de agua adicionado al sistema de reacción^[11].

2.7.3.2 Límites de Severidad de la Conversión Térmica

La combinación de los factores temperatura de operación y tiempo de residencia definen la severidad del tratamiento, que es un término referente al grado de conversión obtenido en la descomposición térmica de la carga^[7].

La severidad máxima se define como la temperatura y tiempo de residencia a la cual se obtiene la máxima producción de gasolina y un residuo estable, que al ser diluido, se pueda emplear en la preparación de combustóleo. Se determina por medio de pruebas a nivel piloto en las cuales se estudian dos casos.

- *Severidad máxima permisible por tiempo de residencia:* Estas pruebas se realizan a temperatura de reacción constante y variaciones en el tiempo de residencia de cada carga con intervalos de tiempo previamente establecidos.
- *Severidad máxima permisible por temperatura de reacción:* Estas pruebas son desarrolladas fijando el tiempo de residencia y variando la temperatura de reacción en cada corrida.

2.7.3.3 Estabilidad del Fondo

La estabilidad de un fondo, se define como la tendencia a precipitar los asfaltenos presentes en él. Debido a que los componentes de la carga no se encuentran disueltos, sino formando una estructura micelar, donde los asfaltenos están suspendidos en el aceite pesado en forma coloidal. Cuando la conversión obtenida durante el proceso térmico sobrepasa cierto límite, se dificulta mantener los asfaltenos y otros materiales más pesados en ésta dispersión, y se produce la precipitación de estos compuestos, obteniéndose un fondo inestable^[12]. Se deben realizar pruebas que permitan determinar éste parámetro, para obtener las

condiciones óptimas de operación que garanticen la máxima conversión y al mismo tiempo la estabilidad del fondo.

En términos de estabilidad, los asfaltenos requieren una aromaticidad mínima para permanecer disueltos en el material; por otra parte, los maltenos deben tener el poder de peptización mínimo requerido¹ por los asfaltenos para mantenerlos en solución. La estabilidad se define como la resistencia que presenta el producto a la floculación de asfaltenos y se traduce en ensuciamiento de superficies y líneas. Existen diferentes métodos para la determinación de la estabilidad:

2.7.3.3.1. Prueba Mérito (IFP375 / ISO10307): Es un test que consiste en una cromatografía de papel, utilizada para controlar la severidad a nivel operacional y con la cual se determina la estabilidad del fondo, por medio de la cantidad de oxileno (%Vol. Xileno máx.) necesaria para solubilizar los asfaltenos presentes en él.

Este parámetro se calcula por medio de la siguiente expresión^[9]:

$$MERITO = \frac{\%Vol.Xileno \text{ máx.}}{10} \quad (3)$$

Los límites de aceptación se encuentran para valores menores de 7, como se observa en la tabla 4:

Tabla 4. Valores Prueba Mérito

Estabilidad del fondo	Prueba Mérito
Estable	6-7
Al borde de la inestabilidad	8
Inestable	>8

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

2.7.3.3.2 P-Value (Método SMS1600): Es una medida del estado de peptización de los asfaltenos presentes en una muestra y se calcula por la relación:

$$EI \quad P = 1 + X \quad (4)$$

X = mililitros de cetano (hexadecano) usados por gramo de muestra, antes de que ésta se vuelva inestable, debido a la floculación de los asfaltenos.

¹ Capacidad mínima de solvencia $P_{O(g)}$

parámetro P-value se define como la relación entre P_o y $F_{r\max}$, los cuales determinan la aromaticidad disponible o poder de peptización de los maltenos y la aromaticidad requerida para mantener los asfaltenos en solución respectivamente. La estabilidad de un fondo está dada por la relación de P_o y $F_{r\max}$ así:

Tabla 5. Parámetros de estabilidad según la relación $P_o/F_{r\max}$

Estabilidad	$P_o/F_{r\max}$
Estable	>1
Inestable	<1
Pratio	=1

Fuente: SHELL. Thermal Cracking Processes Course.

2.7.3.3.3 Poder de peptización $P_o(g)$. Es el poder de peptización o la aromaticidad disponible en los maltenos, se aplica a cortes con contenido de asfaltenos menor al 1%; en las fracciones craqueadas térmicamente existe una relación inversamente proporcional entre el $P_o(g)$ y el CCAI (Calculated carbon aromaticity index)

$$P_{o(g)} = 0,3787CCAI - 272,6 \quad (5)$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describirá brevemente cada una de las etapas llevadas a cabo para la ejecución de este trabajo, las cuales se muestran en la figura 2. Considerando; la identificación de las cargas y su potencial como materia prima en un proceso térmico que genere un aglutinante para electrodos, la técnica de procesamiento a nivel piloto, la evaluación de las corrientes obtenidas y los criterios de calidad establecidos para este producto.

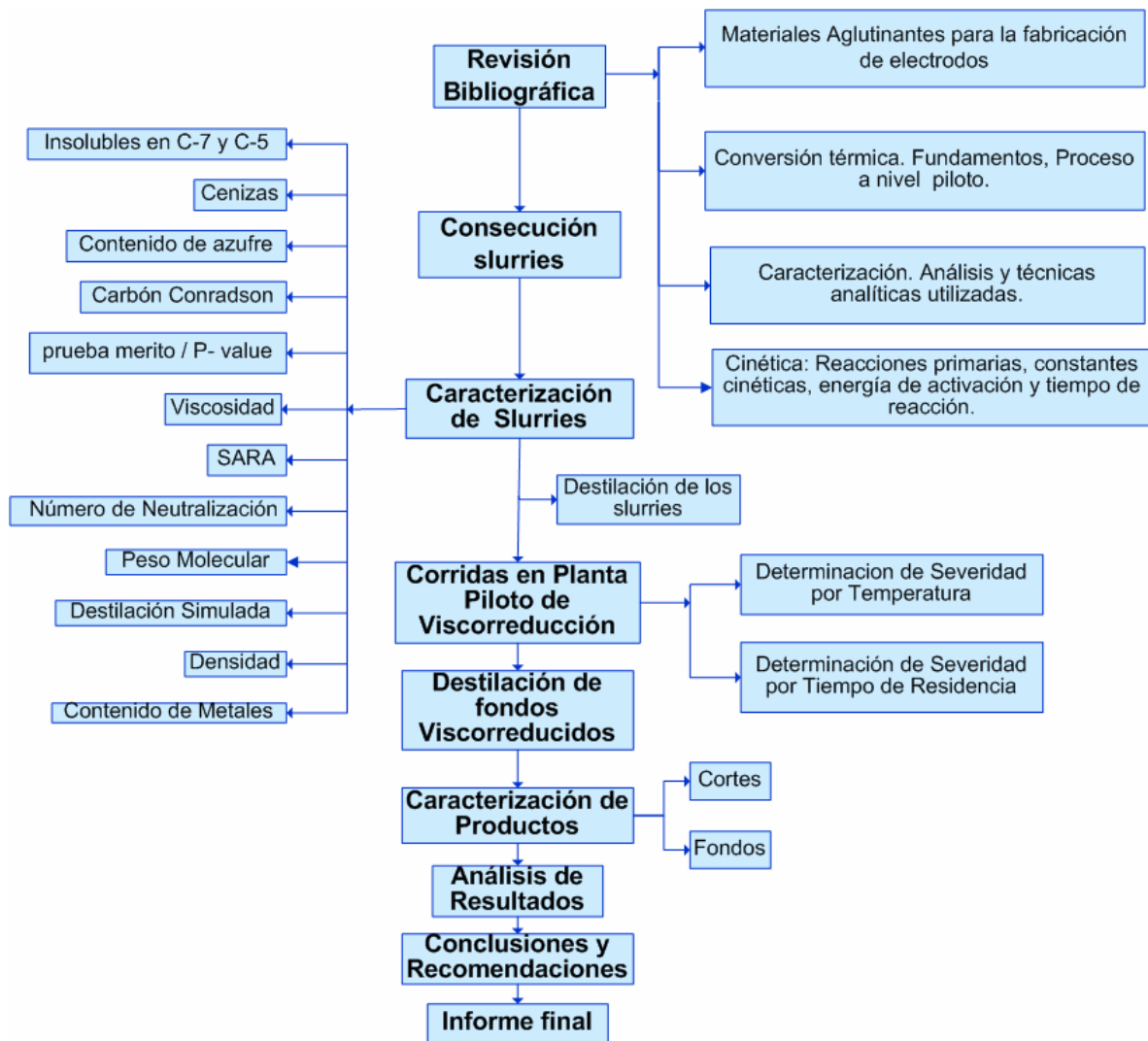


Figura N° 3 Metodología Experimental

3.1 CARGAS. Las cargas utilizadas en este estudio son: slurry UOP I, slurry UOP II y slurry Modelo IV.

3.1.1 Caracterización de las Cargas. Con el fin de determinar algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes se realizaron las pruebas que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6. Analítica Materia Prima

ANÁLISIS	NORMA
AZUFRE	ASTM D-1552
CENIZAS	ASTM D-482
DENSIDAD A 15 °C	ASTM D-4052
NUMERO DE ACIDO	ASTM D-664
CARBON CONRADSON (CCR)	ASTM D-4530
INSOLUBLES EN N-PENTANO	ASTM D-4055
PESO MOLECULAR	ICP
VISCOSIDAD	ASTM D-445
DETERMINACION METALES (Na,V,Ni)	ASTM D-5863
DESTILACIÓN SIMULADA	ASTM D-5307
ANALISIS SARA	ASTM D-2549

3.1.1.1 Residuo de Carbón Micro [Carbón Conradson “CCR”] (ASTM D4530-4503). Se refiere a la tendencia para generar coque en condiciones específicas de operación. Éste análisis consiste en una destilación destructiva, realizada con el propósito de determinar el porcentaje másico de material carbonoso no volátil. El CCR es una propiedad que se puede correlacionar con la viscosidad, contenido de asfaltenos, azufre entre otros.

3.1.1.2 Densidad y Gravedad Específica (ASTM D-4052). Son propiedades que permiten la caracterización preliminar de la fracciones del petróleo. La gravedad específica es la relación de la densidad del combustible con respecto a la densidad del agua destilada a 4°C. La densidad y la gravedad API (°API) se relacionan por la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{\rho} - 131,5 \quad (6)$$

3.1.1.3 Contenido de Azufre Elemental (ASTM D-4294 D-4202). En los procesos de craqueo térmico y catalítico el azufre presente en los hidrocarburos parafínicos y nafténicos se rompe para producir H₂S y el azufre de tipo aromático presente en las cargas no craquea y se deposita en los diferentes productos.

3.1.1.4 Viscosidad (ASTM D-445, ASTM D-4402). Tiene gran importancia en el comportamiento del combustible en cuanto a su bombeo y pulverización para su combustión. La viscosidad varía de manera notable con la temperatura, las variaciones de presión por el contrario no presentan influencia significativa sobre esta propiedad.

3.1.1.5 Destilación Simulada, GCD (ASTM D-5307, D-5480). La destilación simulada por cromatografía de gases es aplicada en la industria petroquímica para obtener la distribución de puntos de ebullición real (TBP) de crudos y fracciones del petróleo. Los resultados de este análisis permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje de destilado en función de la temperatura.

3.1.1.6 Contenido de Metales (ASTM D-5863). Método usado para la determinación del porcentaje másico de metales pesados como el hierro, vanadio, níquel y cobre en la muestra, los cuales son responsables del envenenamiento de catalizadores, precursores de coque y promotores de la corrosión en equipos y líneas.

3.1.1.7 Insolubles en n-C5 (ASTM D-4055) o n-C7 (ASTM D-3279). Estos métodos determinan el porcentaje en peso de asfaltenos insolubles en n-heptano o n-pentano. Los asfaltenos tiene relación directa con el contenido de residuo de carbón, esto permite emplear este valor como un indicativo de la tendencia de coquización de la muestra.

3.1.1.8 Cromatografía de Columna SARA (ASTM D-2549). La separación de compuestos individuales de una mezcla compleja puede realizarse por medio de la cromatografía obteniendo cuatro fracciones distintas: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Este análisis permite conocer la distribución por tipo de hidrocarburo, entender mejor las propiedades fisicoquímicas y reológicas del producto.

3.1.1.9 Número Ácido (ASTM D-664). Mide la cantidad de ácidos carbónicos libres que hay en un crudo. Se expresa como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio, necesarios para neutralizar un gramo de la muestra.

3.2 CORRIDAS EN PLANTA PILOTO VISCORREDUCTORA.

3.2.1 Planta Piloto de Viscorreducción.

El propósito general de la planta piloto de viscorreducción, coquización y pirólisis es simular los procesos de craqueo térmico que se presentan en las plantas viscorreductoras industriales siendo una herramienta clave en el desarrollo de proyectos de investigación y seguimiento operacional.

