

**DESARROLLO DE UN MODELO PARA EL PROCESO DE COQUIZACION EN  
CRUDOS COLOMBIANOS**

**HÉCTOR JULIO PICÓN HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**DESARROLLO DE UN MODELO PARA EL PROCESO DE COQUIZACION EN  
CRUDOS COLOMBIANOS**

**TESIS DESARROLLADA DENTRO DEL CONVENIO  
DE COOPERACIÓN TECNOLÓGICA UIS - ICP**

**HÉCTOR JULIO PICÓN HERNÁNDEZ**

**Tesis de grado para optar al título de  
Magíster en Ingeniería Química**

**DIRECTORES**

**Profesor ARISTOBULO CENTENO HURTADO  
Universidad Industrial de Santander**

**Dr. EDGAR FRANCISCO PANTOJA AGREDA  
ECOPETROL - ICP**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos:

Al Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPETROL y a la Universidad Industrial de Santander, por la oportunidad de realizar este proyecto de investigación en el marco de sus programas de cooperación tecnológica.

Al equipo de dirección de tesis, Profesor Aristóbulo Centeno Hurtado y Edgar Francisco Pantoja Agreda, por sus valiosas contribuciones y participación en el desarrollo del presente trabajo.

Al equipo de investigación en fondos del Barril, Ingenieros Jesús Alirio Carrillo G, Edgar Francisco Pantoja A y Luís German Garzón Marengo (q.e.p.d) por su amistad, y aportes.

A todos los compañeros de trabajo, especialmente al equipo de trabajo de la planta piloto por su gran cooperación y estima.

Un agradecimiento muy especial a mi madre María cristina, a mi padre Héctor Emiro y mis hermanos Leonardo y Zandra, por su apoyo incondicional, mil gracias.

*Dedicatoria:*

*A mi Madre, Padre, hermanos, sobrino  
Mujer e hijo*

*Y*

*A la memoria de  
Luis German Garzón Marengo (q. e. p. d)*

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Marco teórico.....</b>	<b>5</b>
1.1 Modelamiento de la coquización.....	5
1.2 Formación de coque.....	7
1.2.1 Aspectos termodinámicos .....	7
1.2.2 Cinética intrínseca .....	10
1.2.3 Clasificación.....	10
<b>2. Metodología .....</b>	<b>12</b>
2.1 Descripción de la planta piloto de coquización.....	12
2.1.1 Sección de carga.....	12
2.1.2 Sección de reacción .....	12
2.1.3 Sección de recuperación de productos.....	13
2.2 Descripción del espectrofotómetro Ultravioleta visible .....	13
2.3 Descripción del Microscopio electrónico de barrido .....	13
2.4 Matriz de carga .....	14
2.4.1 Crudos seleccionados .....	14
2.4.1.1 Crudo Nafteno-aromático .....	15
2.4.1.2 Crudo asfálténico tipo ácido.....	16
2.4.1.3 Crudo asfálténico-parafínico .....	16
2.4.1.4 Crudo Nafténico – intermedio .....	17
2.4.2 Fracciones obtenidas .....	18
2.5 Experimentación .....	19
2.6 Generación del modelo .....	19
2.6.1 Selección de variables .....	20
2.6.2 Algoritmo no paramétrico (ACE) .....	20
<b>3. Resultados y análisis.....</b>	<b>22</b>
3.1 Crudos pesados procesados en la planta piloto de coquización .....	22
3.1.1 Crudo Nafteno-aromático .....	22
3.1.1.1 Caracterización de corrientes procesadas .....	22
3.1.1.2 Rendimientos de productos .....	24
3.1.2 Crudo asfálténico – tipo ácido.....	26
3.1.2.1 Caracterización de corrientes procesadas .....	26
3.1.2.2 Rendimientos de productos .....	27
3.1.3 Crudo asfálténico – parafínico .....	29
3.1.3.1 Caracterización de corrientes procesadas .....	29
3.1.3.2 Rendimientos de productos .....	30
3.1.4 Crudo nafténico – intermedio .....	31
3.1.4.1 Caracterización de corrientes procesadas .....	31
3.1.4.2 Rendimientos de productos .....	32
3.2 Influencia de las variables independientes .....	32
3.2.1 Residuo Carbón micro.....	33
3.2.2 Azufre.....	34
3.2.3 Saturados .....	35
3.2.4 Densidad.....	36
3.2.5 Insolubles en normal pentano e Insolubles en normal heptano .....	37

3.3 Ecuaciones constitutivas .....	38
3.4 Validación del modelo .....	43
3.5 Clasificación y análisis morfológico de los coques formados.....	49
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>66</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>68</b>
<b>Anexo A. Ejemplo de Aplicación .....</b>	<b>74</b>
A.1 Especificaciones de la aplicación .....	74
A.1.1 Configuración del equipo .....	74
A.1.2 Módulos de cálculo .....	75
A.1.3 Ejecución del programa .....	75
A.1.3.1 Ventana Rendimientos.....	76
A.1.3.1.1 Sección propiedades de la carga .....	77
A.1.3.1.2 Sección rendimientos.....	77
A.1.3.1.3 Sección naturaleza química de la carga .....	78
A.1.3.1.4 Sección morfología del coque .....	78
A.1.3.2 Predicción de rendimientos con las condiciones operacionales.....	80

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis SARA de los crudos pesados.....	14
Tabla 2. Análisis fisicoquímicos realizados a los crudos pesados.....	15
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del Nafteno-aromático. ....	15
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del Crudo asfáltico tipo ácido.....	16
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del Crudo asfáltico – parafínico.....	17
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del Crudo Nafténico – intermedio.....	17
Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo nafteno aromático. ....	22
Tabla 8. Análisis SARA de corrientes obtenidas del crudo nafteno aromático.....	23
Tabla 9. Contenido de metales en las corrientes del crudo nafteno aromático.....	23
Tabla 10. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo nafteno aromático. ....	25
Tabla 11. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo asfáltico – tipo ácido. ....	26
Tabla 12. Análisis SARA de las corrientes del crudo asfáltico –tipo ácido.....	27
Tabla 13. Contenido de metales en las corrientes del crudo asfáltico tipo ácido.....	27
Tabla 14. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico tipo ácido. ....	28
Tabla 15. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas a partir del crudo asfáltico – parafínico. ....	29
Tabla 16. Análisis SARA de las corrientes del crudo asfáltico –parafínico. ....	30
Tabla 17. Contenido de metales en las corrientes del crudo asfáltico parafínico. ....	30
Tabla 18. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico parafínico. ....	30
Tabla 19. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo nafténico – intermedio. ....	31
Tabla 20. Análisis SARA de las corrientes del crudo nafténico - intermedio. ....	31
Tabla 21. Contenido de metales en las corrientes del crudo nafténico intermedio. ....	32
Tabla 22. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico intermedio. ....	32
Tabla 23. Funciones generadas para la predicción en los rendimientos de los productos destilados.....	38
Tabla 24. Ecuaciones generadas para los rendimientos de productos destilados.....	39
Tabla 25. Polinomios transformados por corriente generada. ....	40
Tabla 26. Parámetros estadísticos de las ecuaciones generadas.....	41
Tabla 27. Caracterización fisicoquímica del fondo de validación “fondo de vacío-val”. ....	43
Tabla 28. Caracterización fisicoquímica de la corriente de validación fondo asfáltico-val. ....	45
Tabla 29. Coeficiente de variación en los rendimientos obtenidos (cargas de validación). ....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de procesos en función del contenido de metales en la carga.....	7
Figura 2. Fotografía de una muestra de coque perdigón (Elliot 2000) .....	8
Figura 3. Diagrama de fases para la mezcla fondo de vacío Athabasca y normal dodecano (Ali, 2002). .....	9
Figura 4. Cargas sometidas al proceso de coquización.....	18
Figura 5. Rendimiento en peso del coque en función del residuo carbón micro .....	33
Figura 6. Rendimientos corrientes livianas en función del residuo carbón micro.....	33
Figura 7. Rendimiento de coque en función del azufre en la carga.....	34
Figura 8. Rendimientos de corrientes livianas en función del azufre en la carga.....	34
Figura 9. Rendimiento de coque en función de los saturados en la carga .....	35
Figura 10. Rendimiento de ctes livianas en función de los saturados en la carga .....	35
Figura 11. Rendimiento de coque en función de la densidad de la carga .....	36
Figura 12. Rendimientos de corrientes livianas en función de la densidad en la carga.....	36
Figura 13. Rendimientos de Coque en función de los insolubles (nC7 y nC5) .....	37
Figura 14. Rendimientos de livianos en función de los insolubles en n-heptano .....	37
Figura 15. Error residual versus predicción de rendimientos .....	43
Figura 16. Rendimientos calculados con el modelo para la carga de validación (fondo de vacío -val) .....	44
Figura 17. Comparación de rendimientos calculados con el modelo versus los rendimientos obtenidos en planta piloto para la carga de validación “fondo de vacío-val” .....	45
Figura 18. Rendimientos calculados con el modelo para la carga de validación (fondo asfáltico -val) .....	46
Figura 19. Comparación de rendimientos calculados con el modelo versus los rendimientos obtenidos en planta piloto para la carga de validación “fondo asfáltico – val” .....	47
Figura 20. Ejemplos de estructuras poliaromáticas.....	50
Figura 21. Mecanismo de condensación en poliaromáticos .....	51
Figura 22. Bahías carbonadas (3, 4, 5) en una molécula poliaromática.....	51
Figura 23. Relación poliaromática en peso (tetra-aromáticos/tri-aromáticos), versus el porcentaje en peso del residuo carbón micro en las cargas coquizadas. ....	53
Figura 24. Porcentaje en peso de penta-aromáticos versus el % wt de residuo carbón micro en las cargas coquizadas. ....	53
Figura 25 Relación poliaromática en peso (di-aromáticos/tri-aromáticos) %wt, versus el porcentaje en peso del residuo carbón micro en las cargas coquizadas. ....	54
Figura 26. Micrografía SEM 500X del coque formado a partir de un crudo nafteno-aromático .....	55
Figura 27. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de un crudo nafteno-aromático. ....	56
Figura 28. Micrografía SEM 5000X del coque formado a partir de un crudo nafteno-aromático .....	56
Figura 29. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático .....	57
Figura 30. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático. ....	57
Figura 31. Micrografía SEM 5000X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático. ....	58

Figura 32. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir de fondos asfálticos del fondo de vacío del crudo nafteno-aromático. ....	59
Figura 33. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir del crudo reducido asfáltico tipo ácido. ....	60
Figura 34. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir del fondo de vacío crudo asfáltico intermedio. ....	60
Figura 35. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo ácido. ....	61
Figura 36. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo ácido. ....	62
Figura 37. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo ácido. ....	62
Figura 38. Micrografía SEM 500 $\mu$ m del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico. ....	63
Figura 39. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico. ....	64
Figura 40. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico. ....	64
Figura 41. Micrografía SEM 50X del coque formado a partir del aceite desmetalizado crudo asfáltico intermedio. ....	65
Figura 42. Ventana Panel de control - personalizar la configuración regional. ....	75
Figura 43. Ventana opciones de cálculo del modelo de coquización ....	76
Figura 44. Secciones de la ventana rendimientos. ....	77
Figura 45. Ejemplo de Mensajes en la naturaleza química de la carga ....	78
Figura 46. Ventana morfología del coque. ....	79
Figura 47. Ejemplo del formulario ejecutado "Rendimientos". ....	79
Figura 48. Secciones de la ventana condiciones operacionales ....	80

## RESUMEN

### TITULO:

DESARROLLO DE UN MODELO PARA EL PROCESO DE COQUIZACION EN CRUDOS COLOMBIANOS \*

### AUTOR

Picón Hernández, Hector Julio.\*\*

### PALABRAS CLAVES

Crudos colombianos, modelo, ruptura térmica, coquización, coque, morfología.

### DESCRIPCION

En la evaluación de tecnologías factibles, se hace necesario contar con herramientas que predigan los rendimientos de los procesos de refinación en forma eficaz. En las refinerías comúnmente se realizan las predicciones de rendimientos de productos del proceso de coquización a partir de métodos gráficos generalizados, los cuales correlacionan los rendimientos de productos en un limitado intervalo de calidad de cargas.

En este trabajo, se desarrolló un modelo experimental de coquización predictivo de rendimientos de productos partiendo de las propiedades fisicoquímicas de las cargas a procesar. Las características fisicoquímicas de las cargas fueron correlacionadas en forma multivariable con los rendimientos de los productos obtenidos (diesel, destilados medios, coque, etc.); lográndose las ecuaciones constitutivas necesarias para el desarrollo del modelo que identifiquen la corriente a alimentar y su repercusión en el rendimiento de productos tipo diesel, destilados medios, etc. En resumen, el análisis estadístico, junto con la reproducción de las condiciones de operación en la planta piloto de coquización, permitieron implementar y validar el modelo experimental para el proceso de coquización.

Así mismo, se realizó una clasificación morfológica de los coques obtenidos a partir de los crudos colombianos Castilla y Jazmín. Estos crudos de naturaleza pesada, luego de ser fraccionados en las diferentes etapas de refinación fueron caracterizados fisicoquímicamente y sometidos al proceso de coquización. Las conclusiones de este trabajo se basan en los resultados de la caracterización de la composición química de la carga por tipo de carbono aromático empleando espectrofotometría ultravioleta visible y las correspondientes micrografías adquiridas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), en un intervalo de ampliación de 100X a 5000X para las muestras de los coques formados. Los resultados de este trabajo permitieron establecer los intervalos de clasificación morfológica en función de la relación de concentración de poliaromáticos (tetra aromático a tri aromático y di aromático a tri aromático) de las diferentes cargas coquizadas. Además, se pudo determinar que los altos contenidos de calcio y azufre en las cargas promueven morfologías tipo perdigón asociado.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Aristóbulo Centeno Hurtado

## ABSTRACT

### TITLE:

DEVELOPMENT A MODEL FOR THE COKING PROCESS IN COLOMBIAN CRUDE OILS \*

### AUTHOR:

Picón Hernández, Héctor Julio.\*\*

### KEY WORDS:

Colombian crude oils, coking, model.

### DESCRIPTION

For the evaluation of feasible technologies, it is necessary to have tools to predict the yields of the refining processes in an efficient manner. In refineries commonly performed predictions yield of coking process with graphics widespread methods. These methods correlate yields products in a limited range of quality of the feedstocks.

In this work, itself developed an experimental model for the process of coking predictive yields products based on the physical and chemical properties of feedstocks to be processed. The physical and chemical properties of feedstocks were correlated with yields of products obtained (diesel, distillates, coke, etc.) in form multivariable; Achievement constitutive equations necessary for the development of model that identifies the feedstock and their impact on yield of products (diesel, distillates, coke, etc). In summary, statistical analysis, in partnership with the reproduction of operating conditions in the pilot plant coking allowed implement and validate the experimental model for the coking process

It achieved a morphologic classification of cokes obtained from Colombian crude oils. These crudes of heavy nature, after being fractioned in the different stages of refining they were characterized physicochemically and submitted to the process of coking. The conclusions of this work are based on the results of the characterization of the chemical composition feedstock's for type of aromatic carbon using ultraviolet visible spectroscopy and the correspondent micrographies with scanning electron microscope (SEM), in an interval of enlargement of 100X to 5000X for formed cokes. The results of this work permitted establishing the intervals of morphologic classification in terms of the concentration ratio of poly-aromatic (tetra aromatic to triaromatic and diaromatic to triaromatic) in the feedstocks. Besides itself could determine that elevates contained calcium and sulphur in feedstocks promote morphologies type associated- shot.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Director Aristóbulo Centeno Hurtado

# INTRODUCCIÓN

En términos energéticos, actualmente la economía mundial, muestra un panorama petrolero caracterizado por los altos precios en el crudo tipo Brent (75 - 135 dólares el barril), descenso en la producción y hallazgo de crudos de alta calidad, alto diferencial de precios entre crudos con diferentes calidades (incluye pesados), y la saturación en la capacidad refinadora. Estas características obligan a la industria petrolera a plantear nuevas estrategias y metodologías para estabilizar el mercado energético mundial. La utilización racional de materias primas tipo crudos pesados, extrapesados y materiales bituminosos, se presenta como una alternativa en el mejoramiento de los márgenes de refinación y la eficiencia energética.

El aumento en las reservas de crudos pesados, extrapesados y en general todo tipo de material bituminoso, lo mismo que la gran cantidad de fondos atmosféricos y/o de vacío que son fracciones con altos puntos de ebullición y material asfáltico que se generan en los procesos de refinación, justifican la investigación por parte de la comunidad científica e industrial para la búsqueda de soluciones en su tratamiento y mejor aprovechamiento. Además, las fracciones pesadas hacen más dispendiosas las operaciones de mejoramiento en el margen de refinación, requiriéndose metodologías especiales para lograr una mayor conversión [25].

Los crudos pesados se caracterizan por la baja relación hidrógeno / carbono, alto contenido de heteroátomos como azufre, nitrógeno, níquel, vanadio y bajos rendimientos de hidrocarburos livianos cuando son sometidos a destilación, sólo el 50% del bitumen puede recuperarse por destilación al vacío [25]. Por tanto, se hace necesario el uso de procesos de alta conversión los cuales transformen las fracciones pesadas y extrapesadas en hidrocarburos valiosos.

Los procesos de alta conversión se clasifican en tres grupos: Primer grupo: procesos de Craqueo catalítico el cual incluye el uso de catalizadores y energía para producir hidrocarburos livianos. Segundo grupo: procesos de hidrocraqueo el cual emplea hidrógeno en presencia de un catalizador y el tercer grupo: procesos de ruptura térmica el cual solo utiliza altas temperaturas para producir hidrocarburos más livianos.

El proceso de coquización se ubica en el tercer grupo de las tecnologías de alta conversión, transformando las fracciones pesadas, mediante una ruptura térmica basada en largos tiempos de reacción en un recipiente adiabático el cual asegura que las reacciones de craqueo se llevan en su totalidad [21]. La coquización para operar en forma continua debe emplear dos recipientes adiabáticos, mientras uno está recibiendo la corriente procedente del horno, al otro recipiente se le está removiendo el coque producido. El proceso de coquización se realiza en fase líquida convirtiendo la fracción residual en destilados, gases y coque. Las

reacciones de condensación dan lugar a un coque altamente poli-aromático reteniendo contaminantes tipo azufre, níquel, vanadio y nitrógeno.

Las ventajas que ofrece la coquización son: a) incrementa la capacidad de conversión especialmente direccionada a destilados medios (tipo diesel); b) reduce la producción de combustóleo (fuel oil No 6) y genera un material conocido en el mercado como *coque del petróleo* utilizado por las industrias del aluminio, cemento, cerámica, refractarios, etc. Según legislaciones ambientales Europeas y de la agencia de protección ambiental Estadounidense, a partir del año 2008 en los combustibles tipo combustóleo (Fuel oil No 6) el porcentaje máximo permitido para el azufre será del 0,1% en peso [11]. Las anteriores exigencias ambientales orientan hacia la reducción en la producción de combustóleo; c) es una herramienta efectiva en programas de impacto ambiental (Combustibles limpios), por ser productoras de cargas más limpias a las unidades de hidrot ratamiento; d) es una tecnología económicamente rentable y factible, en proyectos que involucran el procesamiento de grandes cantidades de cargas pesadas; e) es una de las tecnologías más efectivas en la descarbonización y desmetalización de corrientes pesadas obtenidas en las operaciones de destilación, al igual que para el material bituminoso; f) es proveedor de carga a los procesos de hidrot ratamiento en un intervalo de aporte del 20 - 40%. Estos aspectos inducen a considerar el proceso de coquización como una alternativa muy factible para las refinerías en el escenario del manejo y mejor aprovechamiento de todo tipo de material asfáltico [39].

En la evaluación de tecnologías factibles, se hace necesario contar con herramientas que predigan los rendimientos de los procesos de refinación en forma eficaz. En las refinerías comúnmente se realizan las predicciones de rendimientos de productos del proceso de coquización a partir de métodos gráficos generalizados, los cuales correlacionan los rendimientos de productos en un limitado intervalo de calidad de cargas [16, 32, 22]; brindando información referente a la tendencia de cambio de los mismos. El inconveniente de estos métodos es su restringido intervalo de aplicación por cuanto se han elaborado con cargas de calidades específicas y no se han tenido en cuenta factores adicionales de composición química, física y sus interacciones. Por consiguiente, se precisa de un modelo de coquización predictivo de rendimientos basado en un amplio intervalo de propiedades fisicoquímicas de las cargas a coquizar.

Ahora bien, el modelamiento matemático con hidrocarburos pesados requiere de la obtención de propiedades fisicoquímicas, termodinámicas, y fenómenos de transporte en condiciones reales de operación (temperatura, presión, tiempo de residencia) para hacer el modelo fiable y preciso. Sin embargo, la naturaleza compleja y multicomponente de las fracciones pesadas limitan la obtención de las anteriores propiedades, restringiendo la viabilidad de los modelos matemáticos [4, 29, 59, 7,10].

En este trabajo, se desarrolló un modelo experimental de coquización predictivo de rendimientos de productos partiendo de las propiedades fisicoquímicas de las

cargas a procesar. Las características fisicoquímicas de las cargas fueron correlacionadas en forma multivariable con los rendimientos de los productos obtenidos (diesel, destilados medios, coque, etc.); lográndose las ecuaciones constitutivas necesarias para el desarrollo del modelo que identifiquen la corriente a alimentar y su repercusión en el rendimiento de productos tipo diesel, destilados medios, etc. En resumen, el análisis estadístico, junto con la reproducción de las condiciones de operación en la planta piloto de coquización, permitieron implementar y validar el modelo experimental para el proceso de coquización de crudos colombianos.

Los altos porcentajes de coque formado durante el proceso de coquización, motivan y orientan en la investigación y desarrollo de nuevas aplicaciones, con el objeto de incrementar su valor y aprovechamiento en el mercado energético y químico. En el presente estudio se realiza una clasificación morfológica de los coques obtenidos a partir de las fracciones refinadas provenientes de los crudos colombianos de naturaleza pesada. Estos crudos, se procesaron en las diferentes etapas de refinación obteniéndose las fracciones con altos puntos de ebullición, las cuales se caracterizaron fisicoquímicamente y se sometieron al proceso de coquización lográndose las respectivas muestras de coque. Los coques obtenidos fueron clasificados morfológicamente con ayuda del microscopio de barrido electrónico (SEM), en coques tipo perdigón, perdigón asociado y coque esponja.

Como objetivo general, se propuso desarrollar un modelo predictivo de rendimientos de destilados y coque en el proceso de coquización con cargas tipo fondos de vacío, fondos asfálticos, crudo reducido, aceites desmetalizados provenientes de crudos colombianos que correlacione las características fisicoquímicas que se determinaron como más relevantes (densidad, porcentaje de asfalteno, azufre, etc.) con los rendimientos obtenidos en planta piloto de coquización. Para lo cual, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Analizar y definir las propiedades fisicoquímicas de las cargas que pueden correlacionarse con los rendimientos de los productos.
- Identificar microscópicamente los diferentes tipos de coques (perdigón, esponja y /o aguja) obtenidos a partir de las cargas coquizadas.
- Generar la matriz de rendimientos (destilados y coque) y de propiedades de las cargas, con el objetivo de obtener las correlaciones para la generación del modelo de coquización.
- Desarrollar y validar el modelo experimental de coquización con cargas provenientes de crudos colombianos.

Ahora bien, el presente documento se divide en cuatro capítulos, distribuidos así: En el primer capítulo se hace la exposición del marco teórico en los aspectos de

modelamiento y formación de coque (termodinámica, cinética y clasificación morfológica). En el capítulo segundo se hace una descripción de la metodología empleada. El capítulo tercero presenta los resultados obtenidos, junto con la clasificación morfológica de los coques formados. Finalizando, con el capítulo cuarto donde se concluye y se hacen las recomendaciones del caso. En el anexo se adjunta un ejemplo de aplicación del modelo de coquización implementado en una plataforma de visual Basic-Excel.

# 1. Marco teórico

## 1.1 Modelamiento de la coquización

El modelamiento de los procesos de ruptura térmica de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular ha sido extensivamente estudiado y aplicado en la solución de problemas de optimización y control en unidades industriales de pirólisis. Destacándose, modelos en la producción de etileno, propileno y otros monómeros en donde el objetivo es minimizar las reacciones de coquización [56, 20, 41]. Del mismo modo, se han modelado procesos de ruptura térmica con mezclas binarias y ternarias de hidrocarburos livianos. Estos estudios reflejan la complejidad inherente al tratar de modelar reacciones de ruptura térmica con hidrocarburos de mayor peso molecular [19].

La naturaleza compleja y multicomponente de los crudos pesados limita la medición y caracterización en condiciones reales de operación de propiedades fisicoquímicas, termodinámicas, al igual que los parámetros involucrados en los fenómenos de transporte, factores requeridos en el modelamiento matemático, lo cual restringe la viabilidad del tratamiento matemático para modelar con hidrocarburos pesados [4, 29, 59, 7, 10].

Ahora bien, los crudos pesados, presentan gran cantidad de moléculas con alto peso molecular conocidas como asfaltenos, las cuales son promotoras en la formación de coque [36, 53]. La caracterización de la composición molecular de los asfaltenos es muy limitada, debido a su interacción con moléculas similares tipo resinas, lo cual dificulta su separación. Se han construido mecanismos de separación tipo filtración a alta presión y temperatura con resultados aceptables [5]. Sin embargo, la complejidad molecular sigue siendo evidente y se recurre al empleo de compuestos modelo [6].

Del mismo modo, se están implementando técnicas de fluorescencia espectroscópica apoyadas con algoritmos de regresión parcial por mínimos cuadrados para la predicción del contenido de asfaltenos y resinas en fracciones pesadas. Predicción aceptable comparada con el procedimiento tradicional SARA (**S**aturados, **A**romáticos, **R**esinas y **A**sfaltenos), la cual es una metodología tediosa [48].