El diagrama de proceso de la viscorreductora se puede dividir en cuatro secciones y un sistema de vapor.

3.2.1.1 Sección de Carga y Preparación de Muestra. Generalmente la carga consiste en fondos de vacío o fondos del proceso de extracción DEMEX, los cuales son depositados en el embudo de carga donde se funden para luego ser enviados al tambor de carga el cual se ha calentado previamente por medio de resistencias eléctricas.

La carga fluida se recircula y homogeniza en la batería de carga (embudo y tambor de carga) con ayuda de una bomba de desplazamiento positivo que también posee un calentamiento con vapor en su cabezal de succión y descarga.

Adicionalmente, se cuenta con un equipo dosificador de aditivos utilizado eventualmente.

3.2.1.2 Sección de Reacción. En esta sección ocurre la reacción de craqueo a alta temperatura, para ello se cuenta con un reactor tubular de una pulgada de diámetro interno, calentado dentro de un horno eléctrico, con cuatro zonas de resistencias, para fijar la temperatura de reacción. La carga es alimentada al reactor por el fondo y los productos de reacción son evacuados por el tope hacia la sección de separación. El recorrido de la carga en el reactor y la velocidad de flujo proporcionada por la bomba permite trabajar diferentes tiempos de residencia en el reactor. Además posee lazos de control de presión y temperatura para regular las condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción.

3.2.1.3 Sección de Separación de Productos. La sección de separación tiene como finalidad establecer las condiciones óptimas de temperatura para la separación de los productos de la reacción de craqueo térmico, medición y recolección de muestras. Los productos obtenidos de la reacción pasan a través del separador flash el cual posee internamente un sistema de vapor sobrecalentado para su operación, de este separador se obtiene una corriente liviana que sale por el tope y una corriente pesada que se acumula dentro del separador para luego ser recogida en el recipiente de fondos viscorreducidos. La corriente liviana pasa a un condensador, el cual está provisto de un sistema de enfriamiento con alcohol y un enfriador tipo chiller. El producto condensado (naftas) es recolectado en su totalidad en el recipiente de naftas, los gases producidos son cuantificados por medio de un medidor de gases tipo RITTER para luego ser enviados al tanque de neutralización con soda.

3.2.1.4 Circuito de Calentamiento con Vapor. La planta posee tres líneas de vapor que se toman de la línea general de ½" (120 psi y 125°C). Dos de estas tres líneas son de vapor directo para calentar; una calienta la electro válvula del fondo del separador y la línea de gases y naftas al condensador, posteriormente

sale al drenaje; la otra línea se usa para el calentamiento de la línea de salida del tambor de carga hasta la entrada de la bomba. La tercera línea pasa por el horno recalentador de vapor y entra al sistema de intercambio del separador de fondos su calor residual es utilizado para calentar el cabezal de la bomba y toda la línea de descarga de ésta.

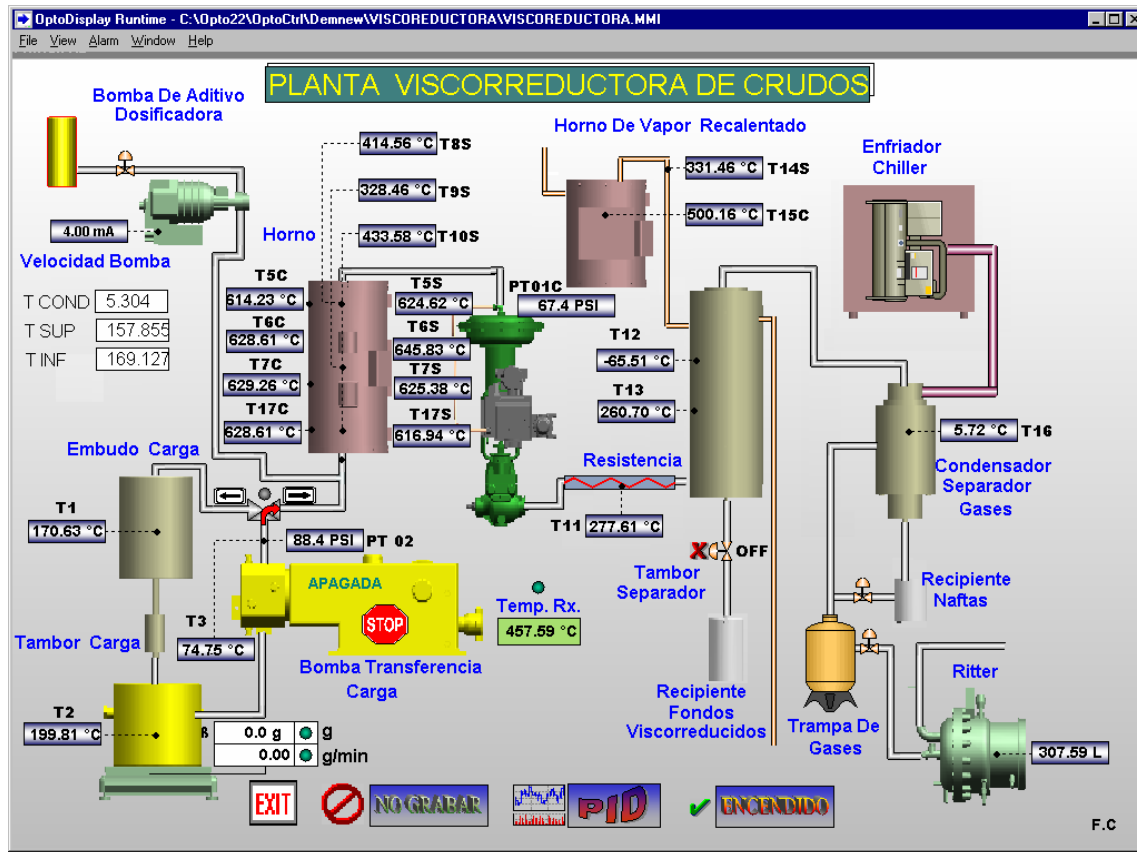


Figura N° 4. Planta Piloto Viscorredutora.

3.2.2 Calibración de la Bomba. Con el fin de estandarizar la operación, es necesario calibrar la bomba de alimentación con cada una de las cargas a trabajar, ya que mediante la manipulación del flujo se regula el tiempo de residencia.

La calibración consiste en registrar el flujo másico proporcionado por la bomba para varios desplazamientos del pistón. Con estos datos se construye una gráfica

de Flujo Vs. Desplazamiento, que represente el comportamiento de la bomba con un fluido determinado. Se deben hacer mínimo cuatro mediciones y se recomienda tomar dos datos para un mismo desplazamiento.

3.2.3 Descripción de la Operación.

En esta sección se dan a conocer los pasos operativos a seguir para la realización de una corrida en la unidad de viscorreducción.

- Alinear el circuito de tubería que permiten el paso de gases hacia el medidor RITTER y su posterior salida al tanque de neutralización.
- Accionar el enfriador, cerciorándose que su temperatura de trabajo sea 5°C.
- Asegurar el suministro de vapor a la carcasa de la bomba, al separador flash, y a todas las líneas de proceso para permitir que la carga fluya fácilmente y evitar taponamientos por enfriamiento.
- Encender la planta y establecer las condiciones de temperatura de operación del horno, batería de carga y separador.
- Homogenizar la carga recirculándola entre el tambor y el embudo.
- Purgar y cebar la bomba de alimentación.
- Una vez la carga esté homogenizada en el tambor se enciende la balanza ubicándola en cero.
- Cuando se hayan alcanzado las temperaturas de operación establecidas, se abre el paso de la carga hacia el reactor y se enciende la bomba con un recorrido del 100% durante un minuto, después del cual se lleva la bomba al desplazamiento calculado, y se fija la presión de operación para la corrida específica.

- Los productos de la reacción deben estar alineados al separador flash en donde se fraccionan las naftas y gases del fondo viscorreducido, las cuales van al condensador para retirar los gases que son cuantificados y pasan al tanque de neutralización.
- La nafta retenida en el condensador pasa a un recipiente para ser recolectada. Los productos pesados del separador son retirados en un recipiente de fondos viscorreducidos.
- Para el seguimiento operacional de las pruebas se hace una toma de datos cada cinco minutos, en la cual se registran temperaturas de reacción y de separación, presión del reactor, volumen de gases y flujo másico.
- Al terminar la corrida se ubica el recorrido de la bomba en 0%, se apaga la unidad y se establece la presión manométrica en 0 psi.
- Descargar los fondos viscorreducidos.
- Bajar la temperatura de cada una de las zonas del horno a temperatura ambiente.
- Pesar los recipientes de naftas y fondos viscorreducidos.
- Dejar enfriar el reactor y pesarlo.

3.2.4 Balance de Materia. Para realizar el balance de materia de una corrida es necesario conocer:

- *Peso neto de la carga procesada.*
- *Peso del producto líquido.* El cual está constituido por la fase pesada, fondos viscorreducidos, y fase liviana, naftas, este peso es obtenido pesando antes y después de cada corrida los tambores en que se recibe cada uno de estos productos. Con ayuda de una destilación simulada se realiza el balance por componentes.

- *Peso del gas.* El volumen de gases producidos se obtiene de la lectura del medidor Ritter y mediante su composición química determinada por cromatografía de gases se calcula su densidad.
- *Peso de coque.* Se calcula por la diferencia de peso del reactor antes y después de una corrida.

El rendimiento del proceso con respecto a cada fracción se calcula de la siguiente manera:

$$\% \text{Rendimiento}_i = \frac{\text{Peso fracción}_i}{\text{Peso carga}} * 100 \quad (7)$$

y la conversión del proceso así:

$$\text{Conversión} = \frac{\left(\sum \text{gases, nafta} \right)}{\text{Alimento}} * 100 \quad (8)$$

3.2.5 Presión. Mediante un estudio previo realizado en la unidad de viscorreducción piloto, se estableció la condición de presión que permite obtener una buena reproducibilidad de la operación de las unidades viscorreductoras industriales. Esta presión se fijo en 50 psi.

3.2.6 Corridas Exploratorias. Debido a que en las refinerías Colombianas el slurry únicamente se ha utilizado como componente en la mezcla para obtener combustóleo, no se tiene información sobre su comportamiento en el proceso de conversión térmica más allá de su simple uso como aditivo en este proceso, por tanto, es necesario realizar unas corridas preliminares a partir de las cuales se pueda determinar la reactividad de esta sustancia frente a este proceso.

Se realizaron tres corridas usando como alimento 2000 g de slurry modelo IV, los parámetros iniciales de tiempo y temperatura fueron 1 minuto y 480°C ya que éstas son las condiciones a las que usualmente opera una planta viscorreductora industrial.

3.2.7 Corridas para Determinar la Severidad Máxima Permisible por Temperatura de Reacción

Con las condiciones de operación previamente definidas se determina la severidad máxima por temperatura de reacción. Se hicieron tres corridas para cada una de las cargas a evaluar, fijando el tiempo de residencia y explorando temperaturas de reacción entre los 494 y 508°C. La temperatura apropiada se estableció teniendo en cuenta el grado de conversión junto con la formación de coque sin considerar la estabilidad del fondo ya que para el propósito de esta investigación no es un factor determinante, como criterio de selección.

3.2.8 Corridas para Determinar la Severidad Máxima Permisible por Tiempo de Residencia

Para determinar la máxima severidad permisible por tiempo de residencia. Se planearon tres corridas con cada carga, manteniendo la temperatura constante y variando los tiempos de reacción en el intervalo de 1,0 a 1,6 minutos, sin embargo por limitaciones de la planta, no fue posible reproducir las condiciones de temperatura de reacción para las tres corridas. El tiempo de residencia se determinará teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las corridas para determinar la severidad máxima por temperatura de reacción.

3.3 DESTILACIÓN AL VACÍO

Los fondos obtenidos en el proceso de viscorreducción fueron sometidos a un proceso de destilación al vacío, con el fin de concentrar las fracciones pesadas, obteniendo los componentes correspondientes a los siguientes intervalos de temperatura PIE-371°C, 371-482°C y 482°C⁺, la selección de los cortes se hizo con el fin de identificar las propiedades de las corrientes livianas secundarias que se generan en este proceso y de esta manera establecer su aplicación potencial en alguno de los procesos de refinación. El corte 482°C⁺ se determinó con base en la literatura, donde se reporta este valor como el inicio del intervalo de temperatura en el que están presentes los componentes que constituyen el aglutinante; por tanto, se le realizaron las pruebas correspondientes para

establecer su capacidad como aglutinante para electrodos.

3.3.1 Descripción Unidad de Destilación a Alto Vacío “DESTIVAC”.

El equipo está diseñado para caracterizar mediante cortes de temperatura o volumen constante las fracciones de mezclas de hidrocarburos pesados con punto inicial de ebullición por encima de 150 °C. La producción de fracciones de destilado de calidad estandarizada se realiza a presión de vacío de acuerdo a la norma ASTM D5236.

La unidad está conformada por las siguientes zonas:

3.3.1.1 Zona de Ebullición.

En esta zona se realiza la alimentación a la unidad y el calentamiento de la carga. Consta de una manta de calentamiento inferior y una superior, un rehervidor, agitador magnético, flauta de enfriador con aire, sensores de temperatura de carga y de la sección de calentamiento.

3.3.1.2 Zona de Reflujo.

El cabezal de destilación determina el flujo de vapores condensados, clave para la separación adecuada de las fracciones generadas a diversos cortes de temperatura. La cabeza de destilación posee los siguientes accesorios: trampa de vapor del sensor de vacío, sensor de vacío y sensor de temperatura de vapor.

3.3.1.3 Zona de Condensación y Vacío.

Esta zona consta de un condensador con agua para retener vapores que puedan ser arrastrados en la línea de succión. Esta línea de succión va a una trampa de condensados y posteriormente a la bomba que genera la succión requerida.

3.3.1.4 Zona de Recolección de Productos.

Este sistema permite medir el volumen de condensados generados, la velocidad

de flujo y realizar su respectiva distribución en las probetas de muestra. Existen dos procedimientos de toma de muestras: uno por cortes de temperatura y otro por volumen generado. En el primero se establecen al principio de corrida las temperaturas a las que se requiere determinar los porcentajes de volumen de cada fracción; en el segundo se determina la temperatura inicial y final de ebullición de cada fracción según el volumen estipulado. La unidad cuenta con dos válvulas internas conmutadas para el drenaje de cada fracción generada. La medición de volumen y flujo se realiza por medio de un sensor de nivel. El drenaje se realiza por medio de un distribuidor que se localiza en forma secuencial en cada una de las probetas de muestreo.

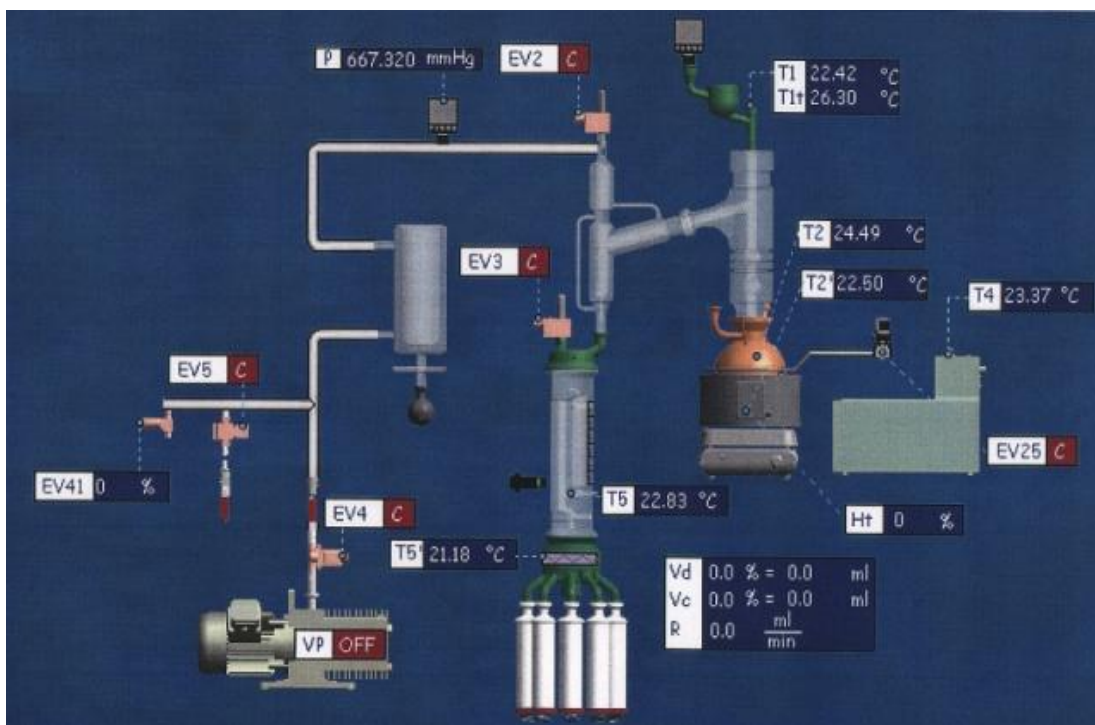


Figura N° 5. Unidad de Destilación al Vacío

3.4 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

3.4.1 Caracterización de Productos de Viscorreducción.

En este proceso se obtienen tres tipos de productos; gases, nafta y fondo viscorreducido, a cada componente se le hacen los análisis que se listan en la tabla 7.

Tabla 7. Analítica Productos de Viscorreducción

	PRUEBA	NORMA
Fondo Viscorred	Destilación Simulada	ASTM D-5307
	Densidad	ASTM D-4052
	Carbón Conradson	ASTM D-4530
	Análisis SARA	ASTM D-2549
Gases	Cromatografía	
Naftas	Destilación Simulada	ASTM D-5307

3.4.2 Caracterización de Productos de Destilación

En esta etapa se realizó una caracterización de los productos resultantes del proceso, sometiéndolos a las pruebas mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 8. Analítica Productos de Destilación

	PRUEBA	NORMA
CORTE PIE-371°C	Destilación Simulada	ASTM D-5307
	Viscosidad	ASTM D-445
	Densidad	ASTM D-4052
	SARA	ASTM D-2549
	Azufre	ASTM D-1552
	P-value	SMS1600
	PO(G)	
CORTE 371-482°C	Destilación Simulada	ASTM D-5307
	Azufre	ASTM D-1552
	SARA	ASTM D-2549
	Viscosidad	ASTM D-445
	Densidad	ASTM D-4052
	Carbón Conradson	ASTM D-4530
	Insolubles Pentano	ASTM D-4055
	Insolubles Heptano	ASTM D-3279
	Metales (Ni, V)	ASTM D-5863
FONDO 482°C+	Carbón Conradson	ASTM D-4530
	Punto de Ablandamiento	ASTM D-36
	Densidad	ASTM D-4052
	Azufre	ASTM D-1552
	Insolubles Quinolina	ASTM D-2318
	Insolubles Tolueno	ASTM D-4312

4. RESULTADOS OBTENIDOS

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos siguiendo cada una de las etapas de la metodología experimental, planteada previamente.

4.1 Propiedades Físico-Químicas de las Cargas.

Tabla 9. Caracterización Slurries

CARACTERIZACION SLURRIES				
ANALISIS	Unidad	Modelo IV	UOP I	UOP II
AZUFRE	% Peso	1,4	1,1	1,6
CENIZAS	ppm	670	1150	690
DENSIDAD A 15 °C	g/ml	1,0922	1,0309	1,0800
GRAVEDAD API	°API	-2,5	5,7	-1
NUMERO DE ACIDO	mg KOH/g	<0,05	0,033	0,17
CARBON CONRADSON (CCR)	% Peso	3,99	5,91	6,95
INSOLUBLES EN N-PENTANO	% Peso	0,25	0,93	0,013
PESO MOLECULAR	g/mol	227	273	244
VISCOSIDAD 50°C	cP	73	120	164
VISCOSIDAD 100°C	cP	9	13	12
V50		28	29,8	29,1
SODIO	ppm	4,8	5,4	13,86
VANADIO	ppm	1,11	1,71	3,94
NIQUEL	ppm	0,55	1,28	2,64
SATURADOS	% Peso	8,4	24,3	13,8
AROMATICOS	% Peso	80,9	61,1	70,7
RESINAS	% Peso	8,7	12,6	13,4
ASFALTENOS	% Peso	0,5	1	1,5
MONO-AROMÁTICOS	% Peso	7,0	5,76	5,6
DI-AROMÁTICOS	% Peso	9,5	6,92	8,4
TRI-AROMÁTICOS	% Peso	34,3	18,57	28,6
TETRA-AROMÁTICOS +	% Peso	20,7	17,98	20,4

De los resultados de los análisis cabe resaltar los siguientes aspectos:

● Las tres cargas caracterizadas son altamente aromáticas predominando las estructuras de tres o más anillos, lo cual según los conceptos clásicos de su influencia sobre la formación del aglutinante, producirá un material con alto punto de ablandamiento debido a la condensación de aromáticos.

● El contenido de hidrocarburos saturados en las tres cargas es mucho menor que el contenido de aromáticos, lo cual concuerda con la baja gravedad API que presentan. Siendo la menor de todas la del slurry modelo IV cuyo contenido de hidrocarburos aromáticos es el más alto, siendo 9.6 veces el contenido de saturados. El alto porcentaje de aromáticos, permite suponer que durante el procesamiento del slurry por conversión térmica, proporcionará altos rendimientos de fracciones tanto livianas como pesadas y una menor conversión hacia destilados medios y gasóleos.

● Según los requerimientos de calidad establecidos para los aglutinantes de electrodos el contenido de azufre debe ser menor a 2.2%, valor con el que se comparó el contenido de azufre de las cargas, el cual es menor. Por consiguiente se espera que el fondo obtenido en el proceso de conversión térmica también sea menor, ya que el azufre no interviene en las reacciones de conversión térmica.

● La presencia de contaminantes como Níquel, Vanadio y Sodio promueve la formación de coque, sin embargo su contenido en las materias primas es muy bajo para tener incidencia en el proceso de conversión térmica.

● Al comparar el contenido de sodio del slurry modelo IV y el UOP I con el valor promedio de este metal en el DMO, que es parte de la carga a FCC, cuyo valor es de 7.3 ppm se puede afirmar que alrededor de un 70% de sodio se va con el slurry y probablemente el restante se queda en el catalizador desactivándolo.

Tabla 10. Fracciones Slurries

	Rango Ebullición (°C)	Modelo IV (%m)	UOP I (%m)	UOP II (%m)
Diesel Liviano	249 - 315	5	4	4
Diesel Pesado	315 - 371	34	13	27
Gasóleo Liviano	371 - 427	38	36	33
Gasóleo Medio	427 - 482	17	26	19
Fondo	482+	6	21	17

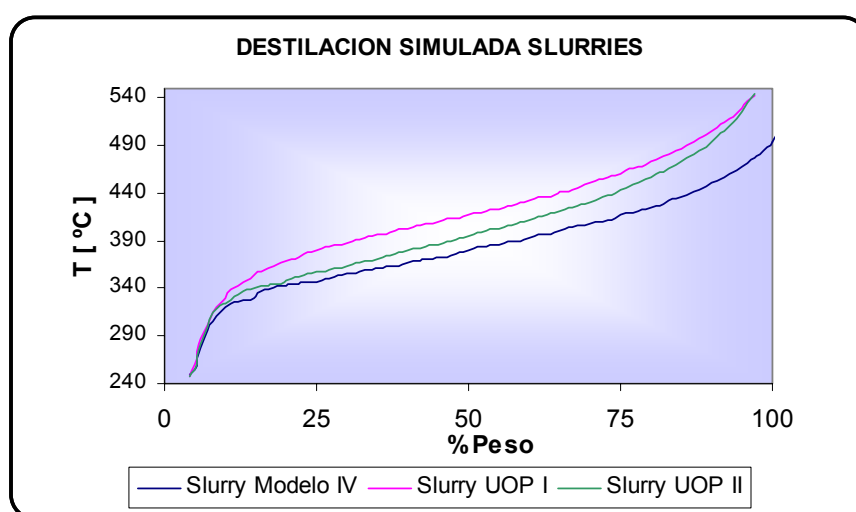


Figura N° 6. Destilación Simulada Slurries

A través de la destilación simulada se puede apreciar que el rango de ebullición de las cargas está por encima de los cortes de nafta y kerosene. En cuanto al contenido de Diesel liviano se puede decir que los tres slurries presentan un contenido similar, no obstante, presentan amplias diferencias en el contenido de Diesel Pesado siendo el de mayor contenido el slurry modelo IV cuyo valor es superior en un 57,5% que el UOP I y 22,5% que el slurry UOP II. Si se considera el gasóleo pesado se observa que el slurry UOP I es el de mayor contenido con un 26% seguido del UOP II y el Modelo IV con un 19% y 18% respectivamente. Por último se tiene la fracción 482°C +, esta fracción esta presente en mayor cantidad en el slurry UOPI (12 %) mientras que el slurry modelo IV solo cuenta con un 3 % y el slurry UOP II un 9%, el slurry UOP I tiene un rango de ebullición más alto

debido a que su peso molecular promedio es mayor. De todo cabe resaltar que el slurry como corriente de fondo de las FCC no debería tener fracciones livianas lo que se puede evitar mediante la manipulación de las condiciones de operación de estas unidades.