Autores como Barman Bhajendra et al. [9], Mansfield et al. [33] y Mehrotra [34] presentan una recopilación muy completa de los avances técnicos para la caracterización de las fracciones pesadas. Además, se incluye entre la recopilación una lista de los nuevos métodos analíticos aprobados por la sociedad americana de pruebas y materiales (ASTM).

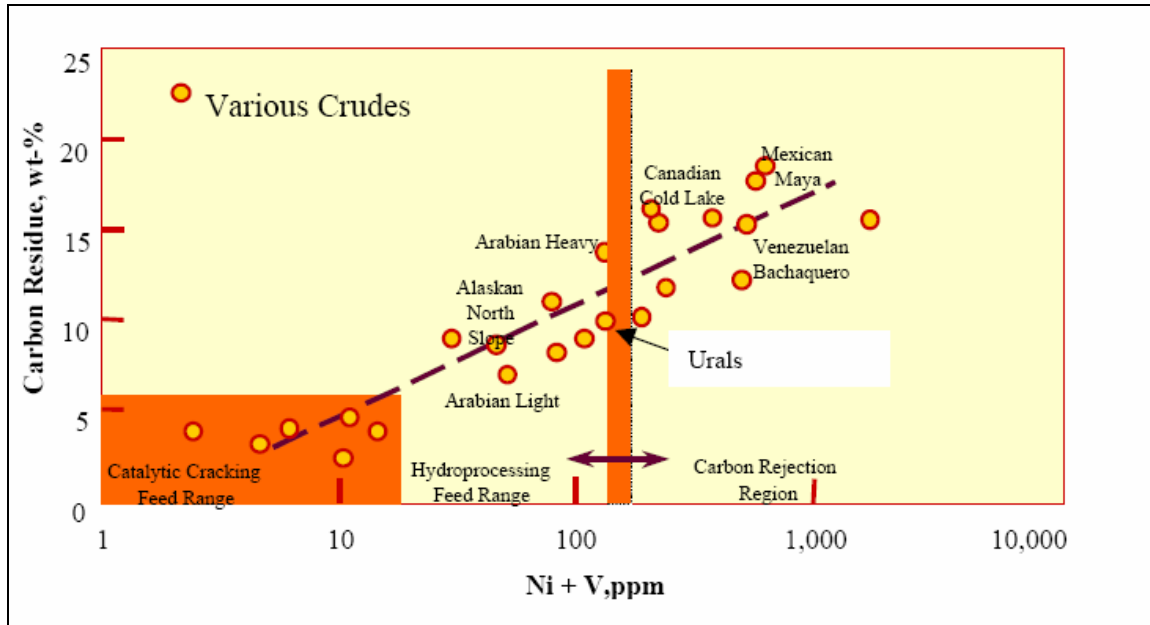
Las limitaciones en la medición de propiedades fisicoquímicas y de transporte en condiciones reales de proceso, ha orientado el modelamiento y la simulación de los procesos que involucran hidrocarburos de alto peso molecular hacia formas que representen las cargas pesadas de manera menos compleja. Muchos investigadores han desarrollado metodologías, entre las que se cuenta la generación de pseudo componentes o “lumping” y el uso de compuestos modelo en los que se simula el craqueo de asfaltenos [50]. Además, existen estudios teóricos a nivel de modelos mecanísticos en los que involucran compuestos modelo [63, 12]. Sin embargo, estos modelos no son aplicables a las condiciones de operación reales debido a la complejidad de las cargas y a la limitación de disponer de un modelo cinético detallado.

Así mismo, en el desarrollo de modelos teóricos varios investigadores se han basado en simulaciones tipo MONTECARLO las cuales incorporan mas de 10000 componentes, con el objetivo de conformar una estructura asfáltica representativa, que permita definir la función de densidad probabilística. Sin embargo, se presentan dificultades en la solución, además que se requiere de altos tiempos computacionales [51, 37, 67].

Recientes estudios correlacionan los rendimientos de coque con la temperatura de operación para la pirólisis de cargas, empleando la ecuación de Robertson [64]. Se obtiene una predicción aceptable para el rendimiento de coque con la temperatura en donde los parámetros de la ecuación varían linealmente con el recíproco de la aromaticidad de la carga. Así mismo, aplicaciones industriales en procesos térmicos emplean el análisis estadístico para predecir la formación de coque durante la ruptura térmica de fondos de vacío, en donde se correlaciona la relación carbono/hidrógeno y el contenido de metales con el rendimiento del coque [26]. Del mismo modo, en operaciones que involucran fracciones pesadas y extrapesadas se emplean modelos estadísticos como mecanismos de predicción debido a la complejidad y naturaleza de las cargas [15, 23, 24]. Por consiguiente, bajo este marco teórico se plantea la generación de un modelo experimental que permita predecir los rendimientos en el proceso de coquización en condiciones reales de operación a partir de la calidad de las cargas (fondos atmosféricos, fondos de vacío, etc.) provenientes de los crudos colombianos.

Las fracciones destiladas con altos porcentajes en residuo carbón y metales, son preferiblemente refinadas bajo esquemas tecnológicos de rechazo de carbón (coquización, extracción, etc.) en lugar de tecnologías de adición de hidrógeno {hidrotratamiento (HDT), hidroruptura (HCK), etc.} [39], [58]. La Figura 1, proporciona la región de factibilidad por tipo de tecnología más adecuada en el procesamiento de corrientes contaminadas con metales, en función del porcentaje de residuo carbón micro y la sumatoria de las concentraciones de Níquel y Vanadio presentes en las cargas a procesar.

Figura 1. Tipos de procesos en función del contenido de metales en la carga  
(Fuente SFA Pacific - Phillips y Liu, 2002) [39].



Ahora bien, el modelo estadístico no paramétrico empleado en el desarrollo del presente trabajo utiliza el algoritmo ACE (“alternating conditional expectation”) con estimativos de Kernel, desarrollado por Breiman y Friedman. El algoritmo Friedman es el equivalente al método ANOVA para dos factores en el contexto paramétrico. Básicamente el algoritmo consiste en ordenar los datos por intervalos, reemplazándolos por su respectivo orden y considerando la existencia de datos idénticos. Una vez ordenados se procede al cálculo de las varianzas. El algoritmo ACE se ha constituido en una herramienta universal en el análisis de datos multivariados por su eficacia en el tratamiento de distribuciones no lineales [62].

## 1.2 Formación de coque

Los procesos térmicos están limitados por la formación de coque. A continuación se presentan los aspectos termodinámicos, cinéticos y morfológicos más significativos en el estudio de la formación de coque.

### 1.2.1 Aspectos termodinámicos

Speight (1999) [59] presenta esquemas de formación de coque en donde se involucran reacciones de condensación (coquización bimolecular). Sin embargo, estudios recientes orientan a tener en cuenta la termólisis del sistema alquil-

aromático en la iniciación de la reacción por cuanto produce especies volátiles (parafinas y olefinas) y no volátiles (aromáticos). Por consiguiente, en estudios de formación de coque se debe incluir una relación entre el contenido y calidad de los asfaltenos [64, 52].

Las condiciones operativas (temperatura y presión) y la calidad de la carga, son predominantes en la formación de coque. Muestras industriales de coque conducen afirmar que una clase de coque no muy deseable “tipo perdigón” (ver Figura 2), se puede producir cuando cargas con altos contenidos en asfaltenos son procesadas en esquema de máximo rendimiento de destilados [18, 38].

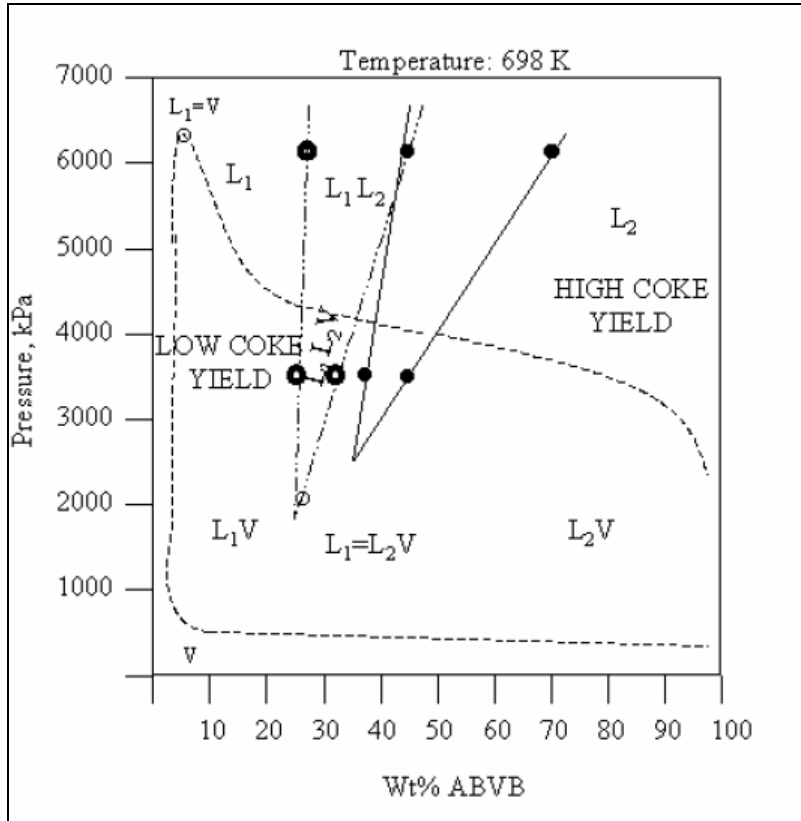
Figura 2. Fotografía de una muestra de coque perdigón (Elliot 2000)



Así mismo, los efectos de las condiciones operacionales y la incorporación de aditivos (tipo fosfatos y arcillas) en el rendimiento del coque han sido investigados, con resultados positivos en el control de la formación del coque [17, 42]. Resultados similares en estudios de deposición de coque son obtenidos por Reyniers y Froment [46] pero adicionando compuestos azufrados.

La Figura 3, presenta los datos experimentales en condiciones isotérmicas del rendimiento de coque con la variación de la presión. El incremento en los rendimientos de coque sigue la tendencia observada tanto en planta piloto como en planta industrial, en donde principalmente las reacciones de condensación se orientan a incrementar las fracciones de hidrocarburos más pesados [2].

Figura 3. Diagrama de fases para la mezcla fondo de vacío Athabasca y normal dodecano (Ali, 2002).



En resumen, en el diagrama de fases para la mezcla normal dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ) y fondo de vacío Athabasca "Athabasca Bitumen Vacuum Bottoms" (ABVB) se pueden observar dos regiones de rendimiento de coque dependiendo de la calidad de la carga (ABVB). Así mismo, Ali concluye: "El estado de la carga (líquida-vapor, líquida-líquida, líquida-líquida-vapor) tiene un efecto relevante en el rendimiento de coque. Además, cambios pequeños en la composición de la carga a temperatura y presión constantes, pueden ocasionar reducciones o incrementos en el rendimiento del coque" [2].

Los diagramas de fases (líquido-líquido-vapor) ayudan a analizar la precipitación de coque y asfaltenos [35]. Siendo mayor el rendimiento en la región L1L2V que en la región L1V (ver Figura 2). Por consiguiente, el comportamiento de las fases y la teoría de los diagramas de fases identifican las rutas críticas en la precipitación de coque, interrelacionando las reacciones de coquización y el comportamiento de la fase líquida donde la estructura de coque se forma [1].

### **1.2.2 Cinética intrínseca**

El análisis cinético es una herramienta que permite conocer el grado de conversión de las cargas en productos. Las reacciones químicas son afectadas por variables como temperatura y tiempo de residencia, las cuales influyen en el rendimiento y distribución de productos. Banejee et al. [8] y otros autores como Raud, Lioznov, Yushina y Smidovich, al igual que Schucker [54] describen el proceso como una cinética de primer orden. Así mismo, Albright & Marek [3], establecen que la geometría del reactor al igual que su composición metalúrgica cataliza reacciones de coquización para ellos indeseables.

En la década de los noventa, se propusieron modelos cinéticos con períodos de inducción en la formación de coque, en donde la presencia de asfaltenos en la fase líquida influye en la velocidad de formación del coque [65]. De igual manera, se establece que el contenido de asfaltenos es un buen indicador en la determinación de la tendencia a la coquización de la carga [55]. Así mismo, Rahimi et al. [42, 43] encuentran cómo la calidad de la fase líquida, específicamente lo relativo a su viscosidad, determina la estructura del coque formado.

En resumen, en el período de inducción según el modelo de Wiehe [66] la fase líquida (solubles en n-heptano) mantiene los asfaltenos en suspensión e inhibe la formación de coque. Finalizado éste período los asfaltenos comienzan a precipitarse formando una fase asfáltica donde las reacciones de coquización ocurren rápidamente.

Actualmente, se encuentra en progreso el desarrollo de modelos cinéticos similares a los procesos de viscorreducción. Ahora bien, los largos tiempos de residencia, para el proceso de coquización, hacen más complejo el modelamiento porque el esquema cinético con 450 componentes principales se cuadriplica en los mecanismos de reacción, pasando de 370 reacciones para el caso de la viscorreducción a 1600 reacciones en la coquización [14]. Cabe destacar la necesidad de estudiar y seguir analizando los mecanismos de reacción, para escoger las reacciones predominantes, al igual que los componentes principales, para el desarrollo de modelos mecanísticos del proceso de coquización.

### **1.2.3 Clasificación**

La determinación de la morfología de los coques, su textura, y la porosidad son indicadores importantes en la calidad de los coques formados durante el proceso de coquización. Microscópicamente se puede hacer la clasificación del tipo de coque mediante el empleo del microscopio de luz polarizada y el microscopio electrónico de barrido (SEM).

La medición de propiedades ópticas empleando el microscopio de luz polarizada, puede presentar muchos problemas ocasionados principalmente por el tratamiento

que se le debe dar a la muestra de coque. Por consiguiente, la muestra se puede deformar fácilmente durante la limpieza, pulida y brillo destruyendo las características a examinar. Siendo preferible realizar mediciones con técnicas no destructivas {microscopio de barrido electrónico (SEM), “nuclear magnetic resonance imaging (NMRI)”, “computed tomography (CT)”} que orienten los patrones de formación del coque, su estructura y distribución porosa al igual que su forma y distribución dentro del reactor [27].

Ahora bien, el proceso de coquización incrementa la agregación o asociación molecular en el coque formado extendiéndose a los dominios de la mesofase. La viscosidad de la mesofase controla la coalescencia, y ésta a su vez depende de la composición química del material bituminoso y su disponibilidad de transferir hidrógeno a los radicales activos [36]. Estos radicales contribuyen a mantener una baja viscosidad en la mesofase conduciendo a la formación de un coque anisotrópico. Por lo tanto, es importante conocer la transformación de estos materiales bituminosos en su mesofase (300 – 400 ° C), la cual es un factor importante en la manufactura de los diferentes tipos de fibras de carbono.

El coque se clasifica en tres clases: tipo perdigón, esponja y aguja. Siendo los dos últimos de mayor calidad los cuales se emplean en la elaboración de ánodos para la electrólisis del aluminio y la elaboración de grafito respectivamente [27].

En el presente trabajo se examinó y analizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM), la estructura de los coques formados a partir de las fracciones refinadas provenientes de crudos colombianos clasificándolos según sus diferentes clases en: perdigón, asociación tipo perdigones, esponja y aguja.

## **2. Metodología**

El capítulo dos resume la metodología empleada en el desarrollo de la investigación; seguida de una breve descripción de la planta piloto de coquización. Finalmente, se presenta la caracterización fisicoquímica de los crudos utilizados para la obtención de las corrientes de alimento a la planta piloto de coquización.

La investigación desarrollada se fundamentó en los siguientes pasos: Primero, revisión bibliográfica y consolidación de información adquirida. Segundo, diseño y desarrollo de la matriz experimental (corridos en planta piloto de coquización) para la obtención de los destilados y coques necesarios para la generación del modelo de coquización. Tercero, desarrollo de las correlaciones de los rendimientos de los productos del proceso de coquización con las propiedades fisicoquímicas de las cargas alimentadas. Cuarto, desarrollo y verificación del modelo de coquización obtenido.

Ahora bien, el modelado estadístico requiere de datos experimentales. A continuación, se hace una breve descripción de la planta piloto de coquización como fuente básica en la obtención de corrientes y condiciones operativas. Así mismo, se presenta el equipo empleado en la caracterización de las cargas coquizadas por tipo de carbono poliaromático y el microscopio electrónico de barrido.

### **2.1 Descripción de la planta piloto de coquización**

La planta piloto de coquización, está diseñada y construida con tecnología del Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPETROL.S.A. [40]. Consta de las siguientes secciones:

#### **2.1.1 Sección de carga**

La carga (fondos de vacío, fondos asfálticos y/o crudos pesados) previamente calentada, se mantiene a una temperatura de 60 ° C - 180 ° C, mediante calentamiento eléctrico tipo resistencias. El tambor de alimento al reactor está soportado sobre una balanza que permite cuantificar la cantidad de carga procesada en la corrida.

#### **2.1.2 Sección de reacción**

La carga precalentada en la sección de carga, es alimentada con una bomba tipo pistón hacia la batería horno-reactor. El flujo manejado por la unidad se encuentra en un intervalo de 0 - 85 g/min.

La estructura del horno es un cilindro de monel de 0,1m de diámetro y 0,4m de altura, calentado por resistencias eléctricas de 220 voltios, las cuales se encuentran recubiertas con un aislamiento térmico protegido por una coraza de acero inoxidable. Se emplea acero inoxidable 316 con bajo contenido de níquel, para la construcción del reactor el cual es básicamente un cilindro de 0,085m diámetro interior y 0,4m de longitud. El reactor es alimentado por la parte inferior. La temperatura de la batería horno-reactor, es monitoreada con termocuplas tipo K ubicadas en las zonas superior, media e inferior de éste.

### **2.1.3 Sección de recuperación de productos**

El efluente del reactor es enviado a un separador, que esta construido en acero inoxidable 316. En el separador, por vaporización instantánea de los productos provenientes del reactor, se fracciona en una corriente liviana (naftas y gases) que pasa a un condensador y en una corriente pesada (destilados tipo gasóleos) que se acumula dentro del separador hasta el final de la corrida.

La nafta proveniente del condensador, es recolectada por el fondo del tambor también construido en acero inoxidable. Los gases, que salen por la cima son cuantificados en un medidor de gases y luego son llevados a un tanque de neutralización con soda, con el objetivo de neutralizar el alto contenido de ácido sulfhídrico.

## **2.2 Descripción del espectrofotómetro Ultravioleta visible**

Los análisis de composición química por tipo de carbono poliaromático en las cargas coquizadas fueron realizados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) con un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-VIS), Hewlett Packard modelo (HP-8453). Los resultados de la composición detallada de las fracciones coquizadas por tipo de carbono poliaromático a partir del espectro ultravioleta visible, fueron calculados con ayuda de la metodología SHELL (SMS - 2783-95).

## **2.3 Descripción del Microscopio electrónico de barrido**

El análisis microscópico realizado en los coques formados a partir de las cargas coquizadas, se efectuó con ayuda de un microscopio electrónico de barrido "scanning electron microscope" (Ambiental FEI Quanta 200), equipado con un detector de rayos X por energía dispersa. Se examinaron las superficies externas e internas de los coques, previamente recubiertas con oro. Las imágenes observadas cuyas micrografías se presentan en el presente documento fueron obtenidas usando un detector de electrones secundarios (ETD). Se adquirieron imágenes en el intervalo de 100X a 5000X de ampliación para los diferentes

coques procedentes de las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización, consiguiéndose información referente a la morfología del coque obtenido. En la parte inferior de las micrografías SEM, se describen algunos parámetros de operación del microscopio, y la línea de escala con la cual puede estimarse el tamaño de las zonas de interés (mm simboliza milímetros y  $\mu\text{m}$  micrómetros).

La planta piloto de coquización permitió simular las condiciones operativas relevantes en el proceso y obtener los rendimientos de productos; incluyendo el coque formado que dependiendo del tipo de carga presentó características bien definidas. Consecutivamente el coque obtenido fue clasificado con ayuda del microscopio electrónico de barrido, según su naturaleza morfológica (tipo perdigón, esponja y /o aguja). Por tanto, para el desarrollo del presente modelo se emplearon 15 cargas las cuales se evaluaron en la planta piloto según la matriz de carga que se presenta en la siguiente sección.

## 2.4 Matriz de carga

La matriz de carga se realizó con las fracciones refinadas obtenidas mediante destilación (atmosférica y al vacío) y / o desasfaltado con solvente en los siguientes crudos colombianos de naturaleza pesada que se caracterizan por su alto contenido en material asfáltico (ver Tabla 1) los cuales se clasificaron en: a) Crudo Nafteno-aromático. b) Crudo asfáltico tipo ácido. c) Crudo asfáltico-parafínico. d) Crudo Nafténico – intermedio.

Tabla 1. Análisis SARA de los crudos pesados

SARA	Nafteno-aromático	Asfáltico tipo ácido	Asfáltico-parafínico	Nafteno - intermedio
Saturados % peso	24	39	26.1	22
Aromáticos % peso	41	37	40	33
Resinas % peso	16.7	9.5	31	22.9
Asfaltenos % peso	14.1	11.4	2.6	12.5

### 2.4.1 Crudos seleccionados

Seleccionados los crudos, se procedió a una caracterización fisicoquímica de los mismos, en la Tabla 2 se resumen los análisis realizados y las normas empleadas.

Tabla 2. Análisis fisicoquímicos realizados a los crudos pesados

Análisis	Norma
Contenido de azufre	ASTM D4294
Contenido de metales (Ni, Ca, Fe, V)	ASTMD 5863PE
Residuo de carbón micro	ASTM D4530
Insolubles en n-C7	UOP 614
Insolubles en n-C5	ASTM D4055
Viscosidad @ 30, 50, 80 Y 100° C	ASTM D445
Densidad @ 15 ° C	ASTM D5002
Gravedad API	ASTM D4052
Análisis SARA	IP143/ASTM 2007;D2549
Número ácido	ASTM D664
Insolubles en Tolueno	UOP-614
Destilación simulada	Cromatografía

#### 2.4.1.1 Crudo Nafteno-aromático

La Tabla 3, sintetiza las principales propiedades fisicoquímicas de un crudo nafteno aromático, de naturaleza pesada, el cual se caracterizó por presentar altos porcentaje en insolubles de normal heptano e insolubles en normal pentano. Así mismo, el alto contenido de metales especialmente Níquel y Vanadio, orientaron a procesar éste crudo bajo esquemas tecnológicos de rechazo de carbón en lugar, de tecnologías de adición de hidrógeno.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del Nafteno-aromático.

Análisis	Unidad	Resultado
Viscosidad Aparente a 30° C	Poises	42,77
Viscosidad Aparente a 50° C	Poises	7,60
Viscosidad Aparente a 80° C	Poises	1,37
Densidad a 15° C	g/ml	0,98
Gravedad API	° API	12,2
Residuo carbón micro	% Peso	15,3
Azufre Horiba	% Peso	2,25
Insolubles en n-C7	% Peso	14,5
Insolubles en N-C5	% Peso	17,17
Número de ácido	mg KOH/g	<0,05
Calcio	ppm	2,51
Hierro	ppm	14,37
Níquel	ppm	96,35
Vanadio	ppm	345,4

### 2.4.1.2 Crudo asfáltico tipo ácido

La alta concentración de ácidos nafténicos en los crudos, ocasiona problemas de corrosión, afecta la operación de los desaladores, envenena catalizadores, ocasiona deposición de sedimentos, degrada productos. La modificación y/o remoción de los ácidos nafténicos mediante neutralización, descarboxilación, hidrotreamiento y extracción son mecanismos usados para mitigar la presencia de estos compuestos ácidos no deseables.

La Tabla 4, resume las principales propiedades fisicoquímicas de un crudo asfáltico tipo ácido, de naturaleza pesada, el cual presenta altos valores en el número ácido representado como miligramos de Hidróxido de Potasio por gramo de crudo (mg de KOH/g).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del Crudo asfáltico tipo ácido

Análisis	Unidad	Resultado
API 15,6° C (60° F)	° API	11,3
Densidad a 15° C	g/ml	0,99
Azufre	%peso	1,71
Residuo de carbón micro	%peso	9,45
Número de ácido	mg KOH/g	6,91
Ins n-C7 (%w)	%peso	2,28
Factor K (UOP)		11,45
Viscosidad Aparente a 30° C	mm <sup>2</sup> /s	-----
Viscosidad Aparente a 50° C	mm <sup>2</sup> /s	3881,7
Viscosidad Aparente a 80° C	mm <sup>2</sup> /s	344,5
Cenizas (%wt)	%peso	0,16
Vanadio	ppm	77,0
Níquel	ppm	61,0
Sodio	ppm	29,0
Hierro	ppm	27,0

### 2.4.1.3 Crudo asfáltico-parafínico

La Tabla 5, resume las principales propiedades fisicoquímicas de un crudo asfáltico-parafínico, de naturaleza pesada, el cual presenta altos valores en el punto de fluidez, indicador de la presencia de parafinas.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del Crudo asfáltico – parafínico.

Análisis	Unidad	Resultado
Densidad a 15 ° C	g/ml	0,98
Gravedad API	° API	12,4
Azufre Horiba	% Peso	1,34
Punto de fluidez	° C	20,6
Número de ácido	Mg KOH/g	0,28
Viscosidad cinemática a 50° C	mm <sup>2</sup> /s	1049,20
Viscosidad cinemática a 80° C	mm <sup>2</sup> /s	136,83
Insolubles en n-heptano	% Peso	13,17
Residuo carbón micro	% Peso	12,65
Calcio	ppm	1,35
Vanadio	ppm	141,0
Hierro	ppm	3,12
Níquel	ppm	41,0

#### 2.4.1.4 Crudo Nafténico – intermedio

La Tabla 6, proporciona las principales propiedades fisicoquímicas de un crudo nafténico-Intermedio, de naturaleza pesada.