Después de analizar estos resultados, en esta investigación se determinó trabajar con slurry Modelo IV y slurry UOP I debido a que el slurry UOP II presenta un comportamiento intermedio.

4.2 CONVERSIÓN TÉRMICA.

4.2.1 Balances de Masa Corridas Exploratorias

Tabla 11. Balances de Masa Corridas Exploratorias

Corrida	T (°C)	Tiempo (s)	Gases (%m)	Nafta (%m)	Fondos (%m)	Coque (%m)
53	436	60	1,472	1,335	97,1413	0,0517
54	479	60	2,907	1,024	95,915	0,154
55	450	60	2,24	1.17	96,48	0,11

Estas corridas se realizaron con el fin de establecer las condiciones de operación de cada una de las secciones de la planta y al mismo tiempo observar el comportamiento del slurry en el proceso de conversión térmica.

En la ejecución de estos ensayos se realizó la alimentación a temperatura ambiente, puesto que el slurry es un líquido cuya viscosidad permite su manipulación sin necesidad de calentamiento. Sin embargo, se encontró como inconveniente principal que no es posible llevar la temperatura del horno de reacción más allá de los 630 ° C, debido a limitaciones de control. Esto sumado al corto tiempo de residencia hizo que la temperatura en el reactor no fuese la esperada. Por tanto se optó por someter el alimento a un proceso de calentamiento en el tambor de carga, con lo cual se disminuyó el choque térmico en el reactor permitiendo obtener una mayor temperatura de reacción.

Las condiciones de operación de la planta establecidas son las siguientes:

Tabla 12. Condiciones Operación Planta Piloto Viscorreductora

TEMPERATURA	°C
Embudo	47
Carga	75
Cabezal Bomba	105
Separador	168
Condensador	5
Válvula Tres Vías	207
Horno Vapor Sobrecalentado	200

4.2.2 Caracterización Productos Corridas Exploratorias.

Los productos obtenidos en las corridas exploratorias se sometieron a análisis que proporcionaron una idea general acerca de la transformación que sufre el slurry en el proceso de conversión térmica; sólo se caracterizaron los productos de la corrida N° 54 puesto que las condiciones de operación de esta corrida se aproximaron más a las de operación industrial. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 13 y figura N°7:

Tabla 13. Caracterización Fondo Viscorreducido Corrida Exploratoria

Fondo Slurry VR		
DENSIDAD 15 °C	g/ml	1,1057
GRAVEDAD API	° API	-3,6
CARBON CONRADSON	% m	7,42
SATURADOS	%m	7,1
AROMATICOS	%m	73,3
RESINAS	%m	11
ASFALTENOS	%m	4,4

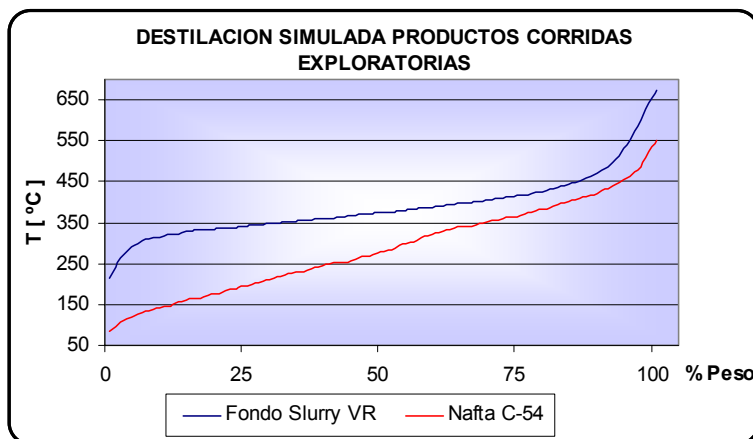


Figura N° 7. Destilación Simulada Nafta y Fondo Viscorreducido

De las pruebas realizadas se puede decir:

- El carbón conradson aumentó en un 85,65% con respecto a la materia prima después del proceso de conversión térmica, esto confirma la reactividad del slurry; ya que tuvieron lugar algunas reacciones de condensación. Lo cual es un aspecto positivo para la obtención del aglutinante puesto que la capacidad de coquización a la que hace referencia el carbón conradson es determinante para su calidad.
- La cantidad de asfaltenos presentes en el fondo corresponde a 9 veces el contenido de éstos en el alimento, lo que sugiere una concentración de los componentes de alto peso molecular conformado moléculas de estructura química más compleja.
- Se observa que el fondo viscorreducido tiene un rango de ebullición más alto que el del slurry, su punto final de ebullición es de 675°C mientras que el de la carga es de 536°C, este comportamiento está directamente relacionado con el aumento de asfaltenos y carbón conradson.
- De la destilación simulada se puede destacar que en el separador flash de naftas hay arrastre, puesto que productos de mayor punto de ebullición están pasando al recipiente recolector de naftas, por tanto se ve la necesidad de hacer una corrección de los balances de masa por fracciones, soportados en los resultados de la destilación simulada.

4.2.3 Balance Corridas

Tabla 14. Balance de Masa Corridas Experimentales Slurry Modelo IV

SLURRY MODELO IV (%m)										
Corrida	t min	T °C	Gases	Nafta	Kero- sene	Diesel	Gasóleo Liviano	Gasóleo Medio	Fondo	Coque
96	1,6	508	6,59	0,69	6,97	34,31	23,34	8,02	18,83	1,25
97	1,6	499	5,57	0,48	4,92	35,79	25,93	8,36	18,37	0,6
98	1,6	494	5,04	0,35	4,92	35,56	26,22	9,41	18,27	0,23
99	1,3	488	4,23	0,45	5,88	35,44	25,59	7,6	20,69	0,12
100	1	479	2,46	0,44	5,94	35,09	26,12	8,72	21,1	0,12

Tabla 15. Balance de Masa Corridas Experimentales Slurry Modelo IV

SLURRY UOP I (%m)										
Corrida	t min	T °C	Gases	Nafta	Kero-sene	Diesel	Gasóleo Liviano	Gasóleo Medio	Fondo	Coque
101	1,6	508	10,97	2,52	6,62	20,05	26,14	11,8	17,32	4,57
102	1,6	499	9,58	2,91	6,19	19,13	25,71	12,29	22,18	2
103	1,6	494	9,09	2,73	6,35	18,83	24,42	11,6	25,81	1,17
104	1,3	488	7,41	2,46	5,42	18,18	23,64	12,14	30,25	0,49
105	1	468	3,5	1,24	5,19	17,68	27,34	15,93	28,97	0,16

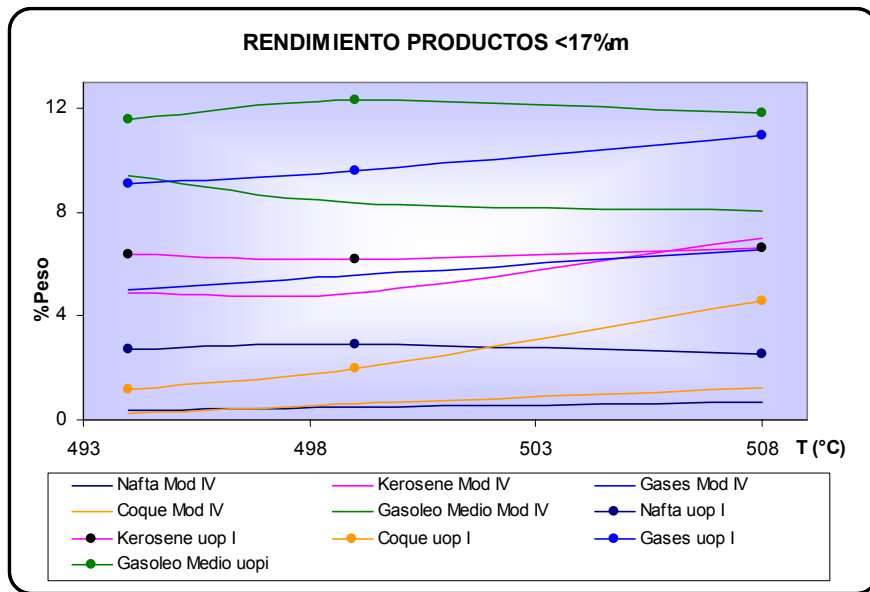


Figura N° 8. Rendimientos Productos Corridas Slurry Modelo IV y UOP I

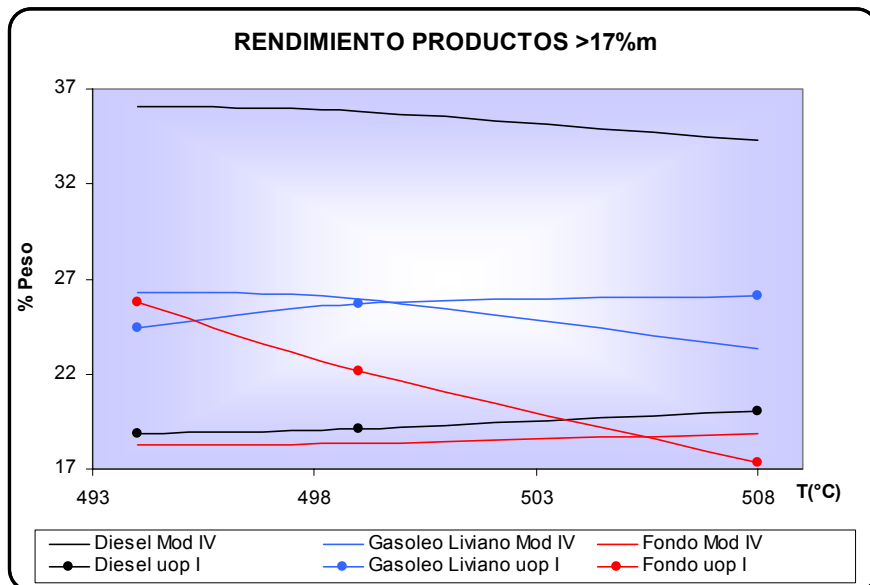


Figura N° 9. Rendimientos Productos Corridas Slurry Modelo IV y UOP I

Según los balances de las corridas realizadas se observaron los siguientes aspectos:

- Después del procesamiento de las cargas por conversión térmica se obtuvo un producto de fondo en estado líquido con mayor carbón conradson, lo cual obviamente conduce a someter este producto a un tratamiento posterior en que el contenido de carbón conradson continúe aumentando, se concentren las fracciones pesadas y se alcancen los demás requerimientos de calidad establecidos para los aglutinantes de electrodos.
- Al utilizar como alimento slurry UOP I se obtuvo una mayor producción de livianos y gases, lo cual puede explicarse porque éste tiene un carácter más parafínico que el slurry modelo IV.
- En las gráficas que representan los rendimientos con respecto a la temperatura de reacción se observa que hay un cambio de pendiente cuando el slurry modelo IV alcanza los 498 °C a partir de esta temperatura aumenta la producción de naftas, kerosene, fondos y coque mientras que los gasóleos y el diesel disminuyen.
- La generación de coque utilizando slurry UOP I es mayor que con el modelo IV lo cual se puede relacionar con el mayor contenido de asfaltenos y Níquel.
- Debido a la ruptura de las cadenas parafínicas laterales de las estructuras aromáticas y nafténicas se producen compuestos con menores puntos de ebullición y peso molecular que los del alimento.
- Las mejores condiciones para el slurry UOP I son Temperatura de reacción 488 °C y tiempo de residencia 1,3 minutos y para el slurry modelo IV son Temperatura de reacción 479 °C y tiempo de residencia 1,0 minuto, pues la producción de coque es baja y la generación de fondos es la más alta, lo cual es favorable para los propósitos de este trabajo, ya que estos son la materia prima para la producción de aglutinantes.

- Al determinar la estabilidad del fondo de slurry viscorreducido mediante la prueba mérito, se observó que todos los productos de fondo son inestables. Esto sería un aspecto negativo si este producto fuese para la producción de combustóleo, no obstante, se presume que al ser utilizado para la obtención de productos sólidos sea una ventaja. Sin embargo en la literatura no se encuentra ninguna información al respecto.
- Al no tener la estabilidad como un factor limitante, las condiciones de operación pueden variar hacia las condiciones propias de los procesos de Deep Thermal Conversion y Delayed Coking, esto concuerda con lo reportado en la literatura donde se recomienda este tipo de procesos térmicos.

4.2.4 Caracterización Productos Conversión Térmica.

Los productos de conversión térmica, gases, naftas y fondos se sometieron a algunas pruebas analíticas para tener una idea general de sus características fisicoquímicas; dando un tratamiento especial al fondo puesto que éste será el alimento utilizado en la destilación al vacío, para obtener la brea aglutinante que constituye el objetivo de este trabajo.

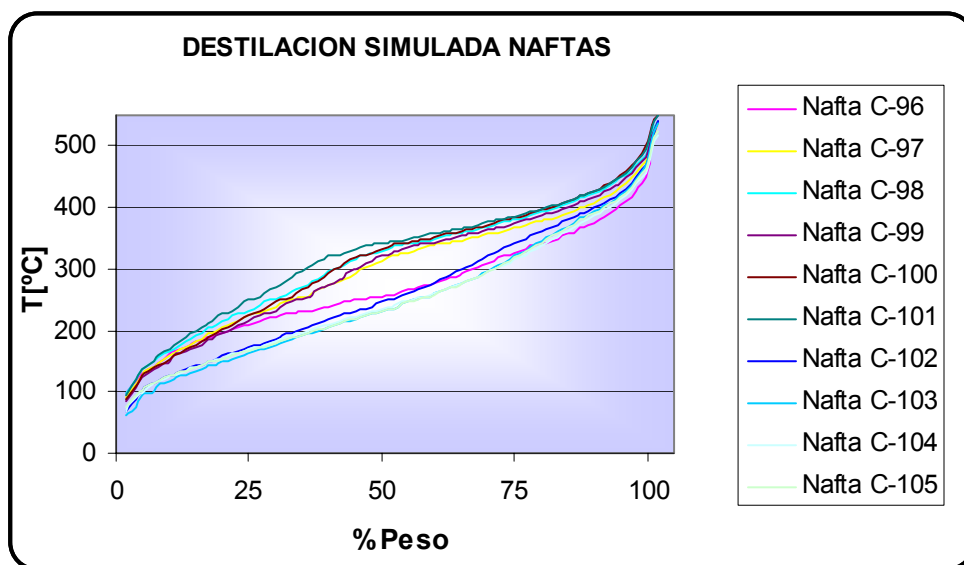


Figura N° 10. Destilación Simulada Naftas

● En la corriente recogida en el recipiente de naftas hay presencia de componentes de alto punto de ebullición debido al arrastre en el separador, por tanto, se debe analizar el esquema de la planta y establecer las condiciones de operación de este equipo para evitar este inconveniente y tener productos menos contaminados.

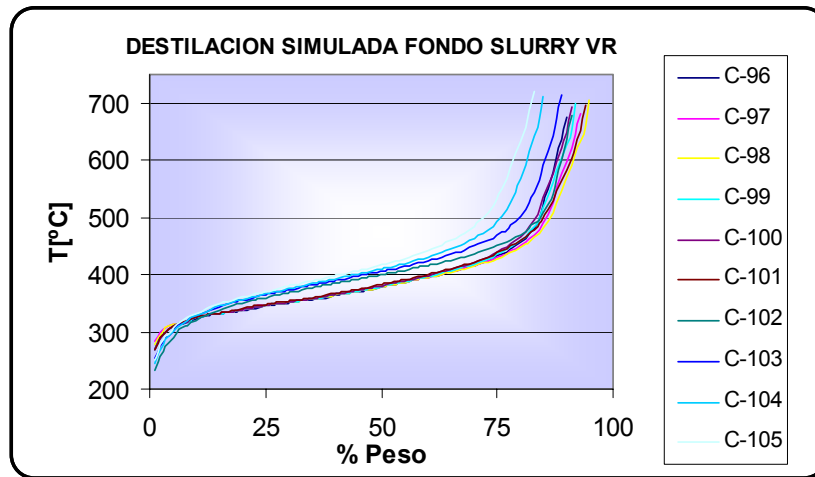


Figura N° 11. Destilación Simulada Fondos Viscorreducidos

● De acuerdo con la figura N°11 se observa que los productos de fondo obtenidos con las dos cargas presentan rangos de ebullición y distribución de productos semejantes; lo cual indica que todos los fondos están compuestos por sustancias con estructuras químicas muy similares y por tanto, al someterlos a una destilación al vacío se espera un comportamiento análogo; por lo que se determinó conformar una sola carga haciendo una mezcla de todos los fondos en proporciones iguales.

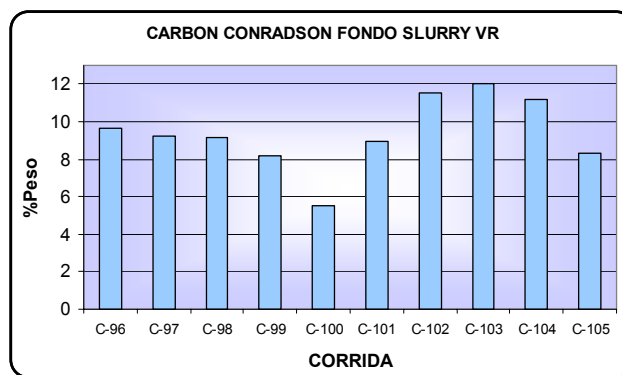


Figura N° 12. Carbón Conradson Fondos Slurry Viscorreducido

● El carbón conradson presentó un aumento de 2.3 y 1.8 veces para el fondo del slurry modelo IV y el fondo UOP I respectivamente, este incremento es importante por cuanto hace posible que después del proceso de destilación se alcance el contenido de carbón conradson apropiado para un aglutinante.

Tabla N° 16. Análisis Sara Fondos Viscorreducidos

Corrida		96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
SATURADOS	% m	7,3	6,2	7,2	6,4	10,4	21,9	20,7	19,6	18,8	20,6
AROMATICOS	% m	74,4	75,7	75	76,6	75,4	63,1	58,2	58	60,9	61,2
RESINAS	% m	10,6	10	10,2	11,2	11,3	8,7	10,2	11,7	10,8	13,4
ASFALTENOS	% m	5,1	5,1	5,9	5,2	2,9	5	5,9	6,9	6,5	3,8

● Como era de esperarse, el contenido de saturados en el fondo presentó una disminución con respecto al alimento, esto se atribuye a que son las estructuras menos complejas, cuyos enlaces son más débiles, por lo que al someterse al tratamiento térmico se descomponen en productos de menor punto de ebullición que la carga.

● Los asfaltenos en el fondo modelo IV son, en promedio, 10 veces mayores a los presentes en la carga, y en el fondo UOPI son 5.6 veces el contenido en el alimento. Esto promueve la capacidad de coquización del producto final lo cual mejora la calidad del aglutinante.

Tabla N° 17. Cromatografía de Gases

Compuesto	% Peso	Compuesto	% Peso
Hidrógeno	4,027	t-Buteno	0,328
Hexanos +	0,431	i-Pentano	0,622
CO ₂	0,071	C2-Buteno	0,241
1-Propano	6,693	n-Pentano	0,800
1-Propileno	4,399	1,3-Butadieno	0,000
i-Butano	0,687	1-Penteno	0,311
n-Butano	2,456	Etileno	1,552
H ₂ S	0,000	Etano	14,957
1-Buteno	0,813	Metano	60,732
i-Buteno	0,879	CO	0,000

● Los gases producidos están compuestos principalmente por metano y etano, lo cual se puede atribuir a que los radicales libres de menor tamaño tienden a atraer átomos de hidrógeno y estabilizarse. Se destaca la ausencia de Sulfuro de Hidrógeno, probablemente porque el azufre presente en el alimento se encuentra enlazado a moléculas muy complejas.

4.2.5 Cinética de la Conversión Térmica.

Considerando lo expuesto en el capítulo dos, se realizó un cálculo experimental de la energía de activación y de la constante de velocidad de reacción para las dos cargas, siguiendo un comportamiento cinético de primer orden para las reacciones del proceso de conversión térmica.

A continuación se muestran los gráficos correspondientes a estos cálculos.

● Slurry UOP I

Tabla N° 18. Determinación Parámetros Cinéticos Slurry UOP I

SLURRY UOP I			
Tiempo (s)	T (Kelvin)	K (s ⁻¹)	-(Ln K)
96	781	0,00233851	6,05824127
96	772	0,00215430	6,14029026
96	767	0,00208917	6,17098763
78	761	0,00212791	6,1526169
60	741	0,00174296	6,35217152
Energía de Activación (Julios/mol)		40751,9024	

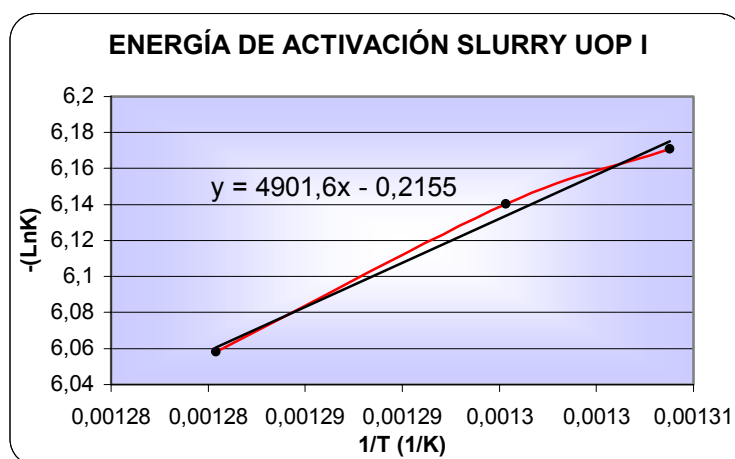


Figura N° 13. Energía Activación Slurry UOP I

● Slurry Modelo IV

Tabla N° 19. Determinación Parámetros Cinéticos Slurry Modelo IV

SLURRY MODELO IV			
Tiempo	T (Kelvin)	K (s ⁻¹)	-(Ln K)
96	781	0,00160166	6,43671211
96	772	0,00120980	6,71730164
96	767	0,00113377	6,78220503
78	761	0,00143137	6,54912289
60	752	0,00154297	6,47404706
Energía Activación (julio/mol):		126746,93	

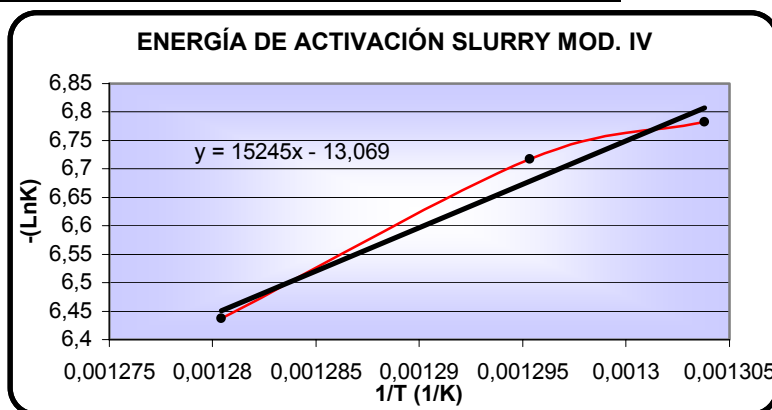


Figura N° 14. Energía Activación Slurry Modelo IV

● La energía de activación del slurry UOP I es mucho menor que la del modelo IV, lo cual concuerda con la distribución de productos obtenida con cada uno. El slurry UOP I presenta una mayor conversión; evidenciada por una producción más alta de productos con menor punto de ebullición que el alimento, en contraste con el slurry modelo IV cuya conversión resulta menor.

● La mayor energía de activación del slurry modelo IV, al compararla con la del slurry UOP I, se puede atribuir al alto contenido de aromáticos pues debido a la gran estabilidad del anillo bencénico requiere mayor energía para que tenga lugar su reacción.

4.3 DESTILACIÓN AL VACÍO.

En esta etapa del proceso se utilizaron dos tipos de carga a la unidad, uno de estos es el slurry y el otro está compuesto por los fondos del slurry sometido a

conversión térmica, esto se hace con el fin de comparar los productos de fondo obtenidos respecto a su capacidad como aglutinantes y de esta manera establecer la necesidad de realizar previamente un craqueo térmico. Con base en los resultados de la destilación simulada de los productos citados anteriormente se definieron tres intervalos de destilación para concentrar las fracciones pesadas en el producto de fondo de la destilación, que constituye el aglutinante, además, se analizaran las posibilidades de utilización de las corrientes secundarias obtenidas. Los cortes seleccionados son:

- Punto Inicial de Ebullición – 371°C
- 371 °C – 482 °C.
- 482 ° C +.

4.3.1 Rendimientos.

Las cuatro corridas fueron realizadas utilizando como alimento: Slurry modelo IV, Slurry UOP I, fondo viscorreducido de la corrida exploratoria C-54 ya que de este set de corridas fue la que tuvo una formación de productos más conveniente para los intereses del proyecto, por último se cargó una mezcla de los fondos del slurry viscorreducido de las corridas restantes; se procedió de esta manera fundamentados en los resultados arrojados por los análisis de destilación simulada que mostraron una gran similitud entre ellos.