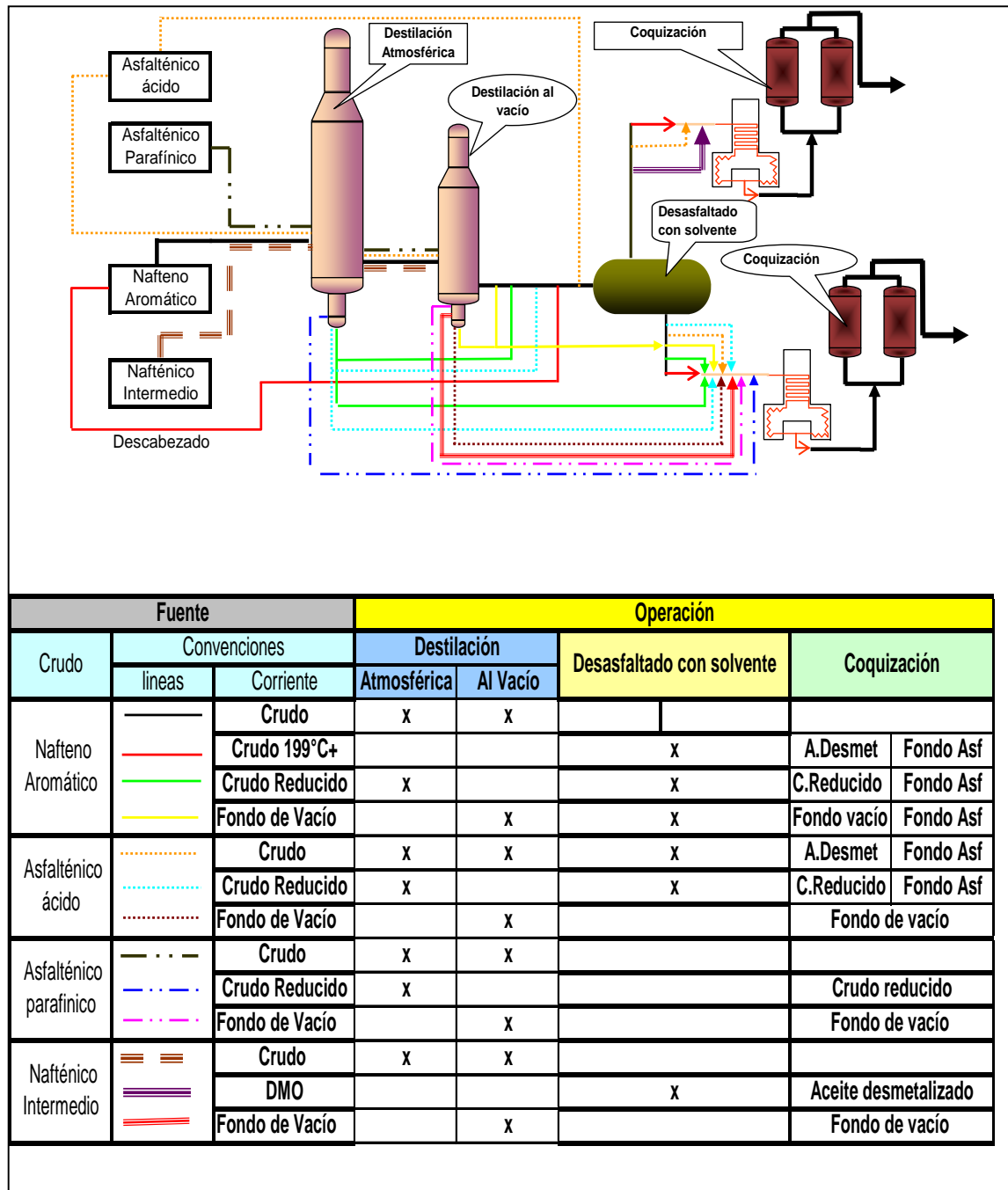
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del Crudo Nafténico – intermedio.

Análisis	Unidad	Resultado
Viscosidad Aparente a 30° C	Poises	40.1
Viscosidad Aparente a 50° C	Poises	5.6
Viscosidad Aparente a 80° C	Poises	1.12
Densidad a 15° C	g/ml	0.91
Gravedad API	° API	23.7
Residuo carbón micro	% Peso	7.16
Azufre Horiba	% Peso	0.85
Insolubles en n-C7	% Peso	5.35
Insolubles en N-C5	% Peso	10.7
Número de ácido	mg KOH/g	0.15
Calcio	ppm	-----
Hierro	ppm	25.1
Níquel	ppm	62.3
Vanadio	ppm	80.1

## 2.4.2 Fracciones obtenidas

En el siguiente esquema se presentan las corrientes obtenidas por tipo de crudo fraccionado en las unidades de destilación y /o procesado en la unidad de desasfaltado con solvente. Las cuales fueron sometidas al proceso de coquización en planta piloto.

Figura 4. Cargas sometidas al proceso de coquización



## 2.5 Experimentación

Se realizaron corridas exploratorias en la planta piloto de coquización con el objetivo de encontrar las condiciones de operación adecuadas (presión, temperatura, etc.) que permitieron evaluar las cargas previamente fraccionadas y destiladas a partir de los crudos colombianos.

El intervalo de operación por temperatura para el proceso de coquización fue de  $763.15^{\circ}\text{K} - 803.15^{\circ}\text{K}$ . Para la presión el intervalo de operación fluctuó entre  $68.93\text{ KPa}$  y  $137.86\text{ KPa}$ . La planta piloto de coquización generó fundamentalmente tres productos, coque, gases, y destilados. Los destilados fueron sometidos a destilación atmosférica y de vacío según norma ASTM D2892 (true boiling point) y ASTM D5236 respectivamente, y/o sometidos a destilación simulada con el objetivo de cuantificar el rendimiento de diesel, gasóleos, naftas, combustible jet, fondos. La destilación simulada para altas temperaturas cuantifica el fraccionamiento de destilados. Recientes evaluaciones y comparaciones con técnicas estandarizadas en la industria petrolera así lo comprueban [9].

## 2.6 Generación del modelo

Los modelos teóricos para los procesos de coquización, actualmente se encuentran muy restringidos en aplicaciones que involucran corrientes multicomponentes con altos puntos de ebullición [7, 14, 63]. La incipiente medición y caracterización de propiedades fisicoquímicas, termodinámicas, al igual que los parámetros involucrados en los fenómenos de transporte, en condiciones reales de ruptura térmica, restringen y limitan el modelamiento matemático en los crudos pesados [25, 36]. Las ecuaciones generadas por modelos experimentales representan aceptablemente las transformaciones químicas y físicas de la materia, constituyéndose en modelos capaces de predecir resultados del fenómeno ante una combinación de variables independientes [23, 26].

En el presente trabajo se plantea, desarrolla y valida un modelo coquización experimental orientado a predecir los rendimientos en el proceso de coquización en un amplio intervalo de calidad de cargas potencialmente coquizables, esperando superar las actuales restricciones en la predicción de rendimientos a partir de métodos gráficos generalizados, los cuales correlacionan los rendimientos de productos en un limitado intervalo de calidad de cargas [16, 32, 22].

Ahora bien, en la toma de decisiones técnico – económicas se hace necesario contar con herramientas que permitan realizar estimativos fiables. Razón por la cual se implementó un modelo experimental, desarrollado con la información obtenida de corridas realizadas en planta piloto bajo condiciones operacionales de máximo rendimiento de productos, para las fracciones destiladas procedentes de los crudos pesados en un amplio intervalo de calidad en las corrientes coquizadas.

Cabe destacar, que actualmente en Colombia ninguna unidad coquizadora se encuentra en operación, hecho que limita la adquisición de información básica para la generación de modelos. Sumado al restringido desarrollo de modelos teóricos se planteó y ejecutó un modelo tipo experimental en la predicción de los rendimientos de productos para el proceso de coquización.

El modelo de coquización desarrollado consta de ecuaciones constitutivas generadas en forma multivariable a partir de datos experimentales transformados y convertidos a formas polinómicas funcionales. En las cuales las variables independientes de los polinomios generados para la predicción de los rendimientos en el proceso de coquización (gases, naftas, diesel, etc.) fueron los parámetros de calidad de las cargas coquizadas (caracterización fisicoquímica).

### 2.6.1 Selección de variables

Las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas en las cargas coquizadas (contenidos de azufre, saturados, porcentajes de insolubles en normal heptano y pentano, residuo carbón micro, densidad) fueron seleccionadas como las variables independientes. Las variables dependientes fueron los resultados de los rendimientos experimentales obtenidos en las destilaciones a partir de los productos coquizados en la planta piloto. Resolviéndose la matriz de variables dependientes e independientes en un ambiente transformado mediante herramientas estadísticas no paramétricas {Alternating Conditional Expectation (ACE)} [62], se generaron las respectivas ecuaciones por corriente destilada. El concepto fundamental fue obtener unas transformaciones óptimas, de tal forma que el valor absoluto del coeficiente de correlación entre la variable transformada fuera máximo. El algoritmo empleado fue el denominado ACE (Alternating Conditional Expectation).

### 2.6.2 Algoritmo no paramétrico (ACE)

En términos generales, el algoritmo ACE define las transformaciones con una media igual a cero para la variable dependiente  $\{\theta(Y)\}$  y para las variables independientes  $\{\phi_1(X_1), \dots, \phi_p(X_p)\}$ . Bajo la restricción unitaria en las expectativas ( $E$ ) de las variables dependiente e independientes ( $E(\theta^2(Y)) = 1$  y  $E(\phi^2(Y)) = 1$ ), respectivamente. Paso seguido se procedió a minimizar el error cuadrático ( $e^2$ ) en un ambiente transformado.

$$e^2(\theta, \phi_1, \dots, \phi_p) = E\left\{\left[\theta(Y) - \sum_{i=1}^p (\phi_i(x_i))\right]^2\right\} \quad (1)$$

Las transformaciones  $\theta^*(Y)$ ,  $\phi^*_1(x_1), \dots, \phi^*_p(X_p)$  son óptimas en la regresión si se satisface el error cuadrático ( $e^2$ ) y se maximiza el coeficiente de correlación.

$$e^{*2}(\theta^*, \phi_1^* \dots \phi_p^*) = \min_{\theta, \phi_1 \dots \phi_p} e^2(\theta, \phi_1 \dots \phi_p) \quad (2)$$

$$\rho^*(\theta^{**}, \phi_{fit}^{**}) = \max_{\theta, \phi_1 \dots \phi_p} \rho(\theta, \phi_{fit}) \quad (3)$$

Finalmente, se aplicó una forma funcional polinómica a las transformaciones óptimas obtenidas a partir del algoritmo no paramétrico (ACE) .Las transformaciones óptimas fueron encontradas a partir de los resultados de caracterización fisicoquímica de las cargas coquizadas y de los rendimientos obtenidos por cada corriente procesada en planta piloto de coquización, generándose las respectivas funciones polinómicas.

### 3. Resultados y análisis

El capítulo tercero resume el análisis de los resultados, las caracterizaciones de las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización, los rendimientos obtenidos en destilados y coque. Así como, las ecuaciones constitutivas del modelo desarrollado, determinadas a partir de las correlaciones multivariantes. Finalmente se presentan y analizan las micrografías de barrido electrónico (SEM) derivadas de los coques formados.

#### 3.1 Crudos pesados procesados en la planta piloto de coquización

En la planta piloto de coquización fueron procesadas las corrientes destiladas y / o desasfaltadas con solvente provenientes de los siguientes tipos de crudos.

##### 3.1.1 Crudo Nafteno-aromático

El crudo nafteno-aromático se caracterizó por su alto contenido en asfaltenos, metales y residuo carbón micro. A continuación se presenta la caracterización por corrientes refinadas obtenidas a partir de dicho crudo.

##### 3.1.1.1 Caracterización de corrientes procesadas

La Tabla 7 presenta la caracterización fisicoquímica de las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización, provenientes del crudo nafteno aromático

Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo nafteno aromático.

Fuente	Corrientes	Densidad @15°C , g/ml	API	CCR, % wt	i-nC <sub>7</sub> , % wt	i-nC <sub>5</sub> , % wt	Azufre, % wt
Crudo 199+°C	Fondo asfáltico	1.086	-1.2	39.8	42.9	50.8	3.7
	Aceite Desmetalizado	0.9546	16.6	4.4	1.5	2.4	1.9
Crudo Reducido	Fondo asfáltico	1.0483	3.4	39.0	40.2	49.6	3.7
	Crudo Reducido	1.0367	4.9	21.4	19.2	24.0	3.1
	Fondo de vacío	1.036	5	31.2	29.0	35.6	3.5
Fondo de vacío	Fondo asfáltico	1.0537	2.7	39.8	41.0	47.9	3.8
	Fondo de vacío	1.0632	1.5	31.0	28.8	36	3.5

De la Tabla 7, se observa como éste crudo produjo fracciones con valores altos en los porcentajes del residuo carbón micro, insolubles en normal heptano, e insolubles en normal pentano indicadores de la alta tendencia a una mayor producción de coque. Así mismo, el aceite desmetalizado obtenido presenta

valores altos en los porcentajes de azufre, y el residuo carbón micro, elevando su potencial contaminante para los catalizadores del proceso de hidrot ratamiento.

La Tabla 8, consolida la información referente a los contenidos en compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, de las fracciones refinadas a partir del crudo nafteno aromático.

Tabla 8. Análisis SARA de corrientes obtenidas del crudo nafteno aromático

Fuente	Corrientes	Saturados %wt	Aromáticos %wt	Resinas %wt	Asfaltenos %wt
Crudo 199+° C	Fondo asfáltico	7.0	29.7	21.9	41.4
	Aceite Desmetalizado	37.8	49.7	11.2	1.3
Crudo Reducido	Fondo asfáltico	14.4	39.9	26.1	19.6
	Crudo Reducido	17.8	44.1	20.1	18
	Fondo de vacío	9.1	36.2	28.8	25.9
Fondo de vacío	Fondo asfáltico	4.3	38.2	26.9	30.6
	Fondo de vacío	6.8	32.2	31.1	29.9

La Tabla 9 muestra la concentración expresada en partes por millón (ppm) de los metales (Calcio, Níquel, Vanadio, Sodio) contenidos en las corrientes destiladas a partir del crudo nafteno aromático. Ubicando estos resultados de la sumatoria del contenido de Níquel y Vanadio versus el residuo carbón micro en la Figura 1, se infiere un procesamiento para estas corrientes bajo esquemas de rechazo de carbón (proceso de coquización) en lugar de someterlas a un hidrop rocesamiento.

Tabla 9. Contenido de metales en las corrientes del crudo nafteno aromático.

Fuente	Corrientes	Ca, Ppm	Ni, ppm	V, ppm	Suma Ni + V	Na, Ppm
Crudo 199+° C	Fondos asfálticos	21.0	243.3	981.7	1225.0	67
	Aceite desmetalizado	17.1	16.6	69.5	86.1	49.2
Crudo Reducido	Fondos asfálticos	10.0	245.8	1052.5	1298.3	40.6
	Crudo Reducido	14.7	123.5	519.8	643.3	64.4
	Fondos de vacío	4.8	185.4	735.5	920.9	25.0
Fondo de vacío	Fondos asfálticos	5.3	232.9	1014.8	1247.7	39.6
	Fondo de vacío	13.1	176.5	688.2	864.7	59.1

### **3.1.1.2 Rendimientos de productos**

Los rendimientos de los productos destilados y el porcentaje de coque formado al ser procesadas las corrientes en la planta piloto de coquización se presentan en la Tabla 10. Como se esperaba, los fondos del proceso de desasfaltado con solvente (fondos asfálticos) son las corrientes con mayor producción de coque, seguida de la corriente fondos de vacío. El aceite desmetalizado, junto con el crudo reducido fueron las corrientes que más bajos porcentajes de coque formaron (7.5% wt y 25% wt respectivamente).

Con respecto a la calidad de la carga coquizada, el rendimiento en diesel y "jet" fue muy similar para las corrientes con altos porcentajes en residuo carbón micro y azufre. El rendimiento en diesel y "jet" se incrementó apreciablemente en las corrientes con valores más bajos en el porcentaje de residuo carbón micro y azufre (aceite desmetalizado y crudo reducido).

Tabla 10. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo nafteno aromático.

<b>Fuente</b>	<b>Corrientes</b>	<b>Gases %wt</b>	<b>Naftas %wt</b>	<b>Jet %wt</b>	<b>Diesel %wt</b>	<b>Goa %wt</b>	<b>Lgo %wt</b>	<b>Mgo %wt</b>	<b>Hgo %wt</b>	<b>Fondos %wt</b>	<b>Coque %wt</b>
<b>Crudo 199+° C</b>	Fondos Asphalténicos	7.7	8.4	3.7	6.9	6.5	6.9	3.3	4.6	6.0	45.9
	Aceite Desmetalizado	10.1	16.2	8.7	16.9	14.2	12.4	8.6	4.6	0.9	7.5
<b>Crudo Reducido</b>	Fondos Asphalténicos	13.0	7.9	3.4	5.3	5.5	7.3	7.0	5.8	2.8	42.0
	Crudo Reducido	9.9	12.4	5.1	7.7	9.3	12.5	10.3	6.0	1.6	25.1
	Fondos de vacío	10.0	11.9	4.8	7.3	6.5	6.9	6.9	7.4	3.1	35.0
<b>Fondo de vacío</b>	Fondos Asphalténicos	10.0	9.0	3.9	5.9	5.4	5.8	6.1	7.1	3.7	43.0
	Fondos de vacío	9.3	10.5	4.4	6.8	6.9	7.9	7.5	7.2	3.1	36.4

### 3.1.2 Crudo asfáltico – tipo ácido

El crudo asfáltico tipo ácido al ser sometido al proceso de desasfaltado con solvente produjo extracto denominado aceite desmetalizado y un refinado denominado fondo desasfaltado (fondos asfálticos), los cuales fueron caracterizados y sometidos al proceso de coquización. Así mismo, las corrientes destiladas (crudo reducido, fondo de vacío) fueron también refinadas en la unidad de desasfaltado con solvente, para luego ser procesadas en la coquizadota piloto.

#### 3.1.2.1 Caracterización de corrientes procesadas

La Tabla 11 presenta la caracterización fisicoquímica de las corrientes fondos asfálticos, aceite desmetalizado, crudo reducido y fondos de vacío procesadas en la planta piloto de coquización.

Tabla 11. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo asfáltico –tipo ácido.

Fuente	Corrientes	Densidad @15°C g/ml	API	CCR, %wt	i-nC7, %wt	i-nC5, %wt	Azufre, %wt
Crudo	Aceite desmetalizado	0.9680	14.5	4.4	0.0	0.0	1.5
	Fondos Asfálticos	1.0490	3.3	20.0	16.3	36.1	2.3
Crudo Reducido	Crudo Reducido	1.0086	8.7	11.2	2.6	6.2	2.3
	Fondos Asfálticos	1.0610	1.8	26.3	11.8	23.0	2.4
Fondo de vacío	Fondos de vacío	1.0262	6.3	17.8	4.6	11.3	1.7
	Fondos Asfálticos	1.0314	5.6	25.8	9.2	21.4	2.1

Las corrientes obtenidas a partir de éste crudo, presentaron valores moderados en el porcentaje del residuo carbón micro y en el contenido de azufre, respecto al crudo pesado nafteno aromático. Pero con tendencia al incremento en la medida en que se aumentó el grado de refinación, como fue el caso de las fracciones de fondos asfálticos, las cuales presentaron valores altos.

Las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización obtenidas a partir del crudo asfáltico tipo ácido, según el análisis SARA se caracterizaron por presentar valores altos en los porcentajes de resinas y valores moderados en los porcentajes de asfaltenos (Ver tabla 12).

Tabla 12. Análisis SARA de las corrientes del crudo asfáltico –tipo ácido.

Fuente	Corrientes	Saturados, %wt	Aromáticos, %wt	Resinas, %wt	Asfaltenos, %wt
Crudo	Aceite desmetalizado	35.8	50.6	13.6	0.0
	Fondos Asfálticos	11.5	48.2	22.6	17.7
Crudo Reducido	Crudo Reducido	18.5	54.0	25.1	2.4
	Fondos Asfálticos	10.4	49.9	25.3	14.4
Fondo de vacío	Fondos de vacío	15.2	46.1	31.1	7.6
	Fondos Asfálticos	5.6	44.4	36.2	13.8

La Tabla 13 consolida la información sobre el contenido de metales en las corrientes fraccionadas, mostrando elevadas concentraciones en Níquel, Vanadio y Calcio. Los crudos pesados se caracterizan por las altas concentraciones de metales, predominando valores relevantes en metales como Níquel y Vanadio [58].

Tabla 13. Contenido de metales en las corrientes del crudo asfáltico tipo ácido

Fuente	Corrientes	Ca, ppm	Ni, ppm	V, ppm	Suma: Ni + V	Na, ppm
Crudo	Aceite desmetalizado	54.4	17.4	15.7	33.1	33.1
	Fondos Asfálticos	1109	214.9	280.7	495.6	496
Crudo Reducido	Crudo Reducido	345.0	79.0	93.0	172.0	69.0
	Fondos Asfálticos	1541	195.8	253.3	449	449
Fondo de vacío	Fondos de vacío	466.6	131	167	298	39
	Fondos Asfálticos	337.3	211.7	258.6	470.3	43.5

### 3.1.2.2 Rendimientos de productos

Los rendimientos de los productos destilados y el porcentaje de coque obtenido al ser procesadas las corrientes en la planta piloto de coquización se presentan en la Tabla 14, se observa en esta tabla que los fondos asfálticos son las corrientes con mayor producción de coque, y en su turno la corriente de fondos de vacío.

Tabla 14. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico tipo ácido.

<b>Fuente</b>	<b>Corrientes</b>	<b>Gases %wt</b>	<b>Naftas %wt</b>	<b>Jet %wt</b>	<b>Diesel %wt</b>	<b>Goa %wt</b>	<b>Lgo %wt</b>	<b>Mgo %wt</b>	<b>Hgo %wt</b>	<b>Fondos %wt</b>	<b>Coque %wt</b>
<b>Crudo</b>	<b>Aceite desmetalizado</b>	10.5	15.6	9.0	14.8	14.0	13.1	9.9	4.1	1.6	7.4
	<b>Fondos Asfálticos</b>	11.0	10.8	4.6	7.2	8.3	9.5	9.8	7.1	1.8	30.0
<b>Crudo Reducido</b>	<b>Crudo Reducido</b>	12.1	14.7	5.9	8.1	10.3	13.2	11.7	9.5	0.0	14.5
	<b>Fondos Asfálticos</b>	9.2	10.6	4.1	7.1	8.3	8.3	11.2	5.9	3.6	31.7
<b>Fondo de vacío</b>	<b>Fondos de vacío</b>	9.9	13.6	6.1	8.2	8.15	8.8	9.5	13.6	0.0	22.2

El aceite desmetalizado, junto con el crudo reducido fueron las corrientes que más bajos porcentajes de coque formaron (7.4% y 14.5% wt respectivamente). Al comparar estas corrientes con las fracciones equivalentes obtenidas a partir del crudo nafteno aromático se observó que los aceites desmetalizados formaron cantidades similares de coque, mientras que la corriente crudo reducido en el caso del crudo asfáltico tipo ácido tuvo un rendimiento en la formación de coque un 40 % menos, lo cual es lógico si se compara la calidad de estas dos corrientes por residuo carbón micro (21,4% wt para el crudo reducido nafteno aromático y 11,2% wt para el crudo reducido asfáltico tipo ácido).

### 3.1.3 Crudo asfáltico – parafínico

El crudo asfáltico parafínico, se destiló transformándose en dos corrientes: una de crudo reducido y la otra en fondos de vacío. Las cuales fueron sometidas al proceso de coquización en la planta piloto.

#### 3.1.3.1 Caracterización de corrientes procesadas

La Tabla 15 presenta la caracterización fisicoquímica de las corrientes procesadas en la coquizadora piloto. Las corrientes obtenidas a partir de este crudo asfáltico parafínico, presentaron valores moderados en los porcentajes del residuo carbón micro al igual que en los contenidos de azufre, respecto a las fracciones destiladas del crudo pesado nafteno aromático, pero con tendencia al aumento en la medida que se incrementó el grado de refinación, situación característica de las fracciones destiladas tipo fondos de vacío.

Tabla 15. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas a partir del crudo asfáltico – parafínico.

Fuente	Corrientes	Densidad @15°C g /ml	API	CCR, %wt	i-nC <sub>7</sub> %wt	i-nC <sub>5</sub> %wt	Azufre, %wt
Crudo Reducido	Crudo Reducido	1.0058	9.1	17.5	9.3	16.6	1.5
Fondo de vacío	Fondo de vacío	1.049	3.4	30.8	27.9	31.9	2.0

La Tabla 16 presenta los resultados del análisis SARA realizados a las corrientes fraccionadas del crudo asfáltico parafínico. El fondo de vacío presentó una disminución del 20% en la relación resina / asfalto, comparado con el crudo reducido, condición que revela una posible desestabilización de los agregados asfálticos, al continuar aumentando el grado de refinación [53].

Tabla 16. Análisis SARA de las corrientes del crudo asfáltico –parafínico.

Fuente	Corrientes	Saturados, % wt	Aromáticos, %wt	Resinas, %wt	Asfaltenos, % wt
Crudo Reducido	Crudo Reducido	39.7	33.7	12.3	14.3
Fondo de vacío	Fondo de vacío	18.0	34.3	19.4	28.3

La Tabla 17 consolida la información sobre el contenido de metales en las corrientes fraccionadas del crudo asfáltico tipo parafínico.

Tabla 17. Contenido de metales en las corrientes del crudo asfáltico parafínico.

Fuente	Corrientes	Ca, ppm	Ni, ppm	V, ppm	Suma Ni + V	Na, ppm
Crudo Reducido	Crudo Reducido	1.2	56	192	248	3.4
Fondo de vacío	Fondo de vacío	---	155	550	705	65.0

El crudo reducido junto con los fondos de vacío del crudo asfáltico parafínico, presentaron valores elevados en la concentración de metales. Por consiguiente, situando estos resultados expresados como la sumatoria de metales (Níquel y Vanadio) versus el contenido de residuo carbón en la Figura 1, se infiere en la selección de un esquema de rechazo de carbón en lugar del hidroprocesamiento.