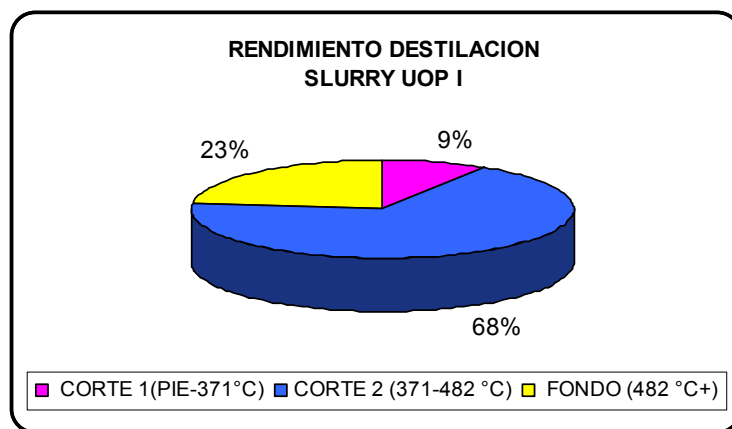


Figura N° 15. Rendimientos Destilación Slurry UOP I

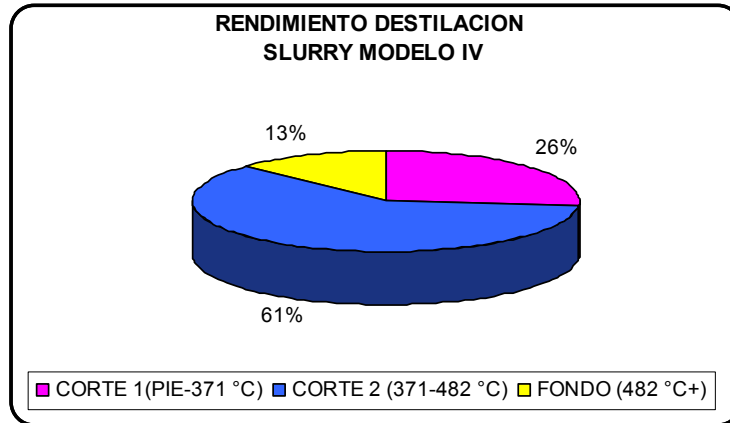


Figura N° 16. Rendimientos Destilación Slurry Modelo IV

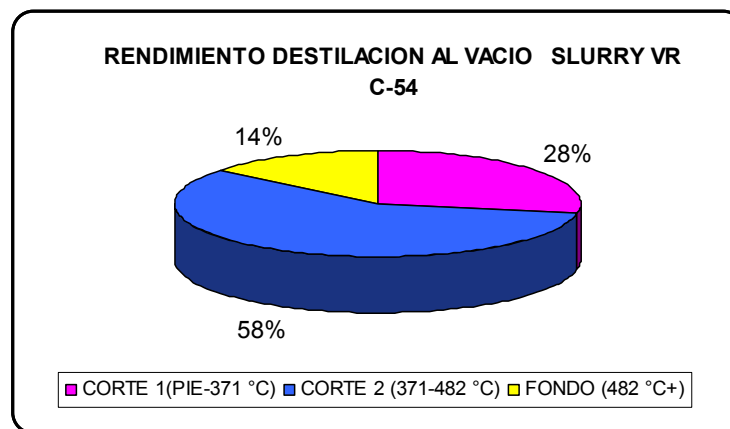


Figura N° 17. Rendimientos Destilación Fondo Slurry VR C-54

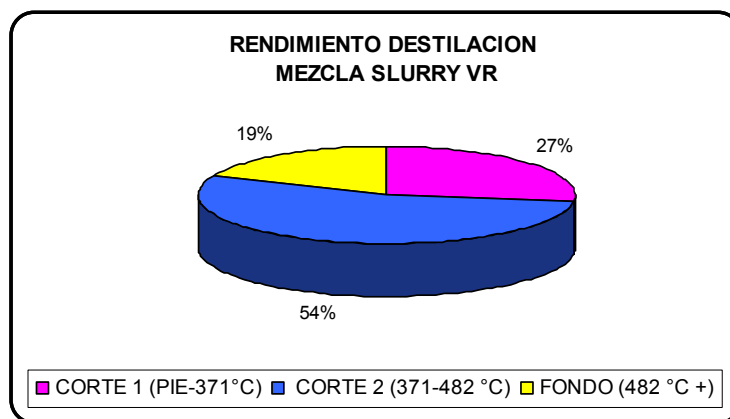


Figura N° 18. Rendimientos Destilación Fondo Mezcla Slurry VR

En general, el comportamiento de todas las cargas en el proceso de destilación al vacío es muy similar. Se presenta una distribución de productos semejantes,

predominando los componentes con punto de ebullición entre 371-482°C ; en cuanto al corte 482°C⁺, que constituye el producto de interés, tiene el menor rendimiento de los tres cortes realizados, lo que nos lleva a determinar las propiedades de todas las fracciones; primordialmente para establecer la calidad de las breas producidas como aglutinantes para electrodos y adicionalmente identificar una posible aplicación de las sustancias más livianas.

Tabla 20. Caracterización Fondo Destilación (482°C+)

ANÁLISIS	UNIDAD	MEZCLA Fondo Slurry VR	Slurry MOD IV	Fondo Slurry VR C-54	Slurry UOP I
AZUFRE	% Peso	1,32	1	0,97	1,24
CENIZAS	% Peso	0,046	0,08	0,16	
CARBON CONRADSON	% Peso	48,93	28,55	60,25	22,68
DENSIDAD A 15 °C	g/mL	1,1997	1,1971	1,2052	1,1099
GRAVEDAD API	° API	-13,5	-13,3	-14,1	-4
PESO MOLECULAR	g/mol	536,2	486,7	527,6	555,3
PUNTO DE ABLANDAMIENTO	°C	113	72	118	50
SATURADOS	% Peso	1	0,6	1,7	15,1
AROMATICOS	% Peso	22,8	14,4	36,4	52,5
RESINAS	% Peso	25,2	30,8	39,5	23,5
ASFALTENOS	% Peso	29,7	43	22,4	7,4
FRACCION α	% Peso	4,795	3,550	3,768	3,056
FRACCION β	% Peso	4,265	--	1,452	--
FRACCION γ	% Peso	29,7	43	22,4	7,4

● El punto de ablandamiento es uno de los parámetros de calidad más importantes y es deseable que esté entre 100 y 120°C, por consiguiente se puede afirmar que considerando esta propiedad, las breas aglutinantes obtenidas por destilación de los fondos viscorreducidos son de buena calidad; pues tienen un punto de ablandamiento alto, que evita la liberación de componentes volátiles durante las primeras etapas de cocción del electrodo, además está relacionado con la plasticidad del aglutinante. Los productos obtenidos a partir de la destilación del slurry sin viscorreducir tienen una temperatura de ablandamiento baja y no clasifican dentro de las propiedades de los aglutinantes.

● Según lo expuesto en el capítulo dos, el carbón conradson debe ser ≥ 47 %m; lo cual indica que los fondos de la destilación de los slurries viscorreducidos son aptos para ser usados como aglutinantes, destacándose el fondo de la corrida 54 el cual tiene un valor de carbón conradson de 60.25%m. Hay que tener en cuenta que el carbón conradson determina la capacidad de sinterización del aglutinante, por tanto, se espera que el fondo C-54 se desempeñe muy bien al aglomerar las partículas de coque de petróleo que constituyen el electrodo.

● Respecto al porcentaje de fracciones α , β , y γ se presentan diferencias en la literatura, pues en una publicación hecha por Syunyaev se encuentran los datos reportados en el capítulo dos en la tabla 2. donde establece que un aglutinante debe tener los siguientes valores ≥ 25 , 5-8 y $\leq 0,3$ %m de fracciones α , β , y γ respectivamente, lo cual no cumplen las breas aglutinantes obtenidas en este trabajo. Sin embargo, autores como King y Robertson reportan un aglutinante que carece de insolubles en quinolina o fracción α y que contiene 0,6%m de fracción β , y 44%m de fracción γ el cual comparado con una brea de alquitrán de carbón de excelente calidad como aglutinante dió resultados semejantes en las pruebas de electrodos, lo cual, deja abierta la posibilidad para catalogar el aglutinante obtenido a partir de los fondos de slurry viscorreducido como un producto de buena calidad, requiriendo para esto someterlas a ensayos con el electrodo ya constituido.

● La densidad de los cortes 482°C^+ es de 1.18g/ml en promedio la cual es menor que la de las breas de alquitrán de carbón cuya densidad es 1.27g/ml esto se relaciona con los diferentes grados de condensación que sufren las materias primas en cada uno de los procesos. Además por la mayor densidad de los aglutinantes de carbón se necesitará más cantidad de estos para alcanzar la máxima densidad del electrodo cocido y por tanto su mayor resistencia.

● El contenido de azufre en todos los fondos es menor al parámetro de calidad establecido, el cual debe ser $\leq 2,2$, lo que ya se había proyectado por cuanto la materia prima posee un contenido de azufre promedio de 1.37%. esto favorece el trabajo del electrodo porque algunos componentes azufrados son corrosivos y reducen la eficiencia de la corriente de las celdas electrolíticas.

Tabla 21. Caracterización Corte 1 (PIE-371 °C)

ANÁLISIS	UNIDAD	MEZCLA Fondo Slurry VR	Slurry MOD IV	Fondo Slurry VR C-54	Slurry UOP I
AZUFRE	% Peso	1,224	1,41	1,406	1,014
DENSIDAD A 15 °C	g/mL	1,0133	1,0491	1,0467	0,9809
GRAVEDAD API	° API	8,1	3,3	3,6	12,7
VISCOSIDAD 50 °C	cP	9	10	11	9
VISCOSIDAD 100 °C	cP	7	6,48	5,48	7
Po(g)		77,9	67	72,7	--
SATURADOS	% Peso	20	9,3	9,8	29,3
AROMATICOS	% Peso	76,9	85,7	84,2	68,9
RESINAS	% Peso	3	3,2	3,7	1,1
ASFALTENOS	% Peso	0,1	0,2	0,2	0,7

● Este corte, PIE- 371°C puede ser usado para la producción de Diesel o Kerosene, teniendo en cuenta que se debe someter a un tratamiento previo para disminuir el contenido de azufre.

Tabla 22. Caracterización Corte2 (371-482 °C)

ANÁLISIS	UNIDAD	MEZCLA Fondo Slurry VR	Slurry MOD IV	Fondo Slurry VR C-54	Slurry UOP I
AZUFRE	% Peso	1,375	1,351	1,451	1,171
DENSIDAD A 15 °C	g/mL	1,0577	1,0895	1,1023	1,0152
GRAVEDAD API	° API	2,2	-1,7	-3,2	7,8
RESIDUO CARBON MICRO	% Peso	<0,10	0,5	1,03	0,21
INSOLUBLES EN n-C7	% Peso	0	0,07	0,05	0,02
INSOLUBLES EN n-C5	% Peso	0,21	0,07	0,11	0,09
VISCOSIDAD 50 °C	cP	39	82	96	29
VISCOSIDAD 100 °C	cP	7	8	9,53	7
SATURADOS	% Peso	22,0	9,8	6,6	37
AROMATICOS	% Peso	71,2	80,3	81,7	60
RESINAS	% Peso	6,8	9,7	11,3	2,9
ASFALTENOS	% Peso	0,0	0,2	0,4	0,1
NIQUEL	ppb	26.18	<1	17	36,203
VANADIO	ppb	28.99	8,03	102,51	40,103

● Por su naturaleza altamente aromática estos cortes podrían ser usados como diluyentes para tintas de imprenta o de pintura por tanto se recomienda para futuros trabajos realizar los estudios correspondientes para determinar su verdadero potencial en este campo.

4.4 BENEFICIO ECONÓMICO POR AHORRO DE DILUYENTE

Este estudio se realizó teniendo en cuenta las condiciones a las que en la actualidad se está preparando el combustóleo en la refinería de Barrancabermeja; en las que se destinan 22000 bpd de breas de viscorreductora, 9300 bpd de slurry y se utiliza aceite liviano de ciclo (ALC) como diluyente, para que al mezclar los tres componentes se obtenga un combustóleo con un valor de V50 de 34,5.

Tabla 23. Beneficio Económico por Ahorro de Diluyente

Compuesto	CANTIDAD (Bpd)	μ k (cSt)	V50	Consumo ALC (Bpd)	Ahorro ALC (Bpd)	Ahorro U\$/año	Reducción Combustóleo
Slurry	9300,0	91,62	29,04	7976,6	0,0	0	0
Mezcla corte 1-2	7377,23	24,74	24,18	6973,8	1002,8	20497564	2925 Bpd

● Según los análisis realizados en este estudio se propone mezclar los dos cortes más livianos de la destilación al vacío, guardando las proporciones de los rendimientos en este proceso y utilizarlos en la producción de combustóleo como sustituto del slurry ya que, como se observa en la tabla 23, disminuye la cantidad de diluyente utilizada generando de esta manera un ahorro anual de 20'497.564 dólares.

● Adicionalmente se presenta una disminución en la producción total de combustóleo de 2925 Bpd lo que representa un 7,45 % diario.

4.5 BALANCE DE MASA GLOBAL.

La figura 19 muestra el balance global del proceso basado en los rendimientos promedio de las corridas realizadas.

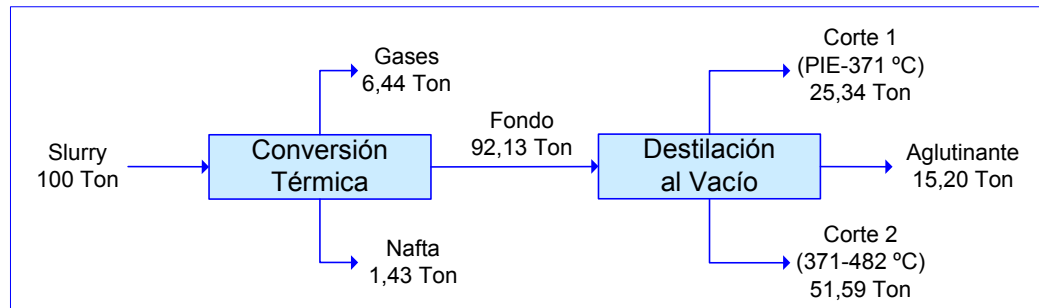


Figura N° 19. Balance de Masa Global

- El rendimiento de aglutinante en el proceso es 15,20%, el cual es bajo considerando que es el producto principal del proceso sin embargo, como ya se expuso las corrientes secundarias pueden darle un atractivo adicional a este proceso.
- La capacidad de producción de pitch se estima aproximadamente 1413 bpd, si se tiene en cuenta que la demanda diaria de pitch a nivel mundial es de 27736 bpd, la participación en el mercado equivaldría a un 5.1 %.

5. CONCLUSIONES

- Empleando como materia prima los aceites decantados de las unidades de craqueo se puede producir un aglutinante para electrodos mediante un esquema de procesamiento combinado en el que primero son sometidos a un proceso de conversión térmica y a una posterior destilación al vacío obteniendo un producto final que cumple con las especificaciones de calidad establecidas.
- En el intervalo en que se variaron las condiciones de tiempo y temperatura para el proceso de conversión térmica no se presentaron diferencias significativas respecto a las características fisicoquímicas del producto de fondo; por lo que los criterios de selección determinantes de las condiciones más apropiadas de operación son la formación de coque y la cantidad de fondo producido. Teniendo en cuenta lo anterior las condiciones que se determinaron fueron tiempo de residencia 1,0 minutos y temperatura de reacción 479°C para el slurry modelo IV y para el slurry UOP I 488°C y 1,3 minuto. En cuanto a la destilación al vacío la temperatura a la cual se debe realizar el corte para la obtención del aglutinante es 482°C.
- Para estas materias primas la aplicación de los procesos de conversión térmica y destilación al vacío en forma independiente no conduce a la formación de un aglutinante con los requerimientos determinados para este tipo de sustancias.
- En la etapa de destilación al vacío se generaron dos corrientes secundarias las cuales al mezclarse pueden ser utilizadas en la producción de combustóleo sustituyendo el slurry y generando un beneficio económico representado en la disminución del requerimiento de diluyente.

6. RECOMENDACIONES

- Con el fin de determinar parámetros adicionales de la calidad del aglutinante se recomienda la elaboración de electrodos a escala laboratorio y someterlos a pruebas de densidad de electrodo cocido, resistencia a la compresión y el contenido de aglutinante para alcanzar el máximo esfuerzo a la compresión.
- Hacer un análisis exhaustivo de las corrientes secundarias del proceso de destilación al vacío para establecer su posible aplicación en las industrias de pinturas y de tintas de imprentas.
- Continuar con el estudio de nuevas aplicaciones industriales para los aceites decantados.
- Gestionar los recursos para la consecución de la información necesaria para la elaboración de un análisis económico de la producción del aglutinante.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. www.Aluminum.org
2. www.analitica.com.mx
3. **KIRK Raymond & OTHMER Donald.** Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 4. 3ra edición. Editorial Willey-Interscience. New York. 1978. Pag. 572-576.
4. **WOMBLES Robert & KISER Melvin.** Developing Coal Tar/ Petroleum Pitches. Koppers Industries, Inc.
5. **DECROOQ, D.;** Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions. Editorial Technip. Paris. 1984. p. 27-34 y 73-80.
6. **YASUHIRO Nesumi,** “Properties of Fluid Catalytic Cracking Decant Oils of Different Origins in Their Single Carbonization and Cocarboxylation with a Petroleum Vacuum Residue” *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990,29, 1793-1801
7. **BARBERII Efrain.** La Industria Venezolana de los Hidrocarburos. Caracas. De. CEPET. 1989. 1 ed. p 5, 457-497.
8. **ALGELT, K Y BODUSZYNSKY M.;** Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fraction. Marcel Dekker Inc. New York. 1994. p 1-7, 75-154, 393-477.
9. **SHELL GLOBAL SOLUTIONS.** Thermal cracking processes. THERMAL CRACKING PROCESSES COURSE (1º: 2002: Cartagena) Memories Shell learning: 2002.
10. **McKETTA, Jhon J and CUNNINGHAM, William A.;** Encyclopedia of Chemical processing and Design. Tomo 13. New York: Marcel Dekker Inc

11. **CARRILLO, Jesús A y PANTOJA, Edgar F.;** Procesamiento del fondo del barril. Bucaramanga: Editorial Ltda. 1999
12. **SAVAYA, Z., et al.,** "Stability of Fuel Oils Produced by Visbreaking of Vacuum Residue". Fuel, Vol. 68, 1989.
13. **PICÓN, H.** Manual de Operación Planta Piloto de Coquización, Viscosreducción y Pirólisis. División de Procesos no Catalíticos, ICP. Abril 2001.
14. **KING, L. F. AND ROBERTSON, W. D.,** "A Comparison of Coal Tar and Petroleum Pitches as Electrode Binders," Fuel, 47, pp. 197-212, 1968.
15. **BOBICHEV A. V. y MATISHEV V. A.,** "Production of Pitch from a Combined Residual Feedstock", Chemistry and Technology of Fuel and Oils, Vol 33, N° 5, pp 271-273, 1997.
16. **ZAPORIN V. P., SLEPOKUROV I.I. y SHUEV N. S.,** "Interrelación of Physicochemical Properties of Petroelum Pitches", Chemistry and Technology of Fuel and Oils, Vol 33, N° 6, pp 362-364, 1997.
17. **ISHKIL'DIN A. F., S. A. ALEKSANDROVA y MINGARAEV S. S.,** "Asphalts from Concentrated Resids Obtained in Visbreaking", Chemistry and Technology of Fuel and Oils, Vol 33, N° 1, pp 1-2, 1997.
18. **DOLMATOV L. V.,** "Blends of Asphalt and Vacuum Resid as Feedstocks for Pitch Production", Chemistry and Technology of Fuel and Oils, Vol 33, N° 5, pp 247-250, 1997.
19. **DOLMATOV L. V.,** "Methods for Increasing Yield and Improving Quality of Petroleum Pitches", Khimiya I Tekhnologiya Topliv I Masel, N° 5, pp 4-6, 1993.

20. SYUNYAEV Z. I., DOLMATOV L. V. y GIMAYEV R. N., “Production and Application of Petroleum Pitches”, Tsvetnye Metally, N° 7, pp 27-30, 1993.

21. www.world-aluminium.org

22. ACUÑA C. MARZIN R. Petroleum Pitch a Real Alternative to Coal Tar Pitch as Binder Material for Anode Production. Light Metal 1997.

IAI LCS 2000: anode production (combined Prebake-Söderberg)

30-Aug-02

Inputs

Life Cycle Survey

Total production: 7392454 t
No. of anode/paste plants: 71

IAI Energy Survey

Total production: 8161322 t
No. of anode/paste plants: 83

Raw materials

	wt. mean	unit*	response rate(%)
<i>petrol coke</i>	689	<i>kg/t</i>	100
<i>pitch</i>	182	<i>kg/t</i>	100
<i>total</i>	871	<i>kg/t</i>	

*per t anode

IAI LCS 2000: electrolysis

10-Dec-02

Inputs

Life Cycle Survey

Total production: 14692748 t
No. of smelters: 82
of which Söderberg: 2081454 t
No. of smelters: 29 (No. of PB smelters: 68)

Est. survey coverage of total world production: 60%

IAI Energy Survey

Total production: 16822420 t
No. of smelters: 112

Est. survey coverage of total world production: 69%

Raw materials

	Industry wt. use	wt. mean	std deviation	unit*	response rate(%)	min	max	DQI avg	DQI range
alumina (dry)		1925	27	kg/t	96	1871	2033	1,3	1-3
<i>anode PB (net)</i>		426	25	kg/t	65	388	546		
<i>Söderberg paste</i>		510	32	kg/t	29	440	584		
<i>anodes (net)/Sod. paste</i>	441			kg/t	95				
<i>petrol coke</i>	349			kg/t					
<i>pitch</i>	92			kg/t					

*per t aluminium (liquid metal)

B. MATERIAL SAFETY DATA SHEET COAL TAR

1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION INFORMATION

Product Name: COAL TAR

ISG Burns Harbor, Inc.

250 West US Highway 12,

Burns Harbor, IN 46304-9529

For Additional Information, Contact: (219) 787-4642

Emergency Phone Numbers:

ISG Burns Harbor Dispatcher (219) 787-3444

CHEMTREC (Day or Night) 1-800-424-9300

Synonym(s): Crude Coal Tar
High Temperature Coal Tar

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

COMPONENTS	CAS No.	Wt. %	OSHA PEL (mg/M3)	ACGIH TLV (mg/M3)	LD50 Species/Route	LC50 Species/Route
Coal Tar*	8007-45-2	100	0.2**	0.2**	Not Established	Not Established

* This material represents a mixture of condensable volatile products formed during the destructive distillation of bituminous coal. Composition is variable, but generally consists of: 0 to 2 percent light oils (chiefly benzene, toluene, and xylene); 16 to 18 - percent middle oils (chiefly phenols, cresols, and naphthalene); 8 to 10 percent heavy oils (naphthalene and derivatives); 16 to 20 percent anthracene oils; and about 50 percent pitch (see Attachment 1 for typical composition).

** As coal tar pitch volatiles (benzene soluble fraction).

3. HAZARDS IDENTIFICATION

Potential Health Effects: Long-term excessive exposure to coal tar and its vapors has been associated with an increased risk of developing cancer at several sites including the lungs, kidneys, skin, and bladder.

Exposure to high vapor concentrations may produce headache, nausea, vomiting, and other symptoms. Prolonged or repeated exposure to the vapors has also been associated with an increased risk of bronchitis. Coal tar vapors can be irritating to the respiratory tract.

Direct contact can be irritating to the skin and produce skin itching, burning, swelling and redness. Repeated and prolong contact without adequate hygiene can lead to skin disorders such as dermatitis. Coal tar can also act as a photosensitizer in that ultraviolet light can trigger an allergic reaction. Symptoms may be similar to an aggravated sunburn.

Direct contact or exposure to the vapors may be irritating to the eyes. Conjunctivitis may result from prolonged or repeated exposure. Coal tar is considered to be very toxic if ingested.

Long-term excessive exposure to benzene, a minor constituent, has been associated with the following health affects or symptoms: blood disorders (anemia, leukopenia, thrombocytopenia, and aplastic anemia); increased risk of developing leukemia; and central nervous system effects.

Usual Route(s) of Entry: Inhalation is usually the most important route, but skin absorption may also be significant.

Medical Conditions Possibly Aggravated: Exposure to coal tar may aggravate chronic diseases or disorders of the respiratory system or the skin.

	IARC	NTP	OSHA
Carcinogen References:	Yes	Yes	Yes

7. HANDLING AND STORAGE

Should be handled in ways to minimize generation of airborne emissions and prevent spills. Maintain all surfaces as free as practical of accumulation of material. Do not smoke or consume food or beverage in the workplace. Wash hands before eating, drinking, or smoking and after handling. Change contaminated clothing before leaving work premises.

8. EXPOSURE CONTROLS PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls (Ventilation, etc.): Ventilation should be adequate to maintain vapor and/or particulate levels below the applicable exposure limit for coal tar pitch volatiles and the major constituents of coal tar. Eyewash stations, sinks, or showers should be readily available.

Eye Protection: Use safety glasses and/or other protective eyewear as specified by a safety professional where risk of eye injury is present. Contact lenses should not be worn when working with this material.