### 3.1.3.2 Rendimientos de productos

Los rendimientos de los productos destilados y el porcentaje de coque obtenido al ser procesadas las corrientes en la planta piloto de coquización se presentan en la Tabla 18. Se observa que la corriente fondo de vacío fue la de mayor producción de coque.

Tabla 18. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico parafínico.

Corrientes	Gases, %wt	Naftas, %wt	Jet, %wt	Diesel, %wt	Goa, %wt	Lgo, %wt	Mgo, %wt	Hgo, %wt	Fondos, %wt	Coque, %wt
Crudo Reducido	10.2	15.4	6.0	8.1	10.1	12.7	9.4	4.5	1.3	22.2
Fondo de vacío	9.6	11.6	4.9	7.2	6.1	7.2	7.2	7.7	3.3	35.0

### 3.1.4 Crudo nafténico – intermedio

El crudo nafténico intermedio, fue destilado en la unidad atmosférica y luego fraccionado en la unidad de vacío. Obteniéndose, un fondo de vacío el cual fue sometido al proceso de coquización en la planta piloto. De igual manera el extracto (aceite desmetalizado) producido al ser procesado el fondo de vacío en la unidad de desasfaltado fue sometido a coquización.

#### 3.1.4.1 Caracterización de corrientes procesadas

La Tabla 19 presenta la caracterización fisicoquímica del fondo de vacío y del aceite desmetalizado obtenidos a partir del crudo nafténico - intermedio, los cuales fueron sometidos al proceso de coquización en planta piloto.

Tabla 19. Caracterización fisicoquímica de corrientes obtenidas del crudo nafténico – intermedio.

Fuente	Corrientes	Densidad @15°C g/ml	API	CCR, %wt	i-nC <sub>7</sub> , %wt	i-nC <sub>5</sub> , %wt	Azufre, %wt
Fondo de vacío	Fondo de vacío	1.0166	7.6	19.6	10.8	16.7	1.8
	Aceite Desmetalizado	0.961	15.7	5.3	0.0	0.0	1.4

Las corrientes obtenidas a partir de éste crudo, presentaron valores moderados en el contenido del residuo carbón micro al igual que en el contenido de azufre, respecto al crudo pesado nafteno aromático.

La Tabla 20 presenta los resultados del análisis SARA realizados a las corrientes fraccionadas del crudo nafténico intermedio. La corriente de fondo de vacío obtenida a partir de éste crudo comparado con el fondo de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico se caracterizó por presentar valores más bajos en los porcentajes de saturados y asfaltenos. De igual manera, los porcentajes en resinas y aromáticos difieren con un incremento del diez por ciento aproximadamente.

Tabla 20. Análisis SARA de las corrientes del crudo nafténico - intermedio.

Fuente	Corrientes	Saturados, %wt	Aromáticos, %wt	Resinas, %wt	Asfaltenos, %wt
Fondo de vacío	Fondos de vacío	12.5	44.7	32.3	10.5
	Aceite Desmetalizado	39.7	51.7	8.6	0.0

La Tabla 21 consolida la información para los contenidos de metales en las corrientes fraccionadas del crudo nafténico intermedio. El fondo de vacío se caracterizó por presentar concentraciones moderadas en el contenido de metales, comparados con los valores reportados para los fondos de vacío del crudo nafteno aromático. El aceite desmetalizado presentó contenidos en

Níquel y Vanadio discretamente elevados. Concentraciones metálicas que orientan su tratamiento bajo esquemas de hidropesamiento, al igual que en procesos de rechazo de carbón.

Tabla 21. Contenido de metales en las corrientes del crudo nafténico intermedio.

Fuente	Corrientes	Ca, ppm	Ni, ppm	V, ppm	Suma: Ni + V	Na, ppm
Fondo de vacío	Fondos de vacío	68.4	139.7	239.7	379.4	32.2
	Aceite Desmetalizado	2.2	12.2	11.0	23.2	9.5

### 3.1.4.2 Rendimientos de productos

Los rendimientos de los productos destilados y el porcentaje de coque formado al ser procesadas las corrientes en la planta piloto de coquización se presentan en la Tabla 22. Se observa que la corriente de fondo de vacío fue la de mayor producción de coque.

Tabla 22. Rendimientos de destilados y coque en corrientes de crudo asfáltico intermedio.

Corrientes	Gases, %wt	Naftas, %wt	Jet, %wt	Diesel, %wt	Goa, %wt	Lgo, %wt	Mgo, %wt	Hgo, %wt	Fondos, %wt	Coque, %wt
Fondo de vacío	10.7	13.3	5.5	7.6	8.9	10.7	9.8	7.1	1.8	24.2
Aceite Desmetalizado	10.1	16.3	8.4	13.9	13.5	13.4	9.9	5.3	0.8	8.2

### 3.2 Influencia de las variables independientes

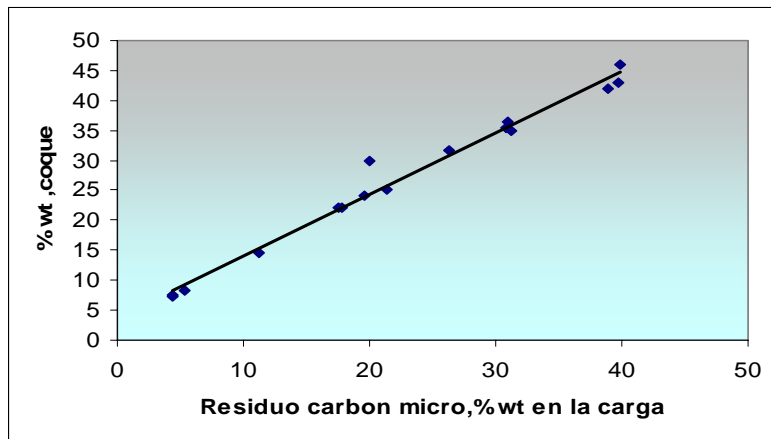
Las variables independientes seleccionadas fueron el residuo carbón micro, la densidad, los contenidos de azufre y saturados, junto con los porcentajes en peso de los insolubles en normal heptano y pentano. El residuo carbón micro brinda información referida al comportamiento químico de las cargas durante la pirólisis. El contenido de azufre y saturados, impacta en la especificación de los productos. Los contenidos de insolubles en normal heptano, e insolubles en normal pentano son indicadores de la presencia de resinas en las cargas al igual que son indicadores de la tendencia a producción de coque.

### 3.2.1 Residuo Carbón micro

El residuo carbón micro es un análisis de cuantificación por calidad de carga muy importante en los procesos de refinación. El cual determina la cantidad de coque potencialmente producido por una corriente al ser sometida a tratamientos de ruptura térmica. Actualmente las unidades de coquización, están procesando cargas con valores en el residuo carbón micro mayores a 20 wt %. Pero, la tendencia es procesar cargas con valores mayores al 30 wt % [25,39].

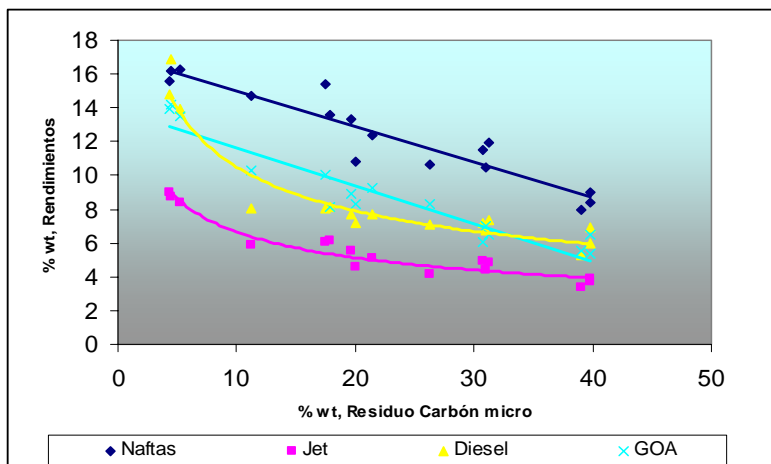
En la Figura 5 se muestra la influencia del contenido de residuo carbón micro en las cargas coquizadas. Cargas con valores mayores al 20 % wt produjeron rendimientos de coque mayores al 25 % wt.

Figura 5. Rendimiento en peso del coque en función del residuo carbón micro



En la Figura 6 se observa la influencia del contenido de residuo carbón micro presente en las cargas sobre los rendimientos de las corrientes livianas (Naftas, combustible tipo Jet, diesel), los cuales decrecen al aumentar el contenido de residuo carbón micro en las cargas coquizadas.

Figura 6. Rendimientos corrientes livianas en función del residuo carbón micro

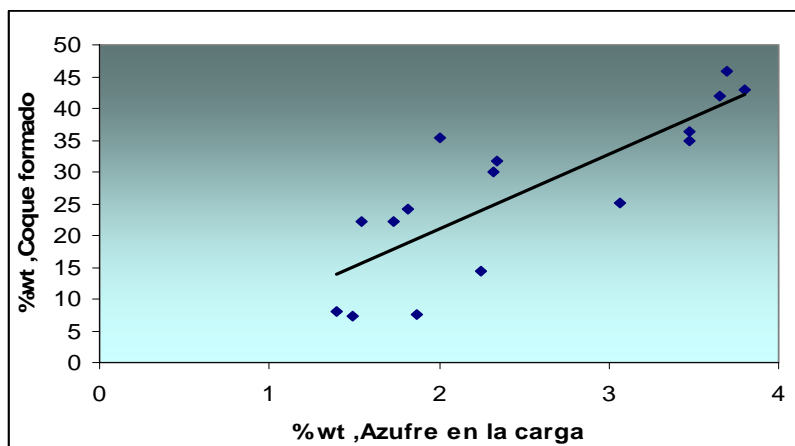


### 3.2.2 Azufre

El azufre es una impureza indeseable en las cargas a coquizar. Concentrándose principalmente en el coque y en los productos líquidos mas pesados. De manera similar al residuo carbón micro, este parámetro de calidad debe ser tenido muy cuenta, por cuanto la tendencia es al procesamiento de crudos pesados con elevados contenidos en azufre.

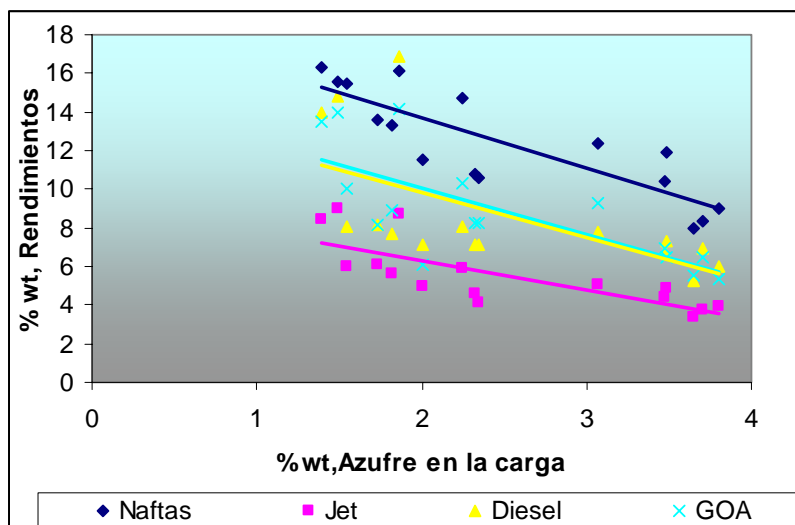
En la Figura 7 se presenta la influencia del azufre contenido en las cargas coquizadas sobre el rendimiento de coque. Observándose como el incremento del contenido de azufre en las cargas promueve una mayor formación de coque.

Figura 7. Rendimiento de coque en función del azufre en la carga



En la Figura 8 se presenta el descenso en los rendimientos de corrientes livianas destiladas (Naftas, combustible tipo Jet, diesel) influenciados posiblemente por el aumento en el contenido de azufre en las cargas coquizadas.

Figura 8. Rendimientos de corrientes livianas en función del azufre en la carga

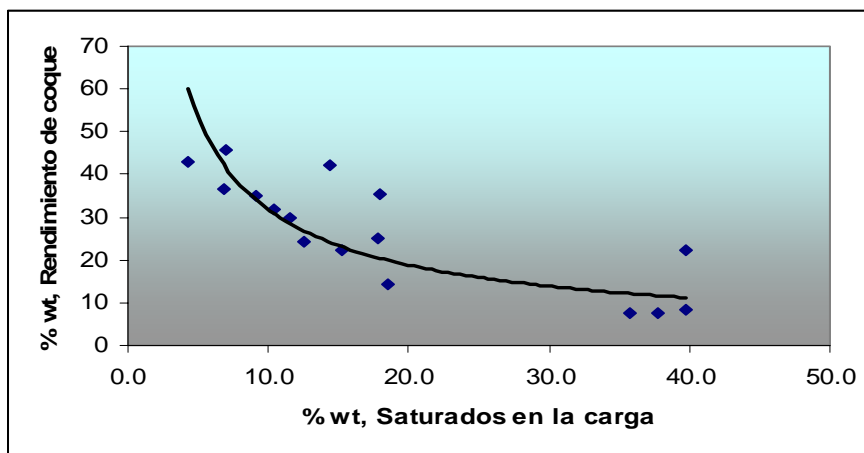


### 3.2.3 Saturados

Los compuestos saturados se encuentran en un intervalo por número promedio de carbono entre C-38 y C-50. Estos compuestos generalmente poseen muy bajos contenidos de heteroátomos, estudios estructurales los presentan como largas cadenas alquílicas.

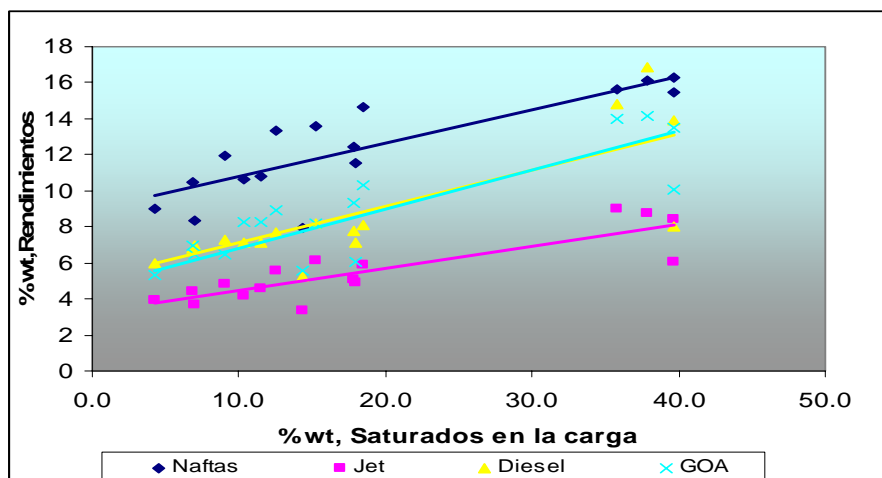
En la Figura 9 se muestra la influencia del contenido de saturados en las cargas coquizadas. Cargas con valores en saturados mayores al 30 % wt produjeron rendimientos de coque menores al 15 % wt en promedio.

Figura 9. Rendimiento de coque en función de los saturados en la carga



En la Figura 10 se presenta la influencia del contenido de saturados en los rendimientos de las corrientes livianas (Naftas, combustible tipo Jet, diesel), los cuales se incrementan al aumentar el contenido de saturados en las cargas coquizadas.

Figura 10. Rendimiento de ctes livianas en función de los saturados en la carga

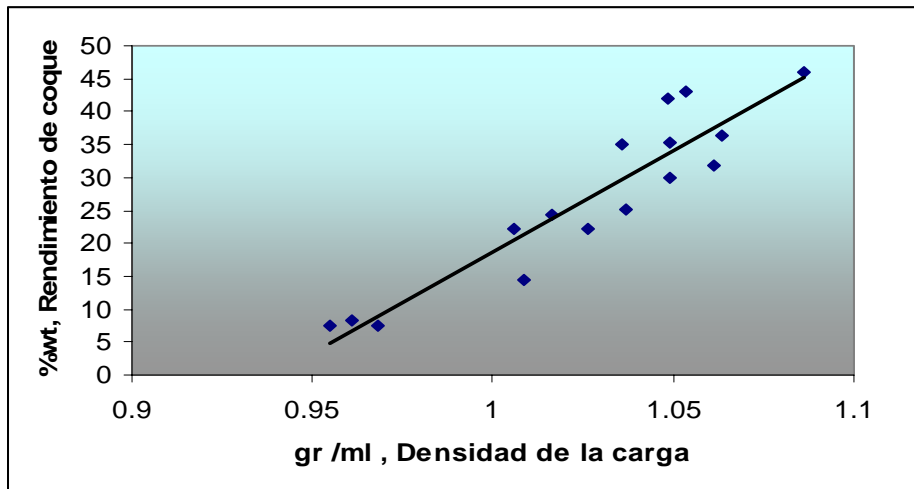


### 3.2.4 Densidad

La densidad correlacionada con los puntos de corte durante el fraccionamiento de los destilados, proporciona los intervalos de calidad de los productos destilados.

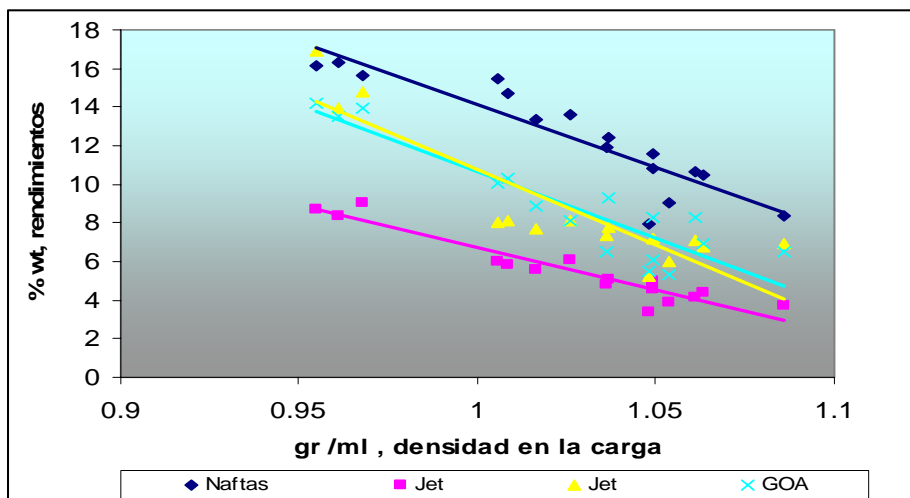
En la figura 11 se muestra la influencia de la densidad de las cargas coquizadas. En donde un aumento en la densidad de la carga, promueve una mayor formación de coque.

Figura 11. Rendimiento de coque en función de la densidad de la carga



Así mismo, el descenso en los rendimientos de corrientes livianas destiladas (Naftas, combustible tipo Jet, diesel) se ve influenciada por el incremento en la densidad de las cargas coquizadas (Ver Figura 12).

Figura 12. Rendimientos de corrientes livianas en función de la densidad en la carga

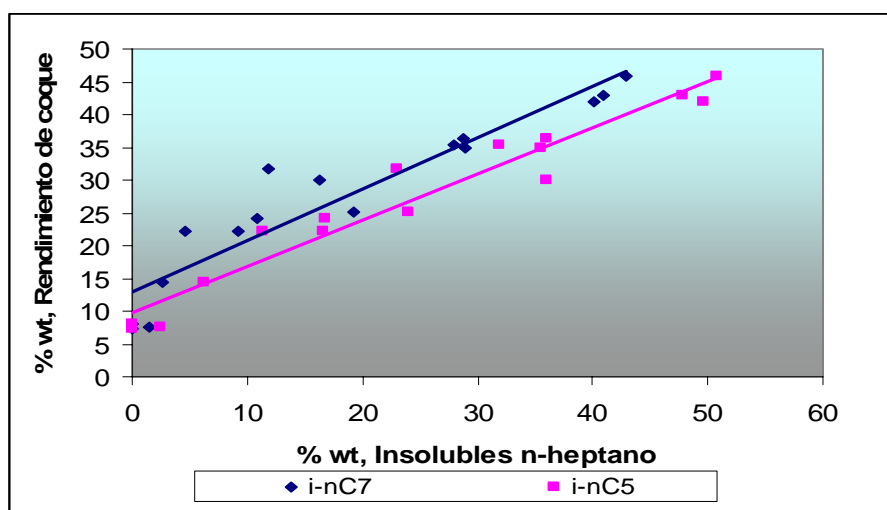


### 3.2.5 Insolubles en normal pentano e Insolubles en normal heptano

Los asfaltenos son la fracción de insolubles en normal heptano y solubles en benceno o tolueno (IP-143 y ASTM D4124). Los asfaltenos son residuos de coloraciones marrón oscuro, no volátiles y amorfos. La cuantificación de los mismos en las cargas a coquizar orienta en la formación de coque.

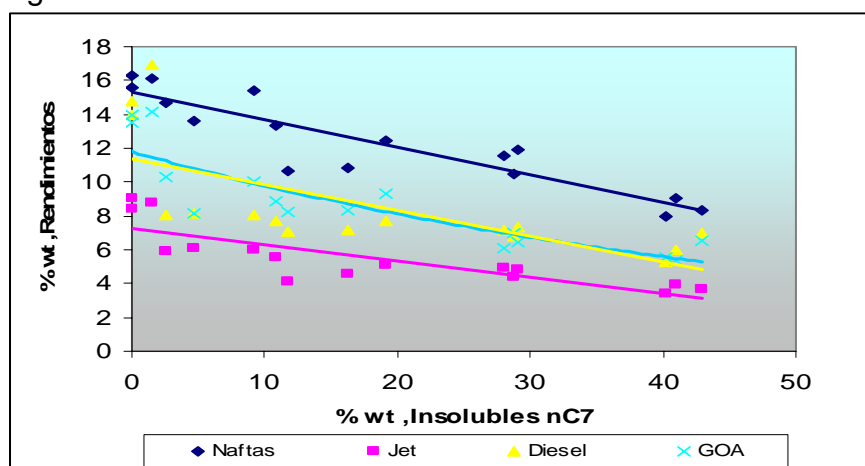
La Figura 13 presenta los rendimientos de coque en función de los porcentajes en pesos para los insolubles en normal pentano y heptano. En términos generales la cuantificación de insolubles en solventes alcanos proporciona la tendencia a la formación de coque. Un aumento de los porcentajes de insolubles en las cargas a coquizar incrementa la formación de coque.

Figura 13. Rendimientos de Coque en función de los insolubles (nC7 y nC5)



En la Figura 14 se presenta la influencia del contenido de los insolubles en normal heptano (nC7) sobre los rendimientos de las corrientes livianas (Naftas, combustible tipo Jet, diesel), los cuales decrecen al aumentar el contenido de insolubles (asfaltenos) presentes en las cargas coquizadas.

Figura 14. Rendimientos de livianos en función de los insolubles en n-heptano



### 3.3 Ecuaciones constitutivas

El modelo desarrollado consta de ecuaciones constitutivas generadas con los datos experimentales de rendimiento y la caracterización fisicoquímica de las corrientes coquizadas en la planta piloto. Las ecuaciones fueron obtenidas a partir de los datos experimentales transformados mediante algoritmos estadísticos multivariados no paramétricos.

La Tabla 23 consolida las funciones generadas para cada rendimiento de producto obtenido (gases, naftas, combustible tipo Jet, diesel, gasóleos, fondos y coque).

Tabla 23. Funciones generadas para la predicción en los rendimientos de los productos destilados.

<b>Variables dependientes</b>	<b>Variables independientes</b>
Gases	$\% \text{ gases} = f(\text{CCR}, \text{densidad}, \text{azufre}, \% \text{insol-nc5})$
Naftas	$\% \text{ naftas} = f(\text{CCR}, \text{densidad}, \text{azufre})$
Combustible tipo Jet	$\% \text{ jet} = f(\text{CCR}, \text{densidad})$
Diesel	$\% \text{ Diesel} = f(\text{CCR}, \text{densidad}, \text{saturados})$
Gasóleo atmosférico GOA	$\% \text{ GOA} = f(\text{CCR}, \text{densidad}, \% \text{insol-nc5})$
Gasóleo Liviano LGO	$\% \text{ LGO} = f(\text{CCR}, \text{azufre}, \text{saturados})$
Gasóleo Medio MGO	$\% \text{ MGO} = f(\text{saturados}, \% \text{ insol-nc5}, \% \text{ insol-nc7})$
Gasóleo Pesado HGO	$\% \text{ HGO} = f(\text{densidad}, \text{azufre}, \% \text{ insol-nc5}, \% \text{ insol-nc7})$
Fondo 550++ °C	$\% \text{ fondos} = f(\text{CCR}, \text{densidad}, \% \text{ insol-nc5})$
Coque	$\% \text{ coque} = f(\text{CCR}, \text{densidad})$

Definidas las variables independientes (ver Tabla 23) por rendimiento de corriente (gases, naftas, jet, diesel, gasóleos, fondos y coque) y procesando la matriz de datos experimentales mediante los algoritmos multivariados no paramétricos. Se obtienen las respectivas ecuaciones predictivas para los

rendimientos expresadas en forma polinómica, las cuales se presentan en la Tabla 24.

La Tabla 24 consolida los polinomios generados para cada corriente destilada durante la coquización. En donde X representa la sumatoria de las transformadas para las variables independientes residuo carbón micro (CCR), densidad, saturados azufre, insolubles en normal pentano, insolubles en normal heptano de las cargas procesadas en la coquizadora.

Tabla 24. Ecuaciones generadas para los rendimientos de productos destilados.

Producto	Polinomio generado para la predicción de los rendimientos	% Stdev	Coef R <sup>2</sup>
Gases	$0.32568 X^2 + 1.6794X + 9.8806$ X= (ccr_Tr + den_Tr +s_Tr +nc5_Tr)	0.703	0.8564
Naftas	$-0.21980 X^2 + 2.6894X + 12.605$ X= (ccr_Tr + den_Tr + s_Tr)	0.729	0.9997
Comb Tipo "Jet"	$-0.06018 X^2 + 1.7699X + 5.6026$ X= (ccr_Tr + den_Tr )	0.438	0.9992
Diesel	$-0.10730 X^2 + 3.4041X + 8.7947$ X= (ccr_Tr + den_Tr +sat_Tr)	1.027	0.9820
Gasóleo atmosferi GOA	$-0.10809X^2 + 2.9012X + 8.9768$ X= (ccr_Tr + den_Tr + nc5_Tr)	0.601	0.9993
Gasóleo Liviano LGO	$0.01478X^2 + 2.6337X + 9.7777$ X= (ccr_Tr + s_Tr + sat_Tr)	0.969	0.9996
Gasóleo Medio MGO	$0.08631X^2 + 2.1847X + 8.5484$ X= (sat_Tr + nc5_Tr + nc7_Tr)	0.977	0.9879
Gasóleo Pesado HGO	$-0.00193X^2 + 2.2421 + 6.7353$ X= (den_Tr + s_Tr + nc5_Tr +nc7_Tr)	1.702	0.9867
Fondo 550+ °C	$-0.14504X^2 + 1.6723 X + 2.3539$ X= (ccr_Tr + den_Tr + nc5_Tr)	0.633	0.9783
Coque	$-0.48525X^2 + 12.231X + 27.402$ X= (ccr_Tr + den_Tr)	1.110	0.9986

Los polinomios predictivos generados, presentaron desviaciones estándares (%Stdev) menores de uno, excepto para el caso del gasóleo pesado y el coque formado. Los coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) por corriente oscilaron entre 0.97 y 0.99 excepto para la corriente de gases la cual presentó un valor de 0.85

En la Tabla 25 se presentan los polinomios transformados para las variables independientes por corriente de rendimiento generado. En términos generales las correlaciones presentaron coeficientes de correlación mayores de 0.95.

Factor asegurador en las predicciones realizadas para los rendimientos por producto destilado.

Tabla 25. Polinomios transformados por corriente generada.

Producto	Transformada de la forma $Tr = AX^2+BX+C$
<b>Gases</b>	$ccr\_Tr = -3.2978E-04X^2 - 1.6209E-02X + 5.7635E-01$
	$n\_Tr = -3.8830E+02 X^2 + 7.6205E+02X - 3.7251E+02$
	$nc5\_Tr = 7.1586E-04X^2 + 2.3016E-02X - 1.1853E+00$
	$S\_Tr = -4.7797E-01X^2 + 2.4567E+00X - 2.8037E+00$
<b>Naftas</b>	$ccr\_Tr = -1.2681E-03X^2 + 4.2593E-02X - 1.3486E-01$
	$den\_tr = -1.4505E+01X^2 + 1.0346E+01X + 4.6378E+00$
	$s\_Tr = 8.6188E-02X^2 - 6.5740E-01X + 1.0413E+00$
<b>Jet</b>	$ccr\_Tr = 4.0419E-04X^2 - 5.0293E-02X + 8.7472E-01$
	$den\_tr = 6.0627E+01X^2 - 1.3857E+02X + 7.8256E+01$
<b>Diesel</b>	$ccr\_Tr = 1.6179E-03X^2 - 8.8007E-02X + 9.4322E-01$
	$den\_Tr = 1.4800E+02X^2 - 3.1444E+02X + 1.6662E+02$
	$sat\_Tr = -6.0503E-05X^2 + 1.1519E-02X - 1.8661E-01$
<b>GOA</b>	$ccr\_Tr = 9.2965E-04X^2 - 1.1570E-01X + 2.0025E+00$
	$den\_Tr = 7.5707E+01X^2 - 1.6208E+02X + 8.6472E+01$
	$nc5\_Tr = -1.5972E-04X^2 + 1.9988E-02X - 3.5029E-01$
<b>LGO</b>	$ccr\_Tr = -9.2310E-04X^2 - 3.3849E-02X + 1.3397E+00$
	$s\_Tr = 4.7612E-02X^2 + 4.3011E-02X - 4.4125E-01$
	$sat\_Tr = -8.3265E-04X^2 + 6.3654E-02X - 7.7245E-01$
<b>MGO</b>	$nc5\_Tr = -4.3329E-04X^2 + 5.6929E-02X - 1.0073E+00$
	$nc7\_Tr = -2.6420E-07X^2 - 1.0753E-01X + 1.9186E+00$
	$sat\_Tr = -1.4703E-03X^2 + 4.6923E-02X - 1.4960E-01$
<b>HGO</b>	$den\_Tr = -3.0582E+02X^2 + 6.5392E+02X - 3.4853E+02$
	$nc5\_Tr = 3.0564E-04X^2 - 4.8305E-02X + 9.1373E-01$
	$nc7\_Tr = 2.2102E-03X^2 - 1.3061E-01X + 1.1746E+00$
	$s\_Tr = -1.2316E-01X^2 + 8.3807E-01X - 1.2341E+00$
<b>Fondos</b>	$ccr\_Tr = 1.4840E-03X^2 - 2.2000E-02X - 4.5152E-01$
	$den\_Tr = 1.8945E+02X^2 - 3.8115E+02X + 1.9131E+02$
	$nc5\_Tr = -5.6745E-04X^2 + 3.5046E-02X - 3.5362E-01$
<b>Coque</b>	$ccr\_Tr = 6.9350E-05X^2 + 6.3510E-02X - 1.4714E+00$
	$den\_Tr = 2.1657E+01X^2 - 3.7921E+01X + 1.6082E+01$

Consolidadas las ecuaciones constitutivas, se procedió a implementar el modelo de coquización en una plataforma de programación afable. En el

Anexo, se presenta un ejemplo de aplicación en visual Basic-Excel del modelo generado, brindando comodidad y un fácil acceso al usuario, por cuanto solo se requiere instalar en el computador el paquete EXCEL. Además, en el anexo se presentan los lineamientos de instalación y forma de uso.

La Tabla 26 presenta los parámetros estadísticos de las ecuaciones generadas. En términos generales, los rendimientos de los productos destilados en el proceso de coquización, fueron calculados a partir de ecuaciones con coeficientes de correlación ajustados (Adjusted R Square) mayores de 0.97, excepto en el rendimiento de gases cuyo valor fue de 0.85. Los coeficientes de variación (Coefficient Variation) presentaron valores menores de 0.4 en promedio, indicadores del buen desempeño en la predicción del modelo.

El parámetro RMSEP, definido como la raíz cuadrada del cociente del error cuadrático de los resultados experimentales versus los resultados obtenidos a partir de la predicción, con el número de muestras. Igualmente presentó valores menores a la unidad en promedio para los rendimientos calculados.

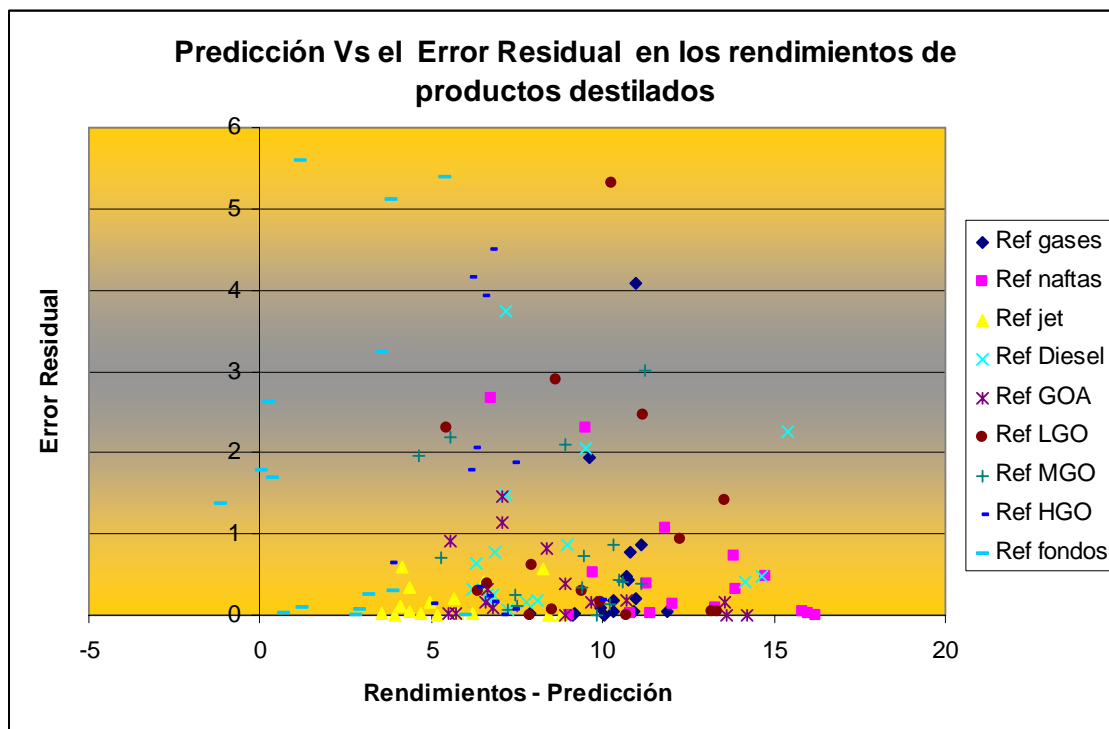
Tabla 26. Parámetros estadísticos de las ecuaciones generadas.

<b>Rendimiento</b>	<b>Parámetro estadístico</b>	<b>Valor</b>
<b>Gases</b>	RMSEP	0.760
	R Square	0.966
	Adjusted R Square	0.856
	Coefficient Variation	0.095
	Sum of Residuals	8.850
	Sum of Square of Residuals	9.251
<b>Naftas</b>	RMSEP	0.741
	R Square	0.987
	Adjusted R Square	0.999
	Coefficient Variation	0.225
	Sum of Residuals	9.057
	Sum of Square of Residuals	8.790
<b>Jet</b>	RMSEP	0.403
	R Square	0.977
	Adjusted R Square	0.999
	Coefficient Variation	0.304
	Sum of Residuals	5.076
	Sum of Square of Residuals	2.598
<b>Diesel</b>	RMSEP	0.940
	R Square	0.978
	Adjusted R Square	0.982
	Coefficient Variation	0.357
	Sum of Residuals	13.130
	Sum of Square of Residuals	14.147

<b>GOA</b>	RMSEP	0.604
	R Square	0.992
	Adjusted R Square	0.999
	Coefficient Variation	0.339
	Sum of Residuals	7.693
	Sum of Square of Residuals	5.838
<b>LGO</b>	RMSEP	1.039
	R Square	0.965
	Adjusted R Square	0.999
	Coefficient Variation	0.264
	Sum of Residuals	12.996
	Sum of Square of Residuals	17.278
<b>MGO</b>	RMSEP	0.924
	R Square	0.934
	Adjusted R Square	0.987
	Coefficient Variation	0.248
	Sum of Residuals	12.662
	Sum of Square of Residuals	13.673
<b>HGO</b>	RMSEP	1.653
	R Square	0.930
	Adjusted R Square	0.986
	Coefficient Variation	0.227
	Sum of Residuals	20.406
	Sum of Square of Residuals	43.714
<b>FONDOS</b>	RMSEP	1.608
	R Square	0.973
	Adjusted R Square	0.978
	Coefficient Variation	1.330
	Sum of Residuals	19.667
	Sum of Square of Residuals	41.353
<b>COQUE</b>	RMSEP	2.171
	R Square	0.995
	Adjusted R Square	0.998
	Coefficient Variation	0.461
	Sum of Residuals	18.930
	Sum of Square of Residuals	75.390

En la Figura 15 se muestra la aleatoriedad de los errores residuales versus los rendimientos calculados con las predicciones desarrolladas en cada corriente destilada. La aleatoriedad de todos los datos en el gráfico indica la buena correlación de las ecuaciones obtenidas [47].

Figura 15. Error residual versus predicción de rendimientos



### 3.4 Validación del modelo

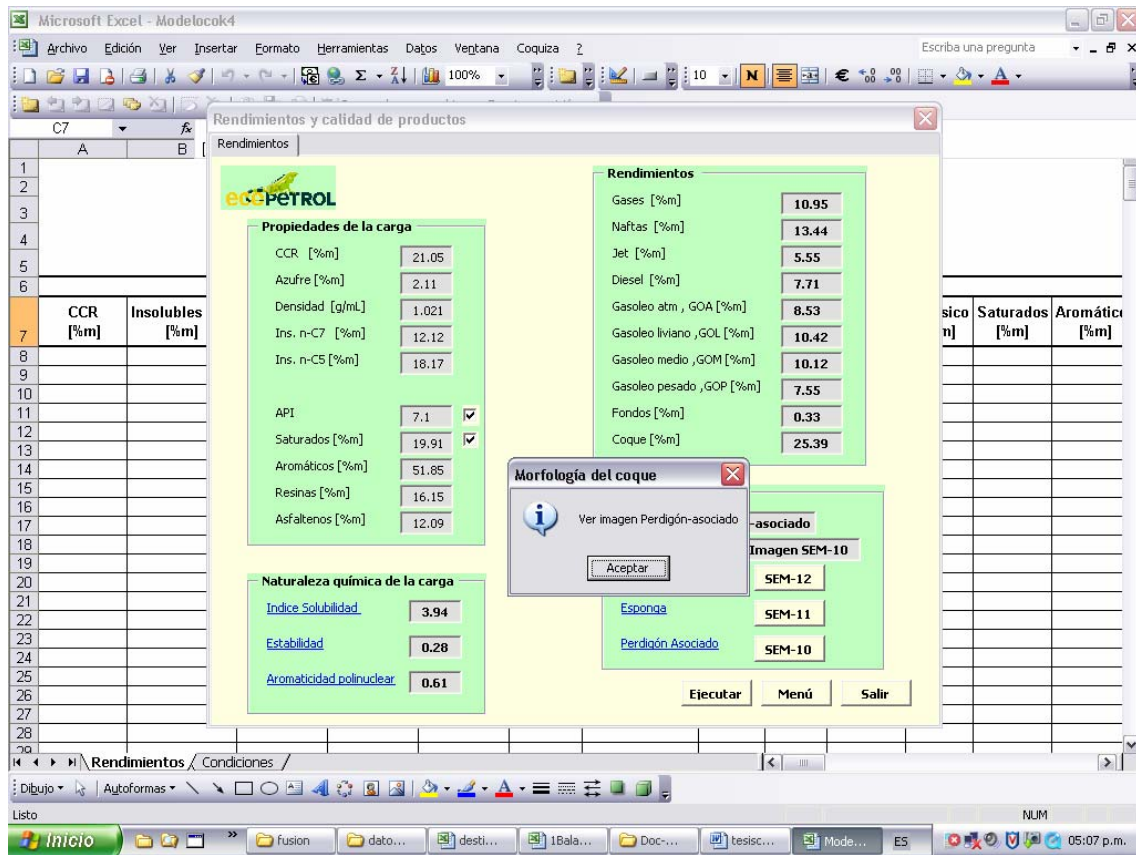
El modelo de coquización para crudos pesados fue validado empleando dos cargas obtenidas a partir de corrientes procesadas procedentes de crudos asfálticos. La primera carga empleada en la validación del modelo fue un fondo de vacío denominado “fondo de vacío-val”. Inicialmente se calcularon los rendimientos para gases, naftas, jet, Diesel, gasóleos, fondos y coque con el modelo de coquización desarrollado. Los resultados de la predicción de los rendimientos se presentan en la ventana ejecutada de la aplicación del modelo de coquización (ver Figura 16 y Tabla 29).

La Tabla 27 muestra la caracterización fisicoquímica de la carga de validación (“fonvacío-val”) empleada.

Tabla 27. Caracterización fisicoquímica del fondo de validación “fondo de vacío-val”.

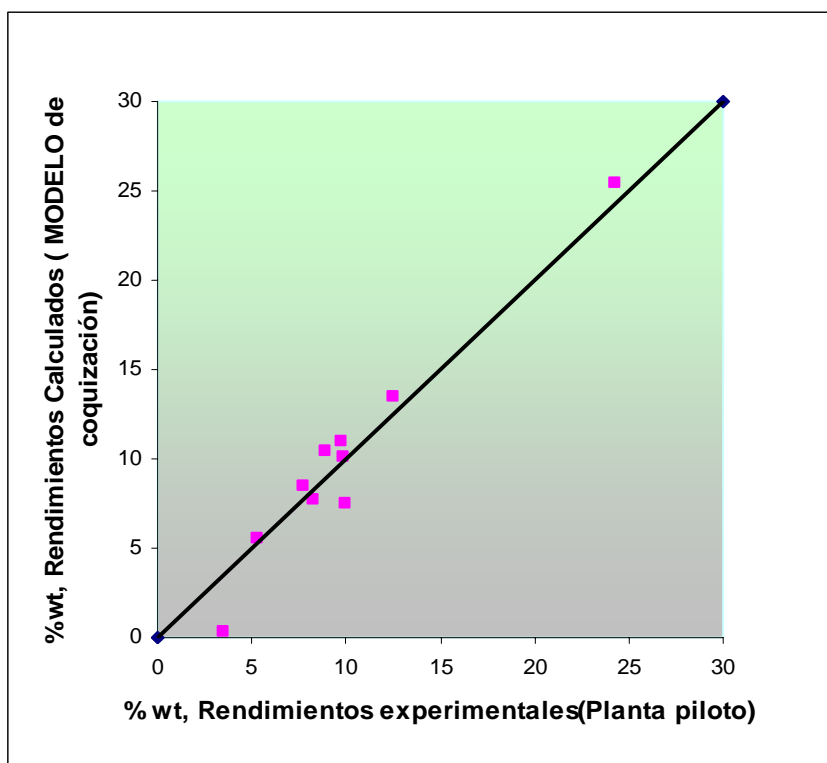
	Corriente	Densidad @15° C gr/ml	API	CCR, %wt	i-nC <sub>7</sub> , wt	i-nC <sub>5</sub> , wt	Azufre wt
Fondo de vacío	Fondo fonvacío-val	1.021	7.1	21.1	12.1	18.2	2.1

Figura 16. Rendimientos calculados con el modelo para la carga de validación (fondo de vacío -val)



Paralelamente, los resultados anteriores fueron comparados con los rendimientos experimentales obtenidos al ser procesada la carga de validación en la planta piloto de coquización (ver Figura 17).

Figura 17. Comparación de rendimientos calculados con el modelo versus los rendimientos obtenidos en planta piloto para la carga de validación “fondo de vacío-val”



En la Figura 17 se observa la muy buena predicción de los rendimientos del modelo de coquización con la carga de validación, en los intervalos de desviación de la planta y las respectivas correlaciones obtenidas.

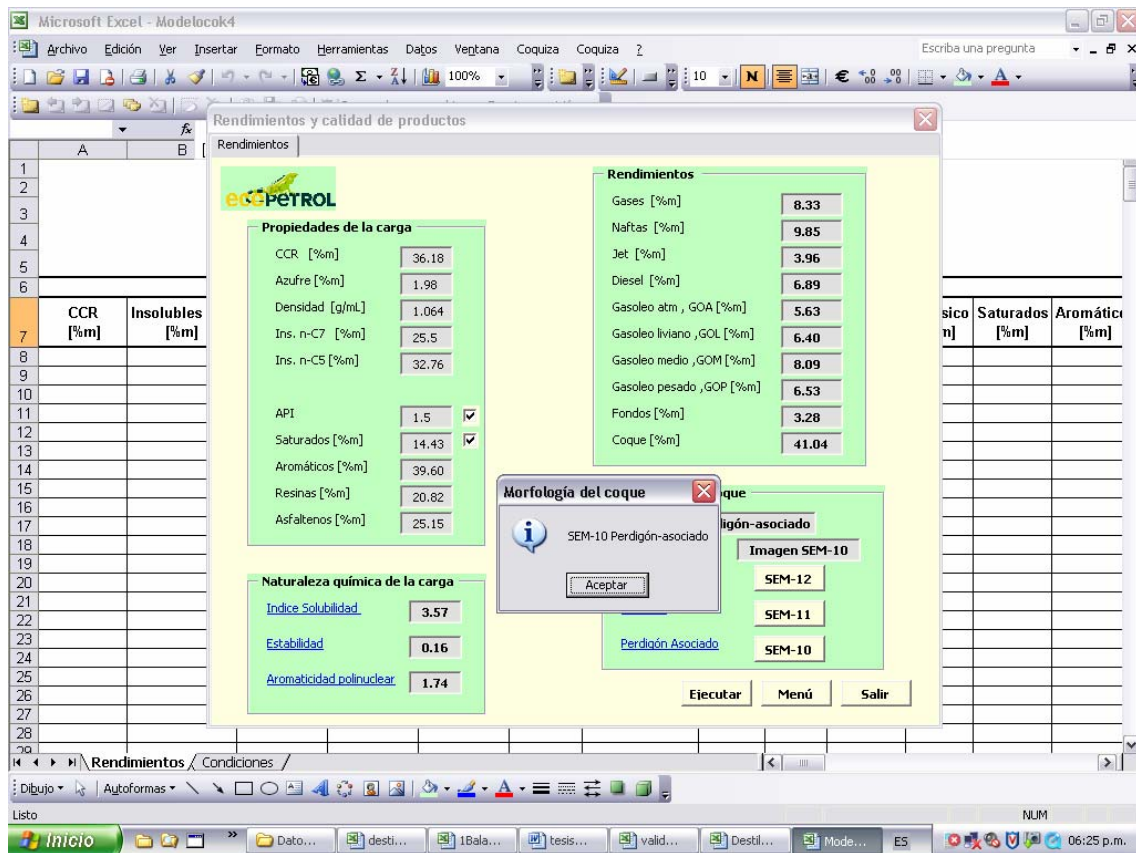
La segunda carga empleada en la validación del modelo de coquización fue un fondo asfáltico denominado fondo asfáltico-val. El fondo asfáltico se obtuvo a partir de un fondo de vacío el cual fue procesado en la unidad de desasfaltado con solvente. Se calcularon los rendimientos para gases, naftas, jet, Diesel, gasóleos, fondos y coque con el modelo de coquización desarrollado. Los resultados de la predicción de los rendimientos se presentan en la ventana ejecutada de la aplicación del modelo de coquización (ver Figura 18 y Tabla 29).

La Tabla 28 presenta la caracterización fisicoquímica necesaria para alimentar el modelo de coquización con la corriente fondo asfáltico-val.

Tabla 28. Caracterización fisicoquímica de la corriente de validación fondo asfáltico-val.

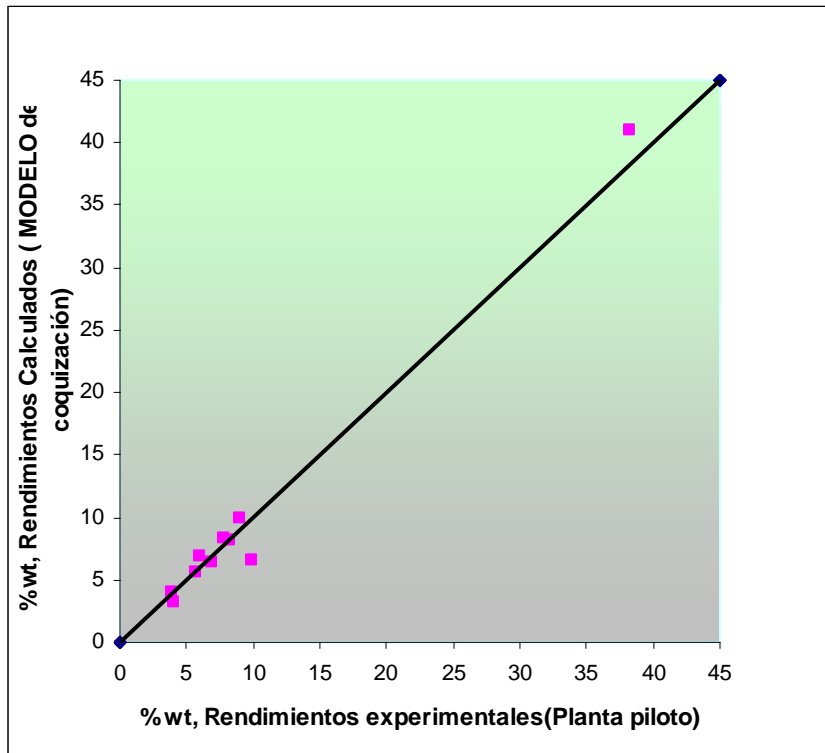
	Corriente	Densidad @ 15° C gr/ml	API	CCR, %wt	i-nC <sub>7</sub> , wt	i-nC <sub>5</sub> , wt	Azufre wt
Fondo de vacío	Fondo asfáltico-val	1.064	1.4	36.2	25.5	32.8	2.0

Figura 18. Rendimientos calculados con el modelo para la carga de validación (fondo asfáltico -val)



Paralelamente, los resultados anteriores fueron comparados con los rendimientos obtenidos al ser procesado en la planta piloto de coquización la carga en mención (véase Figura 19)

Figura 19. Comparación de rendimientos calculados con el modelo versus los rendimientos obtenidos en planta piloto para la carga de validación “fondo asfáltico – val”



La Tabla 29, consolida la información estadística de las principales corrientes de validación obtenidas en planta piloto y los rendimientos proporcionados por el modelo coquización desarrollado.

Los rendimientos calculados con el modelo de coquización desarrollado y los rendimientos obtenidos en la planta piloto, presentan una desviación estándar en promedio menor o igual al 0.8%. Con un coeficiente de variación en promedio menor o igual al 5%, lo que nos proporciona una confiabilidad del modelo igual o superior al 95% en los resultados.

Tabla 29. Coeficiente de variación en los rendimientos obtenidos (cargas de validación).