4. FIRST AID MEASURES

- Eye:** Treat for foreign body in the eye. Flush eyes with large amounts of water for at least 15 minutes. Seek medical attention promptly.
- Skin:** Remove contaminated clothing immediately. Wash off affected area thoroughly with waterless skin cleaner or olive oil and soap and water. Remove residual material to avoid photosynthetic burns. If irritation or other symptoms develop, seek medical attention.
- Ingestion:** Call Poison Control Center immediately. If conscious, dilute by administering one glass of water. Seek medical attention promptly. Do not induce vomiting.
- Inhalation:** Remove from excessive exposure levels. Seek medical attention. Give artificial respiration if breathing has stopped.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

Fire Hazard: Combustible material. May be ignited by heat and sparks or flame. **Vapor may travel to source of ignition and flash back.**

Extinguishing Media: Small fires: Dry chemical, carbon dioxide, water spray or foam. Large fires: Water spray, fog or foam.

Unusual Fire and Explosion Hazards: **Vapor may travel to source of ignition and flash back.**

Fire Fighting Instructions: Wear self-contained breathing apparatus. Water may be used to keep fire-exposed containers cool. Isolate for 1/2 mile radius in all directions if tank car or truck is involved in fire.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Shut off ignition sources; no flares, smoking or flames in hazard area.

Evacuate all unnecessary personnel from the affected area and cordon off if necessary. Do not re-enter the affected area without the proper protective equipment (gloves, respirator, clothing, etc.). Ventilate the area of the spill. Stop leak if you can do it without risk. Use water spray to reduce vapors. Small spills: take up with sand or other noncombustible absorbent material and place into containers for later disposal. Large spills: dike area, collect material for reclamation or for disposal in sealed containers.

Skin Protection: Long-sleeved work clothing should be worn when working with this material. Employees who have the potential for prolonged or repeated exposures should wear gloves (i.e. Viton, polyvinyl alcohol) and/or protective clothing which is impervious to the main components of coal tar, as specified by an industrial hygienist or safety professional. Exposed skin area should be washed thoroughly. Shower and change into clean clothing at the end of the workshift.

Respiratory Protection: When engineering controls are not feasible or sufficient to lower exposure levels below the applicable exposure limit, use a NIOSH-approved respirator which protects against dust and organic vapors as specified by an industrial hygienist or qualified safety professional in accordance with manufacturer instructions and use limitations.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical State: Liquid

Appearance and Odor: Black viscous material

Vapor Pressure: 0.2 - 1.0 mm Hg @ 70 ° F

Boiling Point: 100 ° to 895 ° F (distillation range)

Flashpoint: 218 ° F – 260 ° F (Closed cup/Pensky-Martens)

Solubility in Water: Slight (less than 0.2%)

pH: Not Applicable

Melting Point: Not Applicable

Vapor Density: Not Established

Specific Gravity: 1.2 @ 60 ° F

Evaporation Rate: Not Applicable

C. MATERIAL SAFETY DATA SHEET PETROLEUM PITCH



Material Safety Data Sheet

MSDS ID NO.: 0225MAR019
Revision date: 02/02/2004

1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

Product name: MAPLLC Special Impregnating Pitch
Synonyms: Special Impregnating Pitch
Chemical Family: Petroleum Pitch
Formula: Mixture

Supplier:
Marathon Ashland Petroleum LLC
539 SOUTH MAIN STREET
FINDLAY OH 45840

Other information: 419-421-3070
Emergency telephone number: 877-627-5463

2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Petroleum Pitch is a complex mixture of the residue from the distillation of thermal cracked residuum and/or catalytic cracked clarified oil with a softening point of 104 to 356 F. Composed primarily of a complex combination of three or more membered condensed ring aromatic hydrocarbons.

Product information

Name	CAS Number	Weight %	ACGIH Exposure Limits:	OSHA - Vacated PELs - Time Weighted Ave	Other:
MAPLLC Special Impregnating Pitch	68187-58-6	100			

Component Information

Name	CAS Number	Weight %	ACGIH Exposure Limits:	OSHA - Vacated PELs - Time Weighted Ave	Other:
Petroleum Pitch	68187-58-6	100			= 0.2 mg/m ³ TWA (benzene soluble fraction)
Sulfur Compounds	Mixture	000.5000 - 004.0000			
Benzo(a)pyrene	50-32-8	000.1000 - 000.3000	= 0.2 mg/m ³ TWA as benzene soluble aerosol	= 0.2 mg/m ³ TWA benzene soluble fraction	
Benz(a)anthracene	56-55-3	000.1000 - 000.3000			
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	000.0100 - 000.2000			

Notes: The manufacturer has voluntarily elected to reflect exposure limits contained in OSHA's 1989 air contaminants standard in its MSDS's, even though certain of those exposure limits were vacated in 1992.

3. HAZARDS IDENTIFICATION

EMERGENCY OVERVIEW

THIS PRODUCT IS A MOLTEN BLACK VISCOUS LIQUID WHEN HEATED THAT WILL CAUSE THERMAL BURNS UPON SKIN CONTACT. THIS PRODUCT CONTAINS POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS SOME OF WHICH HAVE PRODUCED CANCER IN LABORATORY ANIMALS AND HUMANS. VAPORS CAN PRODUCE EYE, SKIN, AND RESPIRATORY TRACT IRRITATION. THIS PRODUCT IS NOT A COMBUSTIBLE MATERIAL PER THE OSHA HAZARD COMMUNICATION STANDARD, BUT WILL IGNITE AND BURN AT TEMPERATURES EXCEEDING THE FLASH POINT.

OSHA WARNING LABEL:

DANGER!
CONTACT WITH HEATED MATERIAL MAY CAUSE SEVERE BURNS.
THIS PRODUCT CONTAINS POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS SOME OF WHICH HAVE PRODUCED
CANCER IN LABORATORY ANIMALS AND HUMANS.

CONSUMER WARNING LABEL:

A CONSUMER WARNING LABEL IS NOT APPLICABLE FOR THIS PRODUCT.

Inhalation: Vapors and fumes can cause respiratory and nasal irritation.

Ingestion: Product would be expected to have a low order of acute toxicity.

Skin contact: Hot product causes severe burns. Frequent or prolonged contact with cold material may cause irritation. Dermal exposure plus sunlight could cause a phototoxic reaction that resembles exaggerated sunburn.

Eye contact: Hot product causes severe burns.

Carcinogenic Evaluation:**Product information**

Name	IARC:	NTP:	ACGIH - Carcinogens:	OSHA - Select Carcinogens:
MAPLLC Special Impregnating Pitch 68187-58-6	NE			

Notes: The International Agency for Research on Cancer (IARC) has also determined that there is sufficient evidence for the carcinogenicity in experimental animals of light and heavy vacuum distillates, of light and heavy catalytically cracked distillates and of cracked residues (including heavy thermocracked distillates/residues) derived from the refining of crude oil.

Component Information

Name	IARC:	NTP:	ACGIH - Carcinogens:	OSHA - Select Carcinogens:
Benzo(a)pyrene 50-32-8	Supplement 7, 1987; Monograph 32, 1983; (Overall evaluation upgraded from 2B to 2A with supporting evidence from other data relevant to the evaluation of carcinogenicity and its mechanisms) Supplement 7, 1987; Monograph 35, 1985	Known Carcinogen Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen (Listed under "Polycyclic aromatic hydrocarbons")	A1 - Confirmed Human Carcinogen (as benzene soluble aerosol) A2 - Suspected Human Carcinogen	Present
Benz(a)anthracene 56-55-3	Supplement 7, 1987; Monograph 32, 1983; (Overall evaluation upgraded from 2B to 2A with supporting evidence from other data relevant to the evaluation of carcinogenicity and its mechanisms)	Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen (Listed under "Polycyclic aromatic hydrocarbons")	A2 - Suspected Human Carcinogen	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene 193-39-5	Supplement 7, 1987; Monograph 32, 1983	Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen Reasonably Anticipated To Be A Carcinogen (Listed under "Polycyclic aromatic hydrocarbons")		

4. FIRST AID MEASURES

Inhalation:	If affected, move person to fresh air. If breathing is difficult, administer oxygen. If not breathing or if no heartbeat, give artificial respiration or cardiopulmonary resuscitation (CPR). Immediately call a physician.
Skin contact:	For contact with hot molten material, immerse or flush skin with cold water for at least 15 minutes. Call a physician. Do not attempt to remove solidified material since removal may cause further tissue injury. Cold material over a burn should not be removed except by a physician. Remove cold material (not associated with a burn) with waterless handcleaner and then wash with soap and water.
Ingestion:	Ingestion not likely. If large amounts are swallowed, immediately call a physician.
Eye contact:	For contact with hot molten material, flush with large amounts of tepid water for at least 15 minutes. Immediately call a physician. For contact with vapors or dust, flush with large amounts of tepid water for at least 15 minutes. If symptoms or irritation occur, call a physician.
Notes to physician:	Recommended practice is to not attempt to remove hot material associated with a burn. Allow the solidified material to remain in place until cooled so it can naturally fall off. Natural separation will occur in 48-72 hours. If removal is attempted, mineral oil may be used to remove asphalt once it is cooled. For best results, work it into the skin around the material and allow the material to "float" off.
Medical conditions aggravated by exposure:	Preexisting skin, eye and respiratory disorders may be aggravated by exposure to components of this product.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media:	For small fires, Class B fire extinguishing media such as CO2, dry chemical, foam (AFFF/ATC) or water spray can be used. For large fires, water spray, fog or foam (AFFF/ATC) can be used. Fire fighting should be attempted only by those who are adequately trained and equipped with proper protective equipment.
Specific hazards:	This product is not a combustible material per the OSHA Hazard Communication Standard, but will ignite and burn at temperatures exceeding the flash point.
Special protective equipment for firefighters:	Avoid using straight water streams. Water spray and foam (AFFF/ATC) must be applied carefully to avoid frothing and from as far a distance as possible. Use water spray to cool exposed surfaces from as far a distance as possible. Keep run-off water out of sewers and water sources.
Flash point:	518 F; 270 C (Min)
Autoignition temperature:	No data available.
Flammable limits in air - lower (%):	Not applicable.
Flammable limits in air - upper (%):	Not applicable.
<u>NFPA rating:</u>	<u>HMS classification:</u>
Health: 2	Health: 2
Flammability: 1	Flammability: 1
Reactivity: 1	Reactivity: 1
Other: -	Special: *See Section 8 for guidance in selection of personal protective equipment.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions:	Keep public away. Isolate and evacuate area. Shut off source if safe to do so. Advise authorities and National Response Center (800-424-8802) if substance has entered a watercourse or sewer. Notify local health and pollution control agencies, if appropriate. Contain liquid with sand or soil. Recover and return product to source.
------------------------------	--

7. HANDLING AND STORAGE

Handling:

Comply with all applicable EPA, OSHA, NFPA and consistent state and local requirements. Use appropriate grounding and bonding practices. Store in properly closed containers that are appropriately labeled and in a cool well-ventilated area. Do not expose to heat, open flames, strong oxidizers or other sources of ignition. Do not cut, drill, grind or weld on empty containers since they may contain explosive residues.

When opening covers and outlet caps on storage tanks, use face shield and gloves to avoid possible injury from pressurized product. Keep heating coils and flues in storage tanks, trucks and kettles covered with product (8"). Do not overheat.

Avoid skin contact. Exercise good personal hygiene including removal of soiled clothing and prompt washing with soap and water.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Engineering measures:	Local or general exhaust required in an enclosed area or with inadequate ventilation.
Respiratory protection:	Not required under normal conditions in adequate ventilation. Use atmosphere supplying respirators in confined spaces or when vapors exceed permissible limits; otherwise, an organic vapor respirator with pre-filter for fumes can be used. Self-contained breathing apparatus should be used for fire fighting.
Skin and body protection:	Insulated gloves when handling hot material. Impermeable gloves (e.g nitrile, viton, tyvek/saranex 23) should be used to prevent skin contact of cold material.
Eye protection:	Goggles and faceshield when handling hot material.
Hygiene measures:	Rubberized suits or coats may be needed for some maintenance operations with hot material. Use chemical resistant apron or other protective clothing to avoid skin contact.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES:

Appearance:	Black Viscous Liquid, Solid Or Pellets
Physical state (Solid/Liquid/Gas):	Solid
Substance type (Pure/Mixture):	Mixture
Color:	Black
Odor:	Tar
Molecular weight:	Not determined.
pH:	Neutral
Boiling point/range:	No data available.
Melting point/range:	118-124 F; Softens
Decomposition temperature:	Not applicable.
Specific gravity:	1.22
Density:	10.2 lbs/gal @ 60 F
Bulk density:	No data available.
Vapor density:	No data available.
Vapor pressure:	Negligible @ 77 F
Evaporation rate:	No data available.
Solubility:	Negligible
Solubility in other solvents:	No data available.
Partition coefficient (n-octanol/water):	No data available.
VOC content(%):	No data available.
Viscosity:	No data available.