Corriente de validación	gases % wt			naftas % wt			jet % wt			Diesel % wt			Coque % wt		
	Fonvac <sup>*</sup>	Asfal <sup>+</sup>	Prom	Fonvac	Asfal	Prom	Fonvac	Asfal	Prom	Fonvac	Asfal	Prom	Fonvac	Asfal	Prom
<b>Modelo coquización</b>	<b>10.95</b>	<b>8.33</b>		<b>13.44</b>	<b>9.85</b>		<b>5.55</b>	<b>3.96</b>		<b>7.71</b>	<b>6.89</b>		<b>25.39</b>	<b>41.04</b>	
<b>Planta piloto</b>	<b>9.70</b>	<b>7.79</b>		<b>12.47</b>	<b>9.07</b>		<b>5.28</b>	<b>3.89</b>		<b>8.25</b>	<b>6.04</b>		<b>24.30</b>	<b>38.25</b>	
<b>Modelo vs. Planta</b>	<b>1.25</b>	<b>0.54</b>	<b>0.90</b>	<b>0.97</b>	<b>0.78</b>	<b>0.87</b>	<b>0.27</b>	<b>0.07</b>	<b>0.17</b>	<b>0.54</b>	<b>0.85</b>	<b>0.70</b>	<b>1.09</b>	<b>2.79</b>	<b>1.94</b>
<b>desv. Estándar</b>	<b>0.63</b>	<b>0.27</b>		<b>0.48</b>	<b>0.39</b>		<b>0.14</b>	<b>0.03</b>		<b>0.27</b>	<b>0.42</b>		<b>0.55</b>	<b>1.40</b>	
<b>Coef Variación</b>	<b>5.71%</b>	<b>3.24%</b>	<b>4.5%</b>	<b>3.61%</b>	<b>3.96%</b>	<b>3.8%</b>	<b>2.43%</b>	<b>0.88%</b>	<b>1.7%</b>	<b>3.50%</b>	<b>6.17%</b>	<b>4.8%</b>	<b>2.15%</b>	<b>3.40%</b>	<b>2.8%</b>

\* Fonvac =Fondo de vacío val (carga de validación)

+ Asfal =Fondo asfáltico val (carga de validación)

### 3.5 Clasificación y análisis morfológico de los coques formados

En las unidades de coquización, ocurren reacciones de condensación y polimerización en el material retenido en los colectores de coque. El coque formado generalmente se clasifica de acuerdo a sus propiedades y estructuras físicas en: tipo perdigón, tipo perdigón asociado, tipo aguja, y coque tipo esponja [57].

El coque aguja se encuentra clasificado como un coque de alta calidad, el cual es obtenido a partir de la coquización de cargas con alta concentración aromática pero esencialmente libre de asfaltenos. El coque aguja es empleado en la manufactura de electrodos de grafito. Caso contrario ocurre en el procesamiento de cargas tipo fondos de vacío y fondos asfaténicos, los cuales producen coques tipo perdigón o esponja dependiendo del porcentaje de asfaltenos y heteroátomos presentes en los mismos [18]. Actualmente su principal uso y aplicación del coque tipo perdigón es como combustible.

A nivel industrial la clasificación morfológica del coque formado en el tambor de coquización es descrita en términos de su apariencia macroscópica (coque esponja, coque perdigón, etc.). El coque esponja como su nombre lo sugiere posee una apariencia de esponja con varios tamaños de poro y burbujas atrapadas en una matriz sólida de coque. Mientras que el coque tipo perdigón se caracteriza por presentar pequeñas esferas con diámetros promedios entre 1 - 4 mm. El coque tipo transición, se describe como un coque en el que predominan las características morfológicas del coque esponja, con formaciones discretas de partículas esferoides tipo coque perdigón [57]. El coque tipo transición aumenta el riesgo operacional en la decoquizada, al igual que extiende el tiempo de mantenimiento y adecuación del tambor colector de coque. Por tanto, el estudio de los mecanismos en la formación del coque tipo transición requiere especial atención y análisis por ser una morfología compleja de controlar y evitar en el tambor colector de coque.

Ahora bien, la morfología del coque es afectada por factores complejos e interrelacionados entre los que se incluyen la calidad de las cargas a coquizar, las condiciones operacionales y la hidrodinámica del tambor colector. La determinación de la morfología de los coques, su textura y la porosidad son indicadores importantes en la calidad de los coques formados durante el proceso de coquización. Microscópicamente se puede hacer la clasificación del tipo de coque mediante el empleo del microscopio de barrido electrónico (SEM).

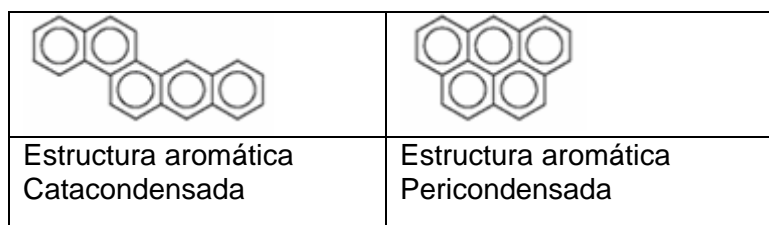
El análisis microscópico se efectuó con ayuda de un microscopio de barrido electrónico "scanning electron microscope" (FEI Quanta 200), equipado con un detector de rayos X por energía dispersa. Se examinaron las superficies externas e internas de los coques, previamente recubiertas con oro. Las imágenes observadas cuyas micrografías se presentan en el presente documento fueron obtenidas usando un detector de electrones retrodispersos

(ETD). Se adquirieron imágenes en el intervalo de 100X a 5000X de ampliación para los diferentes coques procedentes de las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización, consiguiéndose información referente a la morfología del coque obtenido. En la parte inferior de las micrografías, se describen algunos parámetros de operación del microscopio, y la línea de escala con la cual puede estimarse el tamaño de las zonas de interés, (mm simboliza milímetros y  $\mu\text{m}$  micrómetros).

En el presente trabajo se examinó y analizó las muestras de coque producidas en la planta piloto de coquización, procedentes de las fracciones con altos puntos de ebullición de los crudos colombianos de naturaleza nafteno aromática, intermedia, asfáltica tipo ácida y parafínica. Consecutivamente fueron clasificadas mediante, el uso del microscopio de barrido electrónico (SEM) las morfologías y texturas de los coques encontrados en: tipo perdigón, asociación tipo perdigones, y coque esponja.

Los contrastes hallados en las morfologías y las texturas de los coques formados pueden ser atribuidos a las diferencias en la composición molecular de las cargas procesadas en la coquizadora piloto. Aunque la química de la carbonización es compleja, se infiere que las características relacionadas a la reactividad en la coquización se deben básicamente al grado de sustitución alquímica en los sistemas de los anillos aromáticos, y su configuración poli aromática (ver Figura 20), generándose diferentes tipos de coque dependiendo de los factores antes mencionados.

Figura 20. Ejemplos de estructuras poliaromáticas



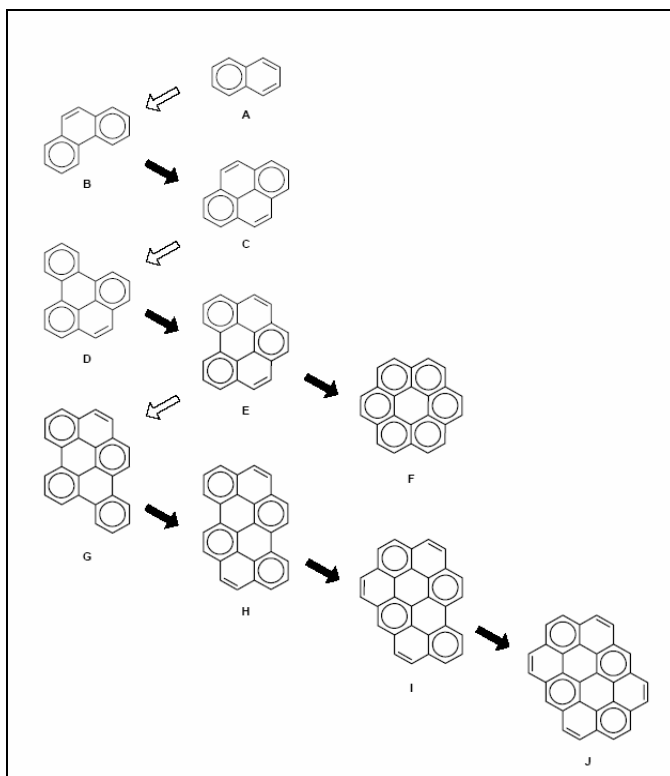
La Figura 20, presenta ejemplos de estructuras poliaromáticas (catacondensados y pericondensados). En la literatura se han propuesto por lo menos dos tipos de mecanismos de formación para las estructuras poli-aromáticas: el primero denominado mecanismo de crecimiento secuencial y el segundo designado como mecanismo de condensación.

El mecanismo de crecimiento secuencial, involucra la alquilación de moléculas condensadas aromáticas por radicales libres seguida de una ciclización y deshidrogenación, lo cual produce unas moléculas poliaromáticas condensadas alargadas (catacondensados).

La Figura 21, describe el mecanismo de condensación, en el cual se forman grandes estructuras poliaromáticas, a partir de pequeñas estructuras

pericondensadas [61]. La ruta indicada por flechas negras describe el mecanismo en el cual las “bahías” disponibles son ocupadas por estructuras cíclicas. Las flechas blancas indican el mecanismo de adición de anillos sobre la molécula poliaromática.

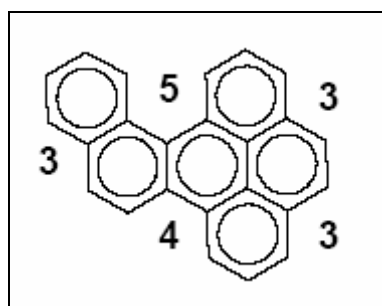
Figura 21. Mecanismo de condensación en poliaromáticos



A=naftaleno, B=fenantreno, C=pireno, D=benzo(e)pireno; E=benzo(ghi)perileno, F=coróneno, G=Dibenzo(e,ghi)perileno, H=Benzo(pqr)nafto(8,1,2bcd)perileno, I=Nafto(8,2,1abc)coróneno, J=Ovaleno

A. Keller, R. Kovacs & K.H. Homann (2000) [28] ofrecen una explicación en la estabilidad para los poliaromáticos pericondensados (coróneno y ovaleno) basados en los mecanismos de condensación poliaromática y postulan que las bahías tricarbonadas son menos reactivas que las tetraédricas y las pentagonales (ver Figura 22) .Por consiguiente, el coróneno y el ovaleno al presentar solo bahías tricarbonadas son menos reactivos que compuestos poliaromáticos con similares relaciones Hidrógeno / Carbono.

Figura 22. Bahías carbonadas (3, 4, 5) en una molécula poliaromática

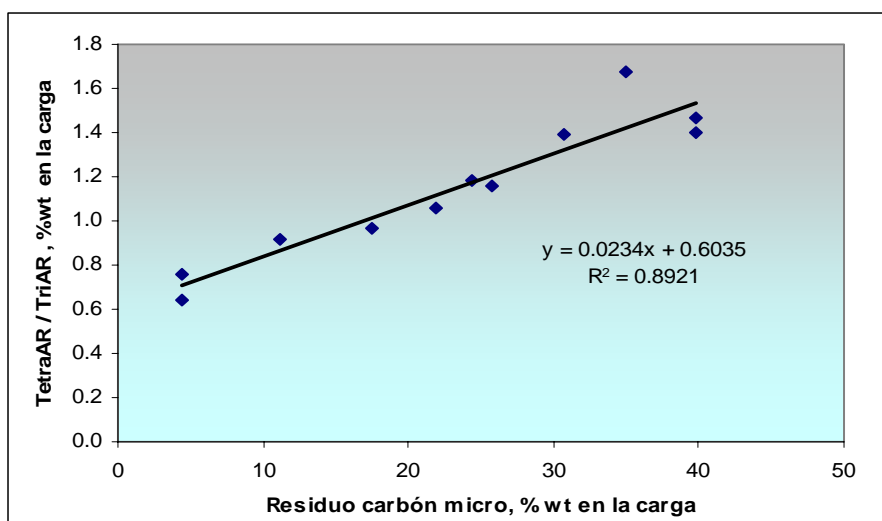


En las fracciones pesadas del petróleo la presencia de isómeros, al igual que las restricciones en la separación de todos los posibles componentes en la columna cromatográfica, han orientado a expresar la composición química de las fracciones pesadas por tipo de compuestos y no como componente individuales. Uno de los mejores métodos para definir la composición química de las fracciones medias y pesadas del petróleo por tipo de hidrocarburo contenido en la carga es el análisis por espectrometría de masas de alta resolución (7.000 de resolución dinámica). La alta resolución permite ejecutar el análisis sin que se requiera una previa separación de la muestra [13].

Recientes investigaciones en la caracterización de la composición química de las fracciones hidrocarbonadas con altos puntos de ebullición, han empleado la espectrometría de masas, la resonancia nuclear magnética {Carbono ( $^{13}\text{C}$ ) e Hidrógeno ( $^1\text{H}$ )} y la espectrofotometría, con muy buenos resultados [9,13, 69]. Los análisis de composición química de las cargas coquizadas utilizadas en el presente trabajo, fueron realizados en los laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) usando técnicas espectrofotométricas ultravioleta visible, empleando la metodología SHELL SMS-2783-95, en la identificación de la composición química por tipo de carbono (mono-aromáticos, di-aromáticos, tri-aromáticos, tetra-aromáticos, penta-aromáticos, etc.).

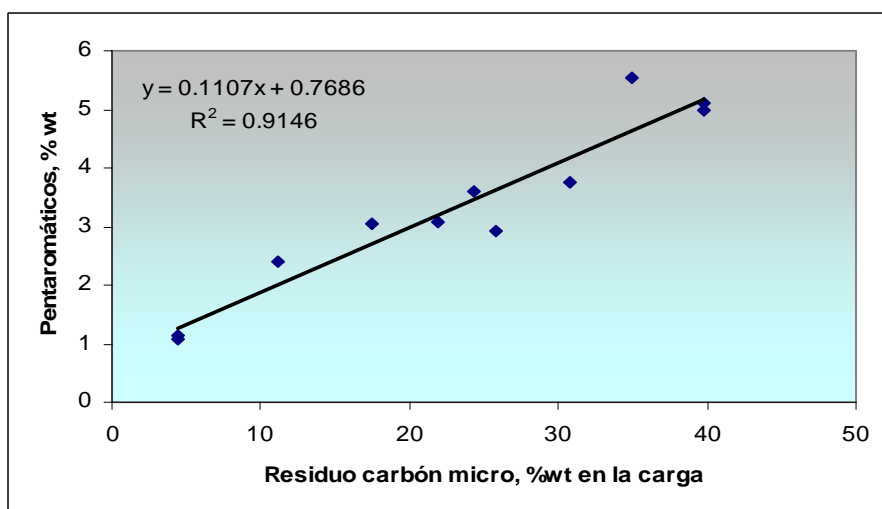
La Figura 23, presenta la relación por tipo de hidrocarburo tetra-aromáticos/ tri-aromáticos versus el porcentaje en peso del residuo carbón micro de las cargas coquizadas. El porcentaje en peso de residuo de carbón es un indicador de la calidad de la carga por cuanto brinda información referente al potencial de formación de coque en las cargas coquizadas [58]. El incremento en la relación tetra-aromático a tri-aromático presente en las cargas coquizadas, al igual que la concentración de penta-aromáticos (ver Figura 24) orienta la posible explicación de la formación morfológica de coques tipo perdigón y perdigón asociado. Conclusión que se confirma con el descenso en la relación del contenido de di-aromáticos a tri-aromáticos presentes en las cargas coquizadas (ver Figura 14), según los mecanismos de condensación propuestos para los poli-aromáticos [61].

Figura 23. Relación poliaromática en peso (tetra-aromáticos/tri-aromáticos), versus el porcentaje en peso del residuo carbón micro en las cargas coquizadas.



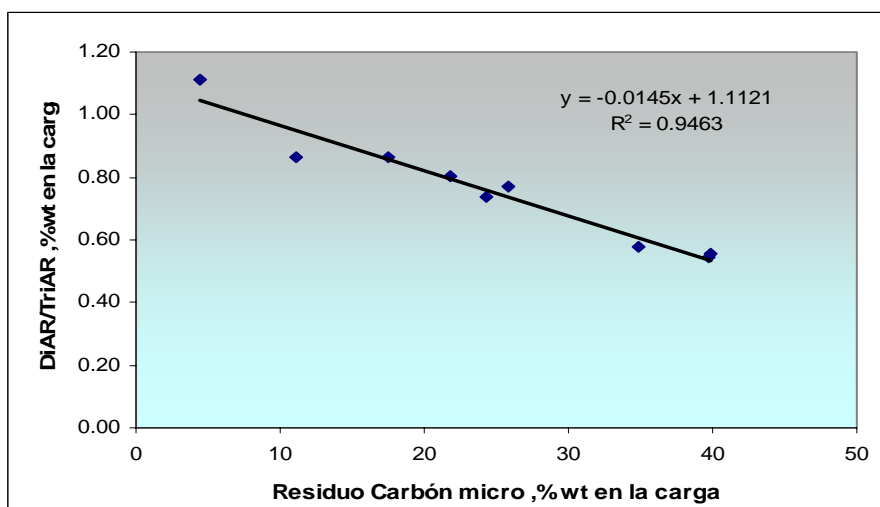
En la Figura 24, se observa como un incremento en el porcentaje del residuo carbón micro en las cargas coquizadas refleja un incremento en la concentración de estructuras poliaromáticas pentagonales determinadas por espectrofotometría (UV-VIS), las cuales al ser sometidas al proceso de coquización son promotoras de moléculas de mayor estructura poliaromática pericondensada según los mecanismos de condensación descritos anteriormente.

Figura 24. Porcentaje en peso de penta-aromáticos versus el % wt de residuo carbón micro en las cargas coquizadas.



La Figura 25, presenta la relación de di-aromáticos a tri-aromáticos en las cargas coquizadas, donde se observa un descenso en la concentración de di-aromáticos al aumentar el porcentaje de residuo carbón micro en las cargas coquizadas. Disminución que orienta en la posible explicación de la formación de morfologías tipo perdigón y perdigón asociado.

Figura 25 Relación poliaromática en peso (di-aromáticos/tri-aromáticos) %wt, versus el porcentaje en peso del residuo carbón micro en las cargas coquizadas.



Por consiguiente, las texturas altamente isotrópicas y amorfas en el coque formado se puede asociar con altas relaciones en las concentraciones de tetra-aromáticos y tri-aromáticos en las cargas coquizadas; por ser promotoras de estructuras poliaromáticas de mayor número de anillos bencénicos. Al igual, esta relación de concentración se puede asociar también a la gradual formación de grandes estructuras amorfas con suficiente tiempo en el fluido coquizado, características en los coques tipo perdigón y coques tipo perdigón asociado.

A continuación, se presenta la clasificación morfológica por tipo de coque formado (perdigón, perdigón asociado, esponja, etc.) y el análisis realizado para los coques obtenidos con las corrientes procesadas en la planta piloto de coquización. Los resultados derivados de las respectivas micrografías de barrido electrónico de los coques formados, en un intervalo de 100X a 5000X de ampliación para las diferentes muestras analizadas; se correlacionaron con los resultados de composición química mediante la caracterización de las cargas por tipo de hidrocarburo aromático (espectrofotometría UV-VIS). Permitiendo establecer los intervalos de clasificación morfológica en función de la relación de concentración por tipo de carbono poliaromático.

### **Coques tipo perdigón:**

Los coques tipo perdigón exhiben una forma esferoidal. Se caracterizan por presentar una superficie bastante lisa con presencia de hoyos y poros. Las cargas coquizadas con altos contenidos en asfaltenos y metales (Níquel y Vanadio) generan un coque clasificado morfológicamente en tipo perdigón [2, 18].

La Figura 26 y la Figura 27 presentan las micrografías SEM, en una escala de 100  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  respectivamente para el coque obtenido a partir de un crudo reducido nafteno aromático caracterizado por sus altos contenidos en estructuras tetra y penta-aromáticas (3.1% wt); con relaciones de concentración tetra-aromático a tri-aromático mayores 1,1 % en peso (Figura 23) y con valores mayores a 600ppm (Tabla 9) en la sumatoria de los contenidos de metales (Níquel y Vanadio). Por consiguiente, comparando la muestra de coque obtenida por Ali [2] con el coque obtenido y teniendo en cuenta la composición química de la carga; las características del coque tipo perdigón se hacen evidentes para el coque formado. Recientemente han sido reportados por investigadores en el tema, similares resultados en donde los altos contenidos de asfaltenos y heteroátomos conducen a las formaciones morfológicas tipo perdigón y perdigón asociado [58,18].

Figura 26. Micrografía SEM 500X del coque formado a partir de un crudo nafteno- aromático

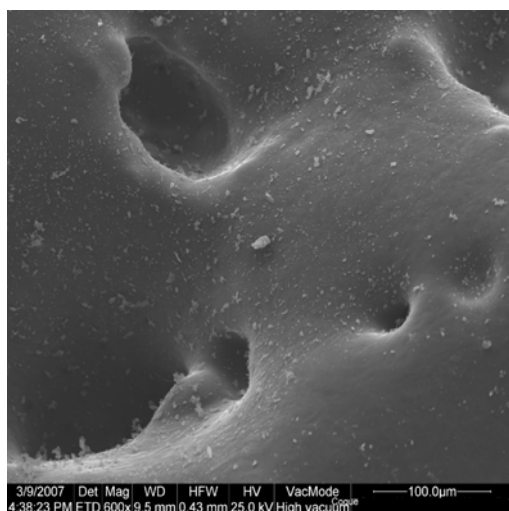
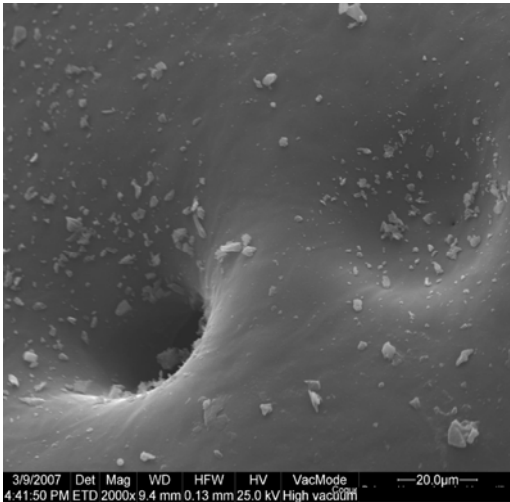
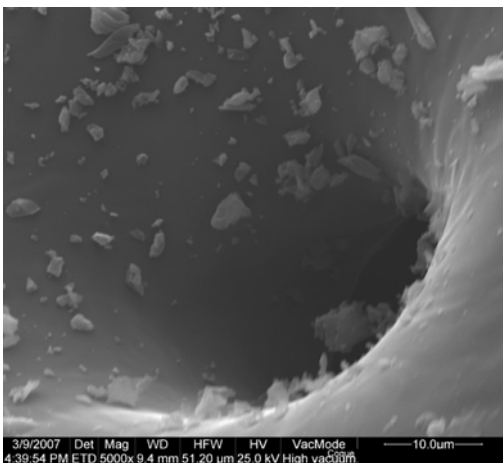


Figura 27. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de un crudo nafteno- aromático.



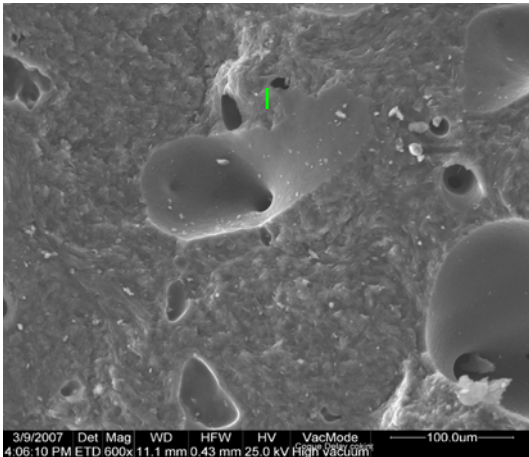
En la Figura 28 se observa claramente la superficie bastante lisa del poro formado conteniendo material particulado, equivalentes a las reportadas por Siskin [57]. En términos de composición química esta morfología y textura se presenta en cargas coquizadas con altos contenidos en asfaltenos y metales (Níquel y Vanadio), los cuales promueven la formación de morfologías tipo esferoides [18].

Figura 28. Micrografía SEM 5000X del coque formado a partir de un crudo nafteno-aromático



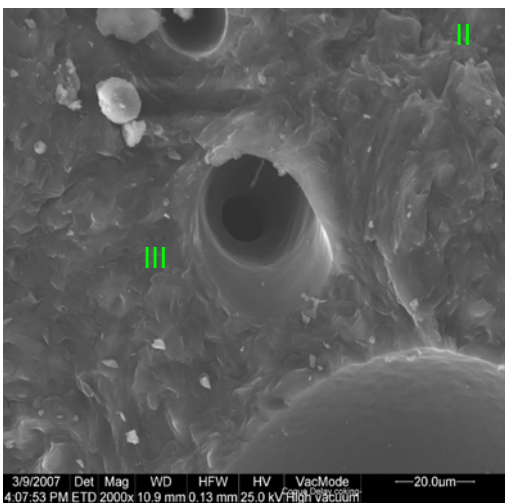
En la Figura 29, se presenta la micrografía SEM en una escala de 100 $\mu$ m para la muestra de coque obtenida del crudo reducido nafteno-aromático, el cual ha sido previamente tratado en la unidad de desasfaltado con solvente, observándose características similares al coque tipo perdigón asociado, donde predominan texturas amorfas. En la parte superior (posición I) de la Figura 29 se observa como una burbuja interna trata de ascender a la superficie, formando un macroporo totalmente liso y resistente una vez es evacuado el material volátil. Además, se observa y concluye que la superficie de los poros es totalmente lisa muy similar a la superficie externa del coque analizado.

Figura 29. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático



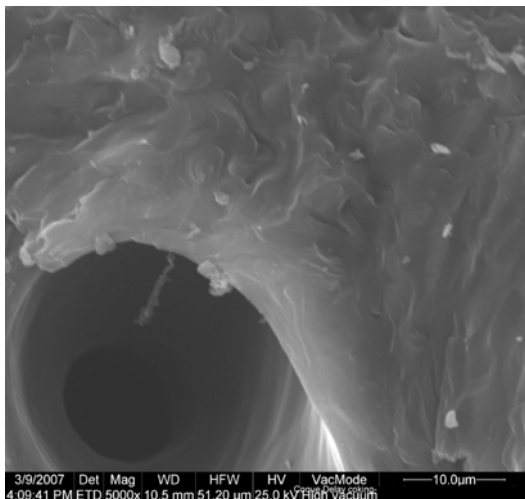
En la Figura 30 se observan los tamaños de mosaico granular ásperos (posición II) y medianamente ásperos (posición III).

Figura 30. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático.



La Figura 31 en una escala 10µm permite observar la profundidad del poro y la estructura fina granular cercana a la pared del poro.

Figura 31. Micrografía SEM 5000X del coque formado a partir de fondos asfálticos de un crudo reducido nafteno-aromático.

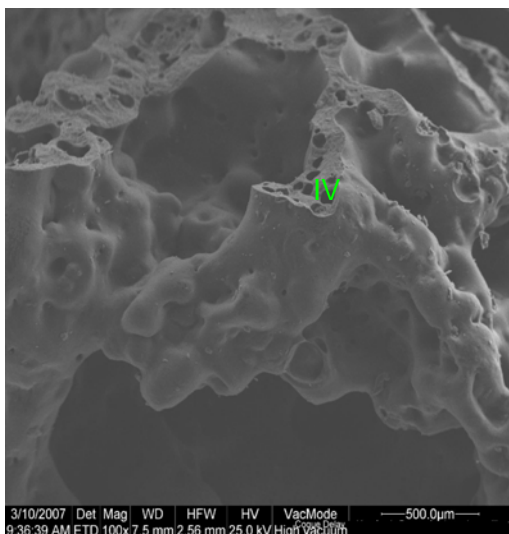


En términos generales, las micrografías realizadas para la clasificación de los coques obtenidos a partir del crudo pesado nafteno-aromático, orientó a describir las morfologías esferoides (tipo perdigón) formadas como un fluido plástico, en donde el material volátil fue evacuado creando un macroporo totalmente liso y resistente, el cual no colapsa una vez el material gaseoso es eliminado de la matriz sólida del coque.

### ***Coques tipo perdigón asociado:***

La Figura 32 muestra el coque obtenido a partir del fondo de vacío del crudo nafteno-aromático, el cual inicialmente se sometió al proceso de desasfaltado con solvente, finalizando su tratamiento en la unidad piloto de coquización. El coque constituido presentó características similares al coque tipo perdigón, pero con tendencia a la formación de una morfología tipo perdigón asociado. En la posición IV se observa la superficie interna fracturada del material formado.

Figura 32. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir de fondos asfálténicos del fondo de vacío del crudo nafteno-aromático.

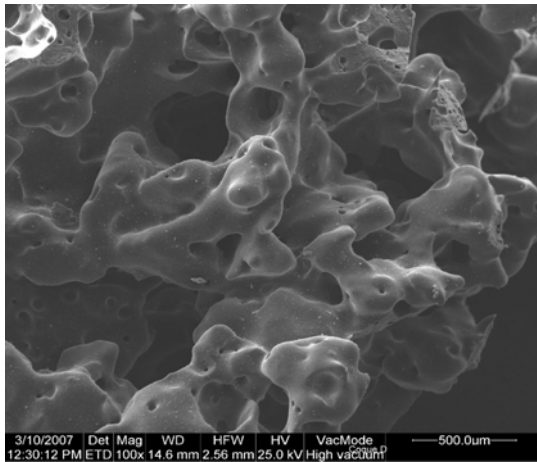


Las asociaciones tipo perdigón, se caracterizan por presentar una morfología con formaciones esféricas, fundidas en forma de racimos, de superficie externa lisa y continua sobre la espacio donde las partículas esféricas se unen. La presencia de heteroátomos y los altos contenidos en asfaltenos promueven la formación de este tipo de morfologías.

La composición química del fondo asfálténico coquizado se caracterizó por presentar relaciones en los porcentajes en peso de tetra-aromático a tri-aromático mayores a 1,1% y relaciones de di-aromático a tri-aromático menores de 0,85% (ver Figuras 23 y 25 respectivamente). Composición poli aromática alta que ubica este fondo asfálténico como potencial formador de morfologías tipo perdigón asociado.

En la Figura 33 se muestra el coque formado a partir del crudo reducido asfálténico tipo ácido, se observan formas esféricas agrupadas. Clasificándolo en la categoría morfológica de un coque tipo perdigón asociado. Se destaca, en cuanto a su composición química la elevada relación en la concentración de di-aromáticos a tri-aromáticos (0.95% wt) y la moderada relación en las concentraciones de tetra aromático a tri aromático (0.86 % wt). Sin embargo, el aumento del 90% en el contenido de Calcio (referido al contenido en los fondos asfálténicos del crudo nafteno aromático) potencialmente generó la formación morfológica tipo perdigón asociado en la muestra de coque. Cabe destacar, que los contenidos en metales Vanadio y Níquel en el crudo reducido asfálténico tipo ácido fueron un 80% menores (ver Tabla 13) que para la carga de fondos asfálténicos del crudo nafteno aromático, con igual morfología presentada (ver Figura 32). Infiriendo que no solo los altos contenidos en Níquel y Vanadio promueven formaciones tipo perdigón.

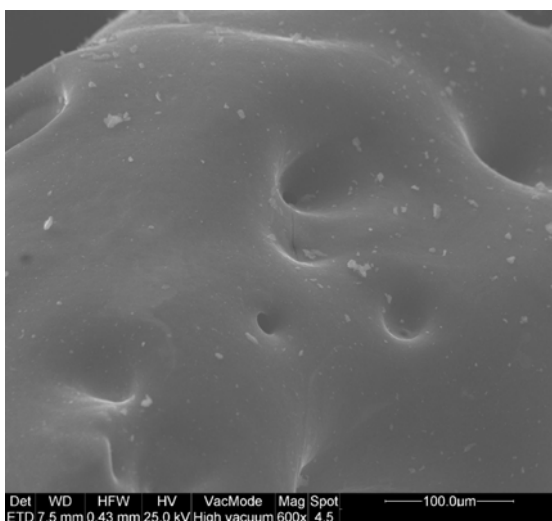
Figura 33. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir del crudo reducido asfalténico tipo ácido.



Así mismo, el coque obtenido después de procesar el fondo de vacío procedente del crudo asfalténico intermedio en la planta piloto de coquización se caracterizó por la producción de perdigones y formaciones esferoides, fundidas en forma de racimos grandes y pequeños. Los racimos formados se caracterizaron principalmente por sus superficies externas lisas y continuas.

La Figura 34 muestra el coque formado a partir del fondo de vacío del crudo asfalténico intermedio. Se aprecia una textura lisa, con formación de hoyos y poros características de la morfología tipo perdigón.

Figura 34. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir del fondo de vacío crudo asfalténico intermedio.



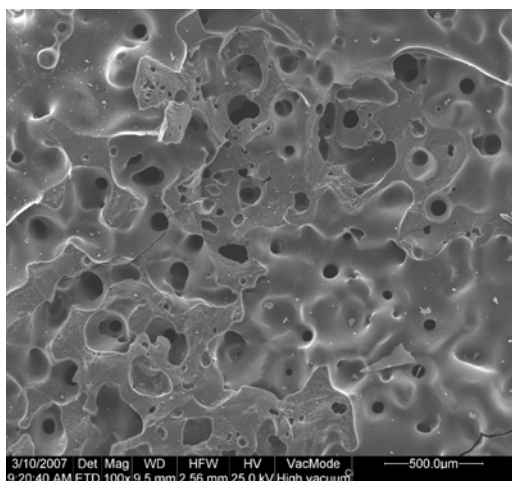
### **Coques tipo esponja:**

El coque tipo esponja se clasifica como un coque intermedio entre los coques tipo perdigón y perdigón asociado. El coque esponja se caracteriza por su microestructura porosa y la gran diversidad en los tamaños de sus poros. Esta característica se debe posiblemente a la liberación de compuestos volátiles durante las reacciones de coquización.

En la mesofase ocurre un crecimiento de cristales líquidos con alta viscosidad, y por lo tanto limitada fluidez. El grado de fractura y estabilidad dependen en gran medida de la cantidad de compuestos alifáticos presentes en las cargas coquizadas; como se evidenció en la muestra de coque formado a partir del fondo de vacío del crudo asfáltico tipo ácido con contenidos en saturados del 15% en peso. En el cual su alta composición de alifáticos (ver Tabla 12), produjo gran cantidad de material volátil, el cual fluyó a través de las regiones mesogénicas fracturándola.

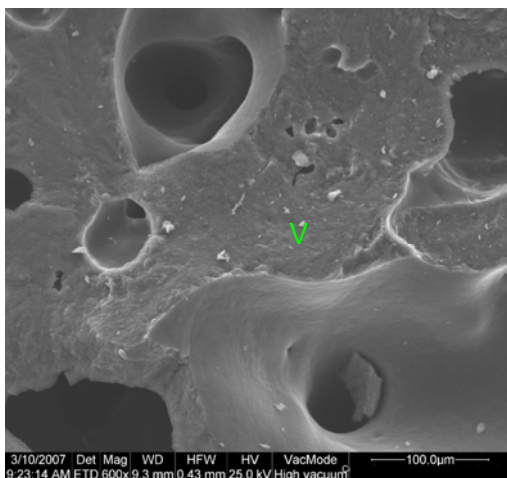
En la Figura 35, en una escala de 500 $\mu$ m se observa y confirma la cantidad de poros y la diversidad en los tamaños de los poros. La muestra de coque formado presentó una apariencia de esponja con varios tamaños de poro y burbujas atrapadas en una matriz sólida de coque.

Figura 35. Micrografía SEM 100X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo ácido.



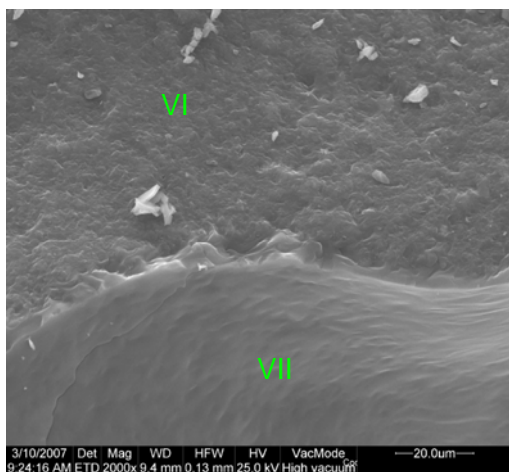
En la Figura 36 se muestra la morfología entre las paredes de cada poro (posición V). También, se observan las paredes internas de los poros, y las superficies de los mismos caracterizadas por ser bastante lisas. Se evidencia cierta plasticidad pero muy restringida, probablemente causada por la alta concentración relativa de compuestos alifáticos, los cuales producen un material volátil que fuerza su ascenso a través de la matriz plástica deformándola y fracturándola.

Figura 36. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfálténico tipo ácido.



La Figura 37 presenta una ampliación de la zona intermedia entre las paredes de los poros en una escala de 20 $\mu$ m observándose un textura media granular (posición VI). En la posición VII se observa una textura fina granular, en flujo elongado, característico de las paredes del poro.

Figura 37. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfálténico tipo ácido.

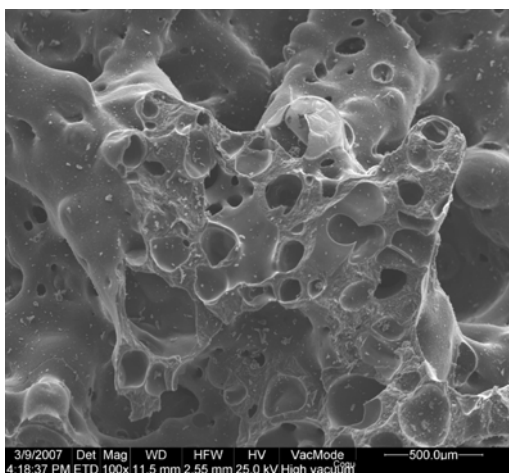


La composición química del fondo de vacío obtenido a partir de un crudo asfálténico tipo ácido presentó relaciones en los porcentajes en peso de tetra - aromático a tri-aromático menores de 1.1 % wt y relaciones de concentración de di-aromático a tri-aromático mayores de 0,85% wt. Clasificando el fondo de vacío del crudo ácido como potencial formador de morfologías tipo esponja.

Continuando con el análisis y la clasificación morfológica de los coques obtenidos. La muestra de coque formado a partir del fondo de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico sometido a coquización, también fue clasificada en tipo esponja. Este tipo de coque se produjo posiblemente por el alto contenido en compuestos alifáticos (18% wt) presentes en la carga coquizada, los cuales fluyen a través de la región mesogénica, confiriéndole las características morfológicas típicas de un coque tipo esponja (ver Tabla 16).

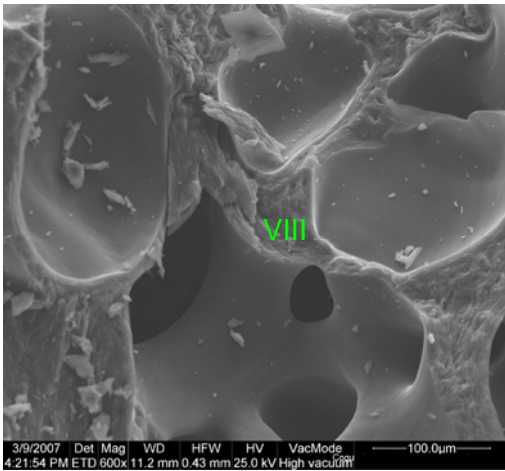
La Figura 38, en una escala de 500 $\mu$ m presenta el coque formado a partir del fondo de vacío del crudo parafínico, se observa en la muestra una apariencia esponjosa con varios tamaños de poro y burbujas atrapadas en una matriz sólida. El fondo de vacío del crudo parafínico, presentó una relación de porcentajes en peso de saturados a asfaltenos del orden de 0.63 %, lo cual representó un 65 % de aumento frente a la misma relación para un fondo de vacío de naturaleza nafteno-aromática con similar concentración de asfaltenos. Por tanto, se concluye que no solo el contenido de asfaltenos en las cargas coquizadas son un buen indicador en la clasificación morfológica de los coques.

Figura 38. Micrografía SEM 500 $\mu$ m del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfáltico tipo parafínico.



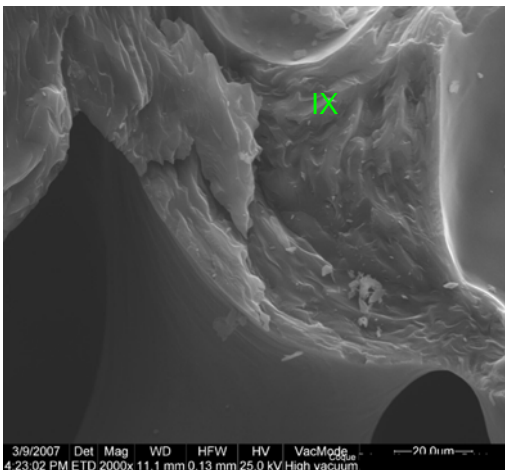
En la Figura 39 se muestra la textura entre las paredes de los poros (posición VIII), y la diversidad en los tamaños de los poros. Además, se observan las paredes internas de los poros. Comparándola con la muestra obtenida a partir del fondo de vacío del crudo asfáltico ácido (ver Figura 36) se observa que la estructura esponjosa quedó mejor definida y desarrollada, presentando distancias menores entre los poros.

Figura 39. Micrografía SEM 600X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfálténico tipo parafínico.



La Figura 40, presenta la ampliación de la zona intermedia entre las paredes de los poros en una escala de 20µm se observa una textura tipo laminar para las paredes de los poros (posición IX), con una textura similar a la pared del poro.

Figura 40. Micrografía SEM 2000X del coque formado a partir de los fondos de vacío del crudo asfálténico tipo parafínico.

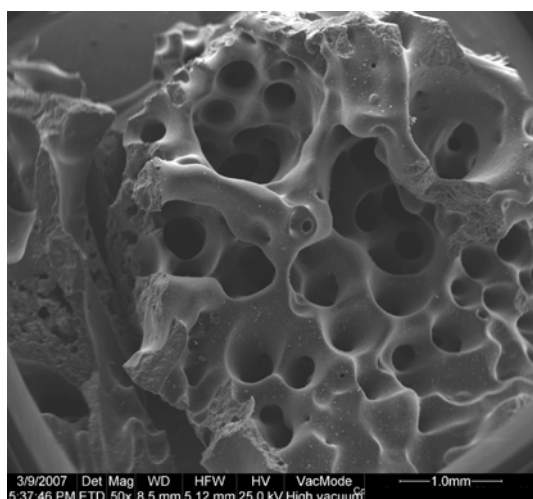


En términos generales, la morfología del coque formado a partir del crudo asfálténico parafínico, fue tipo esponja con algunas características de coque tipo aguja, pero muy incipientes. Las similitudes con la morfología del coque aguja podría originarse por el comportamiento de los flujos entre la fase líquida de la región mesogénica y el material volátil en ascenso bajo condiciones de baja viscosidad.

De igual manera, la muestra de coque obtenida a partir del aceite desmetalizado del fondo de vacío del crudo asfáltico intermedio, fue clasificada morfológicamente como un coque tipo esponja (ver Figura 41). Este tipo de coque se produjo posiblemente por la gran concentración de compuestos alifáticos (39.7% wt), presentes en la carga coquizada (Tabla 20). La composición química del aceite desmetalizado del fondo de vacío del crudo asfáltico intermedio presentó relaciones en los porcentajes en peso de tetra-aromático a tri-aromático menores de 1.1 % wt. y relaciones de concentración de di-aromático a tri-aromático mayores de 0,85% wt. Resultados que orientaron a ubicar y clasificar esta carga como potencial formador de morfologías tipo esponja.

La Figura 41 en una escala de 1mm muestra el coque formado a partir del aceite desmetalizado del crudo asfáltico intermedio. Se observa la apariencia esponjosa con varios tamaños de poro y burbujas atrapadas en una matriz sólida de coque.

Figura 41. Micrografía SEM 50X del coque formado a partir del aceite desmetalizado crudo asfáltico intermedio.



Finalizada la fase de clasificación y análisis morfológico quedaron definidos los parámetros químicos composicionales más relevantes en la calidad de las cargas. En resumen, la composición química de las cargas coquizadas por tipo de hidrocarburo poliaromático, en vínculo con la cuantificación de heteroátomos, tales como el níquel, vanadio y el ahora reportado calcio ofrece un mecanismo de predicción en la morfología del coque por calidad de carga. Conclusión que amplía el intervalo metálico generalmente restringido a la pareja metálica Níquel y Vanadio comúnmente empleada en la orientación y predicción de morfologías en los coque formados durante las reacciones de coquización.

## 4. Conclusiones

El presente trabajo de investigación consolida una metodología y desarrollo en el modelado de procesos térmicos de alta conversión, específicamente para el proceso de coquización.

El modelo desarrollado para proceso de coquización es una herramienta que permite evaluar la influencia de la calidad de las cargas coquizadas mediante la predicción de los rendimientos de los destilados y el coque formado (incluye la clasificación morfológica). Un ejemplo de aplicación del modelo de coquización fue desarrollada en visual Basic-Excel, lográndose así su fácil acceso por cuanto el usuario solo requiere instalar en su computador el paquete Excel (Microsoft office).

Los resultados del modelo de coquización, presentan una desviación estándar en promedio menor o igual al 0.8%. Con un coeficiente de variación en promedio menor o igual al 5%, lo que nos proporciona una confiabilidad del modelo igual o superior al 95% en los resultados de los rendimientos de destilados y coque formado.

En cuanto a la clasificación morfológica de los coques formados se destaca:

\* Las cargas fondos asfálticos, fondos de vacío y crudo reducido provenientes del crudo nafteno-aromático produjeron coques tipo perdigón y perdigón asociado al ser procesado en la unidad de coquización. El coque producido se caracterizó por presentar formaciones esferoides de superficies externas lisas.

\*Las cargas fondos de vacío provenientes de los crudos asfálticos tipo ácido y parafínico produjeron coques tipo esponja con variadas formas y apariencias, la clara diferencia en sus propiedades fisicoquímicas se evidenciaron en los coques obtenidos.

\*Las cargas tipo aceite desmetalizado con menor viscosidad referente a las demás cargas procesadas, presentaron el coque esponja de mejor estructura y morfología con características similares al coque tipo aguja pero muy incipientes.

\*Se puede concluir que la composición química de las cargas coquizadas son un factor controlante en la morfología y formación del coque deseado.

El conocimiento de los factores que controlan y modifican la morfología en los coques producidos durante el proceso de coquización, son fundamentales para evitar la formación de morfologías indeseables desde un punto de vista de seguridad operacional y mantenimiento en la decoquizada del colector de coque.

Las relaciones de concentración por tipo de hidrocarburo poliaromático en las fracciones coquizadas, tetra-aromático a tri-aromático mayores a 1,1 % wt, junto con la relación di-aromático a tri-aromático menores a 0,85 % wt., clasificó las cargas coquizadas en generadoras de morfologías **tipo perdigón y perdigón asociado** en los coques obtenidos. Caso contrario, las relaciones poli-aromáticas en los porcentajes en peso de tetra-aromático a tri-aromático menores de 1.1 % wt., junto con la relación de concentración de di-aromático a tri-aromático mayores a 0,85% wt., Indujo a clasificar las cargas coquizadas como productoras de morfologías **tipo esponja**.

Debido a la inherente complejidad en el tratamiento y procesamiento de los crudos pesados el modelo en ésta fase solo permite calcular rendimientos y condiciones operacionales. Por consiguiente, se recomienda en una fase ulterior del trabajo de investigación incluir en el modelo de coquización las calidades de las corrientes destiladas. Las calidades de las fracciones destiladas permitirán orientarlas a nuevos esquemas en la refinería para su mejor aprovechamiento.

## 5. Bibliografía

1. **Abedi, S.J., Seyfaie, S., and Shaw J. M.**, "Unusual retrograde condensation and asphaltene precipitation in a model heavy oil system", *Petroleum Science and Technology* 16(3&4) (1998): 209-226.
2. **Ali, V. A.** "The Impact of Phase Behaviour on Coke Formation in Delayed Cokers", Tesis Universidad de Toronto, (2002), Canada.
3. **Albright, L.F., Marek, J.C.** "Coke Formation during Pyrolysis: Roles of Residence Time, Reactor Geometry and Time of Operation". *Ind. Eng. Chem. Res.* (1988) v 27 pp. 743 - 751.
4. **Allen, D.T., Grandy, D. W., Jeong, K-M., Petrakis, L.** "Heavier Fractions of Shale Oils, Heavy Crudes, Oil sands, and Coal Liquids: Comparison of Structural Profiles". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1985) v24 pp. 737-742.
5. **Andersen, S.I., Lindeloff, N., Stenby, E.H.** "Investigation of Asphaltene Precipitation of Elevated Temperature". *Pet. Sci. Tech.* (1998) v16 n 3 / 4 pp. 323 - 334.
6. **Alvarez, F., Ramirez, E., Ruiz, Y.** "Calculation of the Interaction Potential Curve between Asphaltene-Asphaltene, Asphaltene-Resin, and Resin-Resin Systems Using Density Functional Theory". *Energy & Fuels.* (2006), 20, pp 195-204.
7. **Arenas, A., Retamoso, C.** "Desasfaltado con propano de fondos de destilación al vacío .Desarrollo de modelo dinámico". *ION* (2003), 18, pp18-24.
8. **Banarjee, D.K., Laidler, K. J., Biswanath, N.N., Patmore, D.J.** "Kinetic Studies of Coke Formation in Hydrocarbon Fractions of Heavy Crudes". *Fuel* (1986) v65 n4 pp. 480-484.
9. **Barman, B. N., Cebolla, V. L., Thomas, J. V., Mehrotra, A.K.,; Mansfield, C. T.** "Petroleum and coal" *Anal. Chem.* (2001), v73. pp 2791 - 2804.
10. **Bhutani, N., Ray, A.K., and Rangaiah., G.P.** "Modeling, Simulation, and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocracking Unit " *Ind. Eng. Chem. Res.*(2006), 45, pp 1354-1372

11. **Bookhart, D., Zien, K.** “Low Sulfur Heating Oil: Evaluating the Impacts on Consumers” C.E.C.A. Washington (2003), pp 1- 20.
12. **Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.** “Mechanistic Modelling of the Thermal Cracking of Tetralin”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000) v39 n11 pp. 4152 - 4165.
13. **Bouquet, M., and Brument, J.** “Characterization of heavy hydrocarbon cut by mass spectrometry routine and quantitative measurements”. *Fuel Science and technol. Intl.* (1990), v8 n9, pp 961-986.
14. **Bozzano, G., Dente, M.** “A Mechanistic Approach to Delayed Coking Modelling”, *European Symposium on Computer Aided Process engineers* (2005) v15.
15. **Carrillo, J. A, Corredor, L. M, Parra, M. J.** “Desasfaltado de fondos de vacío con disolventes parafínicos ligeros - modelo estadístico”. *Ingeniería química.* (2006) año XXXVIII n 443 pp. 70 - 78.
16. **Castiglioni B. P.,** “How to Predict Coker Yield”, *Hydrocarbon Processing* (1983), Vol. 62, No. 9, pp. 77-79.
17. **Dalai, A.K., Bui, V.V., Tollefson, E.L.** “Effects of Various Additives on Coke Yield” *AOSTRA J. Res.* (1991) v7 pp. 267-277.
18. **Elliot, J.** “Shot Coke: Design & Operations”. <http://www.FosterWheelerPublications.htm> (September2000).
19. **Froment, G.F., Van de Steene, B.O., Vanden Berghe, P.J., Goossens, A.G.** “Thermal Cracking of Light Hydrocarbons and Their Mixtures”. *AIChE J.* (1977) v23 n 1 pp. 93 -106
20. **Froment, G. F.** “Kinetics and Reactor Design in the Thermal Cracking for Olefins Production.” *Chem. Eng. Sci.* (1992) v47 n9/11 pp. 2163-2177.
21. **Feintuch, H.M., and Negin, K. M.** *Handbook of Petroleum Refining Processes.* Meyers (editor). Mc Graw-Hill, New York. Chapter 12.2 1997.
22. **Gary J. H. and Handwerk, G. E.,** *Petroleum Refining – Technology and Economics,* 2nd ed., Marcel-Dekker (2001).
23. **Garzón, L. G., Picón, H. J.,** “Modelo robusto de las plantas viscorreductoras GRC-GCB” Informe unidad de Investigación. ICP-ECOPETROL, Piedecuesta (2005).
24. **Garzón, L. G., Picón, H. J.,** “Modelo de Simulación de la unidad de Viscorreducción de la Gerencia complejo de Barrancabermeja-GCB”.

- Informe unidad de Investigación. Instituto Colombiano del Petróleo-  
ECOPETROL, Piedecuesta (2006).
- 25. Gray, M. R.** “Tutorial on Upgrading of Oil sands Bitumen”.  
<http://www.ualberta.ca/~gray/~Library/Tutorials/Upgrading>.
  - 26. Gracia, R., Gedler, G., Izquierdo, Al., Rodriguez, D.** “Statistical Analysis on Coke Yields in Vacuum Resids as a Function of Compound Classes and Elemental Analysis”. *Fuel Sci. Tech. Int.* (1994) v12 n7/8 pp. 983-1001.
  - 27. Karacan, C.O., and Badger, M.** “Effect of steam injection on pore structure and distribution in coke samples produced by delayed coking” *Fuel* (2003), v 82, pp 909–917
  - 28. Keller, A., Kovacs, R. and Homann, K.H.** “Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Part IV. Large polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a fuel-rich benzene–oxygen flame”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2000), V 2, 1667-1675
  - 29. Khorasheh, F., Gray, M.R., Lane, I.G.D.** “Structural Analysis of Alberta Heavy Gas Oils”. *Fuel* (1987) v66 n4 pp. 505-511.
  - 30. Kuo, C.** Effects of Crude Types on Visbreaking Conversion. *Oil and Gas Journal*. Singapur, Septiembre 1984.
  - 31. Leftin, H.P., and Newsome, D.S.** “Coking Rates in a Laboratory Pyrolysis Furnace: Liquid Petroleum Feedstocks”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1987) v26 pp. 1003 - 1010.
  - 32. Lieberman, N. P.,** Troubleshooting Refinery Processes, PennWell (1986).
  - 33. Mansfield, C.T., Barman, B.N.** “Petroleum and Coal”. *Anal. Chem.* (1997) v69 n12 pp. 59R-93R
  - 34. Mehrotra, A.K.,** “Crude Oil and Shale Oil”. *Anal. Chem.*(1995) v67 n 12 pp.321 - 331.
  - 35. Minicucci, D., Zou, X.Y., Shaw, J. M.** “The impact of liquid–liquid–vapour phase behaviour on coke formation from model coke precursors” *Fluid Phase Equilibria* (2002) 194 – 197 pp 353–360.
  - 36. Murray, R.G., Elliott, J. W, and McCaffrey, W. C.** “Asphaltene fluid properties at process conditions”. *J Jpn Petrol Inst* (2005) v48 n4 pp 181-188.

- 37. Neurock, M., Libanati, C., Nigam, A., Klein, M. T.** “Monte Carlo Simulation of Complex Reduccion Systems: Molecular Structure and Reactivity in Modelling Heavy Oils”. *Chem. Eng. Sci.* (1990) v45 n8 pp. 2083-2088.
- 38. Pantoja, F.** Determinación de la velocidad de Coquización en Hornos de Craqueo Térmico. *Revista Codicid.* (2000) v1 n 5.
- 39. Phillips, G., Liu, F.,** “Advances in residue upgrading technologies offer refiners cost-effective options for zero fuel oil production” 2002 European Refining Technology Conference, Paris 2002
- 40. Picón, H.J., et al.,** “Manual de Operación Planta Piloto de Coquización, Viscorreducción y Pirólisis”. División de Procesos no Catalíticos, ICP-ECOPETROL. Abril 2001.
- 41. Plehiers, P.M., Reyniers, G.C., Froment, G.F.** “Simulation of the Run Length of an Ethane Cracking Furnace”. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) v29 pp. 636-641.
- 42. Rahimi, P., Gentzis, T., Dawson, W. H., Fairbridge, C., Khulbe, C., Chung, K., Nowlan, V., and DelBianco, A.** “Investigation of coking propensity of narrow cut fractions for Athabasca bitumen using hot-stage microscopy”, *Energy & Fuels.* (1998) v12 pp.1020 - 1030.
- 43. Rahimi, P., Gentzis, T., Kubo, J., Fairbridge, C., and Khulbe, C.** “Coking propensity of Athabasca bitumen vacuum bottoms in the presence of H-donors – formation and dissolution of mesophase from a hydrotreated petroleum stream (H-donor)”, *Fuel Processing Technology.* (1999) v60 pp. 157 – 170.
- 44. Rahimi, P., Gentzis, T., Fairbridge, C.** “Interaction of Clay Additives with Mesophase formed During Thermal Treatment of Solid-Free Athabasca Bitumen Fraction.” *Energy & Fuels.* (1999) v 13 pp. 817- 825.
- 45. Rana, M.S., Samano, V., Ancheyta, J., Diaz J.A.I.** “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua” *Fuel.* (2007) v86 pp. 1216–1231.
- 46. Reyniers, G.C. , Froment, G.F.** “Influence of Metal Surface and Sulfur Addition on Coke Deposition in the Thermal Cracking of Hydrocarbons” *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995) v34 n3 pp. 773-785.
- 47. Riu, J., Boqué, R. , Maroto, A , Rius, F.X., Laso, J** “Técnicas de Laboratorio”, Tarragona, España , (2001) v 260

- 48. Riveros, L., et al.** "Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression" *Energy & Fuels*. 2006, v20, 227-230
- 49. Roundtree, E. M.** *Handbook of Petroleum Refining Processes*. Meyers (editor). Mc Graw-Hill, New York. Chapter 12.1 1997.
- 50. Savage, P.E.** "Pyrolysis of a Binary Mixture of Complex Hydrocarbons: Reaction Modelling". *Chem. Eng. Sci.* (1990) v45 n4 pp. 859-873
- 51. Savage, P.E., Klein, M.T.** "Asphaltene Reaction Pathways - V. Chemical and Mathematical Modeling." *Chem. Eng. Sci.* (1989) v 44 n2 pp. 393 - 404.
- 52. Schabron, J., and Shah, R.** "Minimize fouling due to heat-induced deposition and coking". *Hydrocarbon Processing*, Vol. XX, 2005. pp.101--105.
- 53. Schabron, J., Pauli, A and Roban, J.** "Residua Coke Formation Predictability Maps". *Fuel*. (2002), v81 pp. 2227-2240.
- 54. Schucker, R.C** "Thermogravimetric Determination of the Coking Kinetics of Arab Heavy Vacuum Residuum." *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1983) v22 pp. 615-619.
- 55. Selucky, M.L., Frakman, Z., Muñoz, V.A.** "Detection and Evaluation of the Onset of Coking in Primary Bitumen Upgrading". *Fuel Proc. Tech.* (1992) v30 pp. 227-235.
- 56. Shah, M. J.** "Computer Control of Ethylene Production". *Ind. Eng. Chem.* (1967) v59 n5 pp. 70-85.
- 57. Siskin, M., Kelemen, S. R., Eppig, C. P., Brown, L. D., Afeworki, M.** "Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking". *Energy Fuels* (2006) v 20 pp. 1227-1234.
- 58. Siskin, M., Kelemen, S.R., Gorbaty, L.M., Ferrughelli, D.T., Brown, L.D. Eppig, C.P. and Kennedy, R.J** "Chemical Approach to Control Morphology of Coke Produced in Delayed Coking". *Energy & Fuels* (2006) v 20 pp 2117-2174
- 59. Speight, J.G.,** *The chemistry and technology of petroleum*, New York, USA, Marcel Dekker, (1999) pp 514 - 527.

- 60. Speybroeck, V.V., Reyniers, M.F., Marin, G.B., and Waroquier, M.** "The Kinetics of Cyclization Reactions on Polyaromatics from First Principles". Chem. Phys. Chem. (2002), v3 pp 863-870.
- 61. Sullivan, R.F., Boduszynski, M.M., and Fetzer, J.C.** "Molecular Transformations in Hydrotreating and Hydrocracking" Energy and Fuels, (1989) v 3 pp 603-611
- 62. Voss, H. U., Rust, H., Horbelt, W., and Timmer, J.** "A Combined approach for the identification of continuous nonlinear systems". Int. J of Control and Signal Processing (2003) v17 pp 335-352
- 63. Walter, T.D., Klein, M.T.** "A Mechanistic Model of the Pyrolysis Chemistry of 4-(1-Naphthylmethyl) bibenzyl as a Probe of Hydrocarbon Relationships". Ind. Eng. Chem. Res. (1995) v34 n 12 pp 4244 - 4253.
- 64. Wakabayashi, T.** Application of Robertson Curve to Coke Yield During Pyrolysis of Topped Crudes at Constant Heating Rate. Fuel Proc. Tech. (1994) v 40 pp. 61-78.
- 65. Wiehe, Irwin A.,** "A phase-separation kinetic model for coke formation", Ind. Eng. Chem. Res. (1993) v32 pp 2447- 2454.
- 66. Wiehe, Irwin A.,** "The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua", Energy & Fuels (1994) v 8 pp 536 – 544.
- 67. Yasar, M., Trauth, D.M., Klein, M.T.** "Asphaltene and Resid Pyrolysis 2: The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities." Energy & Fuels (2001) v 15 n 3 pp 504-509.
- 68. Yue, C., Watkinson, A.P.** "Pyrolysis of Pitch". Fuel (1998) v77 n7 pp 695 - 711.
- 69. Wentzell, P., Andrews, D., Wall, J., Cooley, J., and Spencer, P.** "Estimation of hydrocarbon types in light gas oils and diesel fuels by ultraviolet absorption spectroscopy and multivariate calibration". Canadian Journal of Chemistry (1999) v77 n3 pp 391-397

## **Anexo A. Ejemplo de Aplicación**

En el anexo se presenta un ejemplo de aplicación del modelo de coquización desarrollado, consolidándose así la información y el análisis de los resultados derivados a partir de las correlaciones de los rendimientos obtenidos en destilados, coque formado y la clasificación morfológica del coque. La aplicación fue generada en visual Basic-Excel, lo cual le brinda comodidad y fácil acceso al usuario por cuanto solo se requiere instalar en el computador el software EXCEL

La aplicación desarrollada, es una herramienta que permite evaluar la influencia de las variables temperatura, presión y calidad de la carga sobre los rendimientos de los destilados y el coque formado. Además permite orientar en la toma de decisiones que beneficien la operación y la productividad del proceso.

La aplicación, consta de dos módulos los cuales permiten predecir los rendimientos de los productos, basados en la calidad de las cargas a coquizar y la variación en sus porcentajes debido a las condiciones operacionales. En éste anexo, se explica detalladamente el procedimiento de ejecución de cada módulo.

### **A.1 Especificaciones de la aplicación**

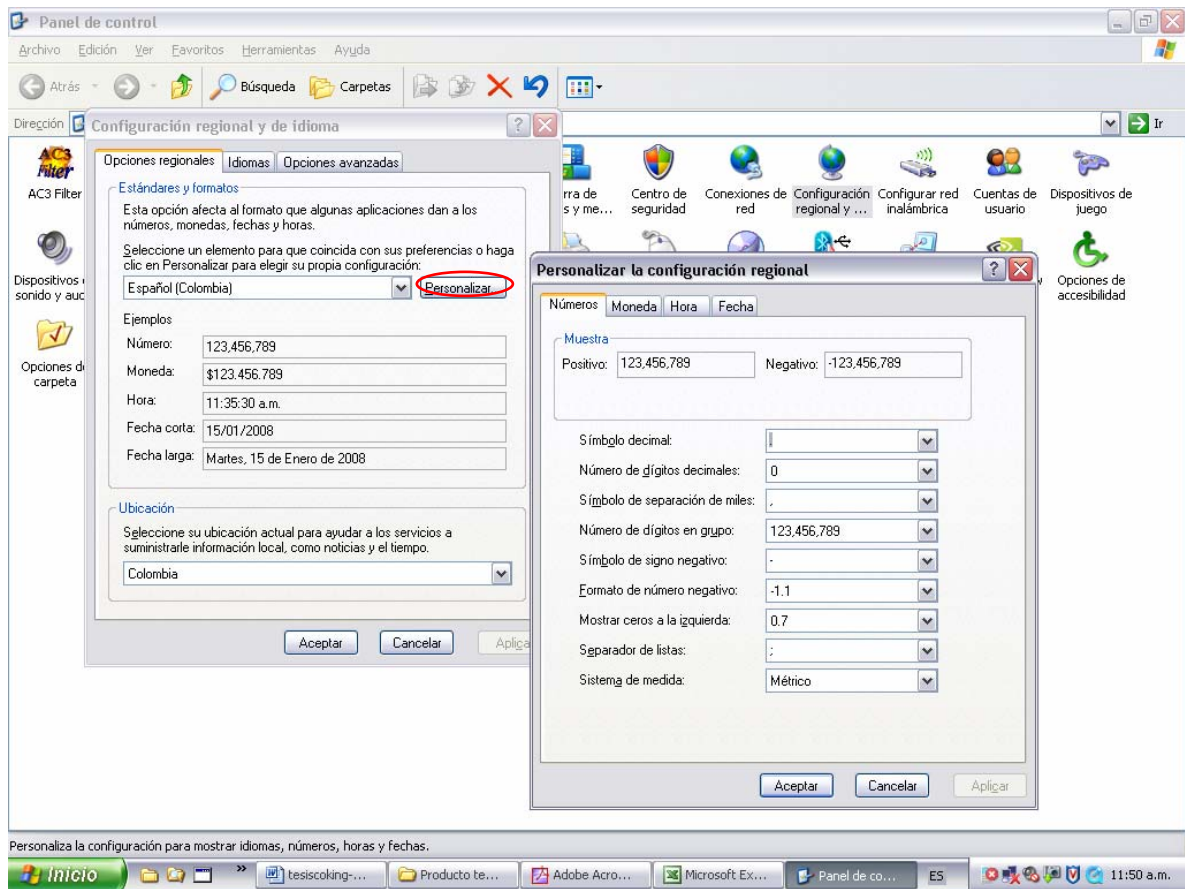
La aplicación fue elaborada en Microsoft Windows 2000-Excel 2003. Si la aplicación es cargada en otras versiones de Excel, el usuario deberá modificar la configuración del equipo de la siguiente manera:

#### **A.1.1 Configuración del equipo**

El computador inicialmente debe estar configurado, siguiendo los siguientes pasos: Primero ubicarnos en el icono de panel de control. Segundo seleccionar el icono configuración regional e idioma. Tercero hacer clic en personalizar, definiendo los siguientes parámetros: El separador de miles como coma (,) el de decimales como punto (.) y el de listas como punto y coma (;)

La Figura A.42, presenta la ventana a modificar en la configuración regional e idioma.

Figura 42. Ventana Panel de control - personalizar la configuración regional.



### A.1.2 Módulos de cálculo

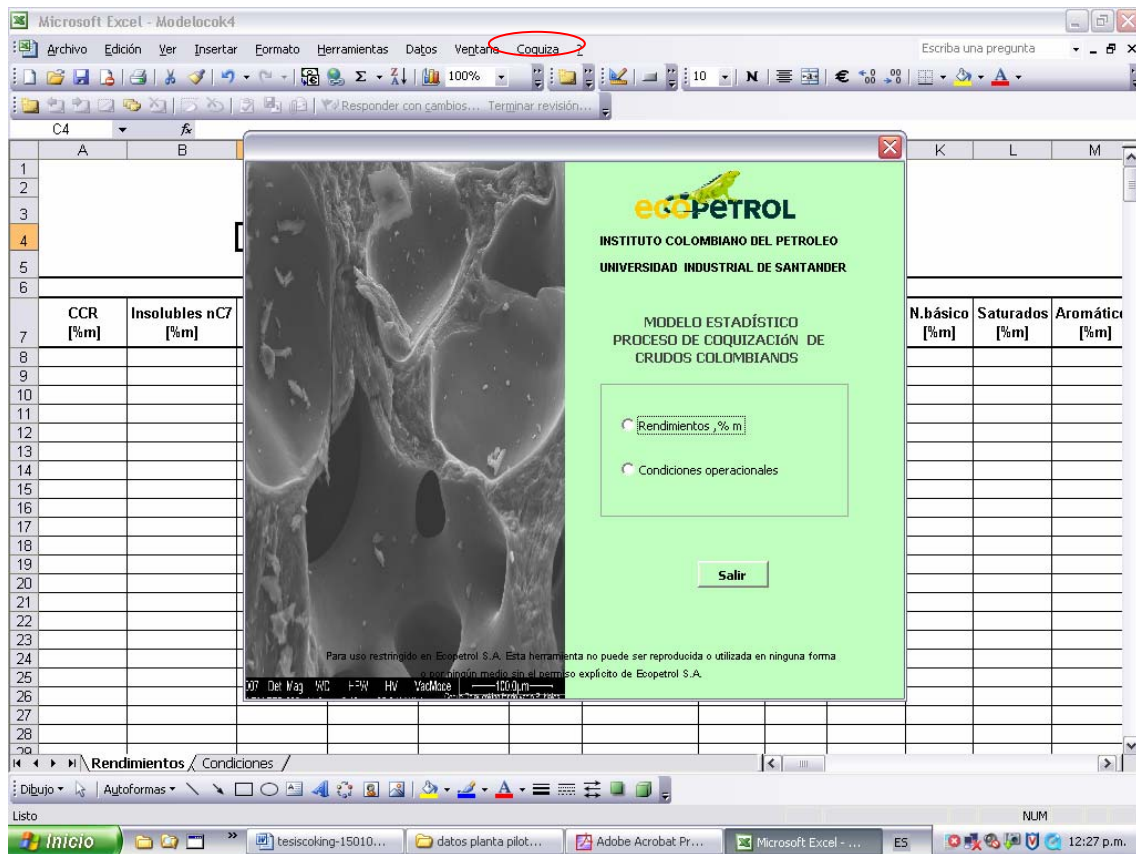
La aplicación desarrollada con el modelo de coquización posee dos ventanas de cálculos, a las cuales el usuario puede acceder:

- \* Modulo de cálculo de rendimientos
- \* Modulo de condiciones operacionales.

### A.1.3 Ejecución del programa

A la aplicación del modelo de coquización se puede acceder de la siguiente manera: Abra el archivo denominado "Modelocok4.xls", inmediatamente aparece una ventana de Excel "Advertencia de seguridad", por tanto de debe hacer clic en "habilitar macros", finalizado este procedimiento, el software automáticamente nos ubica en el programa del modelo de coquización, apareciendo en la barra principal de Excel el nombre "coquiza" (Véase Figura A.43)

Figura 43. Ventana opciones de cálculo del modelo de coquización



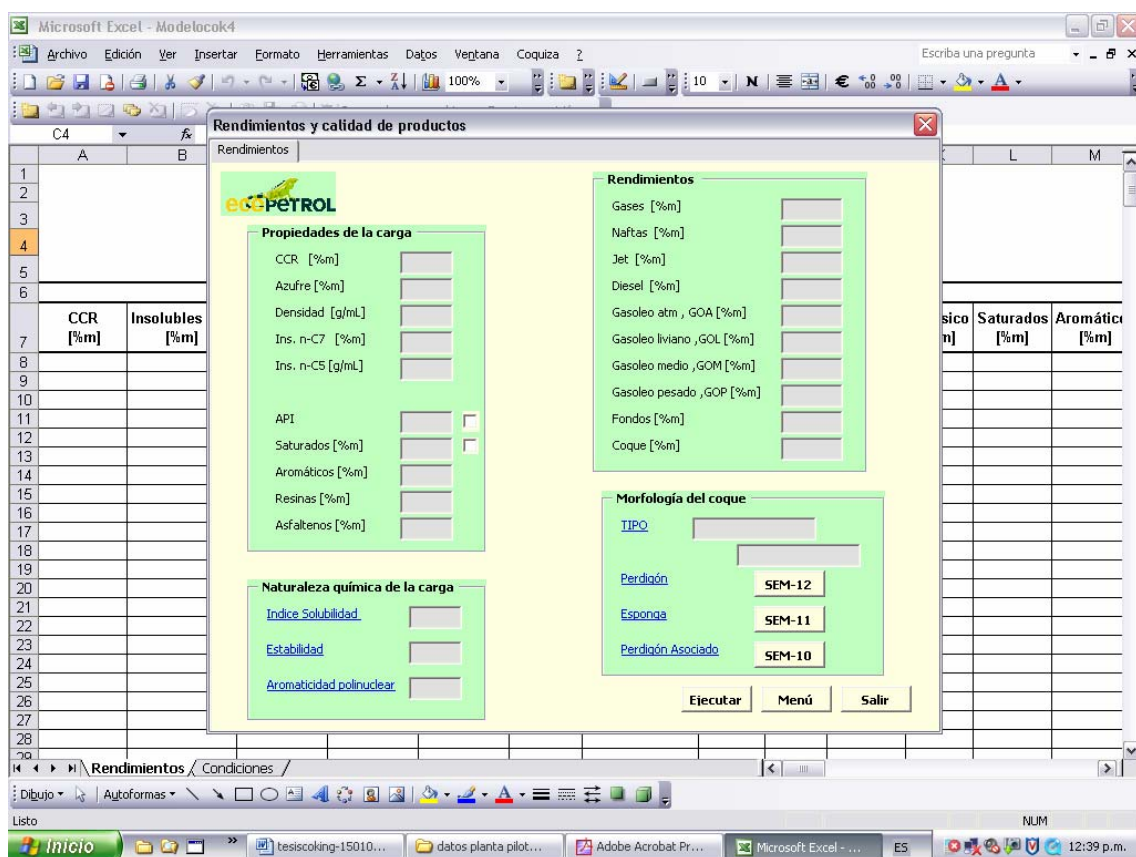
### A.1.3.1 Ventana Rendimientos

Seleccionada la opción rendimientos en la ventana anterior (Figura A.43), inmediatamente aparece la ventana denominada Rendimientos. Esta ventana, a su vez se encuentra subdividida en cuatro secciones:

- \*Propiedades de la carga
- \*Rendimientos
- \*Naturaleza química de la carga
- \*Morfología del coque

La Figura A.44, presenta la ventana rendimientos y las cuatro secciones antes mencionadas.

Figura 44. Secciones de la ventana rendimientos



#### A.1.3.1.1 Sección propiedades de la carga

Las casillas de la sección propiedades de la carga, ubicadas en la parte izquierda de la ventana deben ser alimentadas con los valores de la caracterización fisicoquímica de la corriente a coquizar: densidad, porcentaje en peso de azufre, porcentaje en peso en residuo carbón micro (CCR) y los porcentajes de insolubles en normal pentano y normal heptano.

Al hacer clic en los cuadrados (checkbox), aparece el valor calculado para el API y los valores calculados de los porcentajes en peso de los contenidos en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de la corriente a coquizar.

#### A.1.3.1.2 Sección rendimientos

Sección ubicada en la parte superior derecha de la ventana rendimientos; se activa al hacer clic en el botón ejecutar ubicado en la parte inferior derecha del mismo formulario y proporciona los valores calculados de los porcentajes másico de las corrientes obtenidas en el proceso de coquización: gases, naftas, combustible tipo JET, Diesel, gasóleo atmosférico, gasóleo liviano, gasóleo medio, gasóleo pesado, fondos 565 °C+ y porcentaje en coque formado.

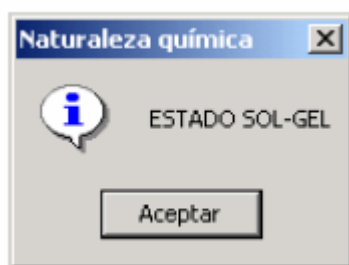
### A.1.3.1.3 Sección naturaleza química de la carga

Esta sección se encuentra ubicada en la parte inferior izquierda de la ventana rendimientos; se activa al hacer clic en el botón ejecutar ubicado en la parte inferior derecha del mismo formulario, previa alimentación de las propiedades fisicoquímicas de la carga analizada.

Esta sección proporciona información referente al estado coloidal, estabilidad y clasificación de carga mediante su contenido en poli aromáticos (parafínica, intermedia asfáltica y asfáltica).

Par obtener la información anterior es necesario hacer clic en los indicadores subrayados con azul apareciendo los siguientes mensajes (Véase Figura A.45)

Figura 45. Ejemplo de Mensajes en la naturaleza química de la carga



### A.1.3.1.4 Sección morfología del coque

Sección ubicada en la parte inferior derecha de la ventana rendimientos; se activa al hacer clic en el botón ejecutar ubicado en la parte inferior derecha del mismo formulario, previa alimentación de las propiedades fisicoquímicas de la carga analizada

Esta sección proporciona información referente a la clasificación morfológica en el tipo de coque formado (perdigón, perdigón asociado, esponja), mediante formularios los cuales contienen las micrografías típicas según su clasificación. (ver Figura A.46)

Figura 46. Ventana morfología del coque.

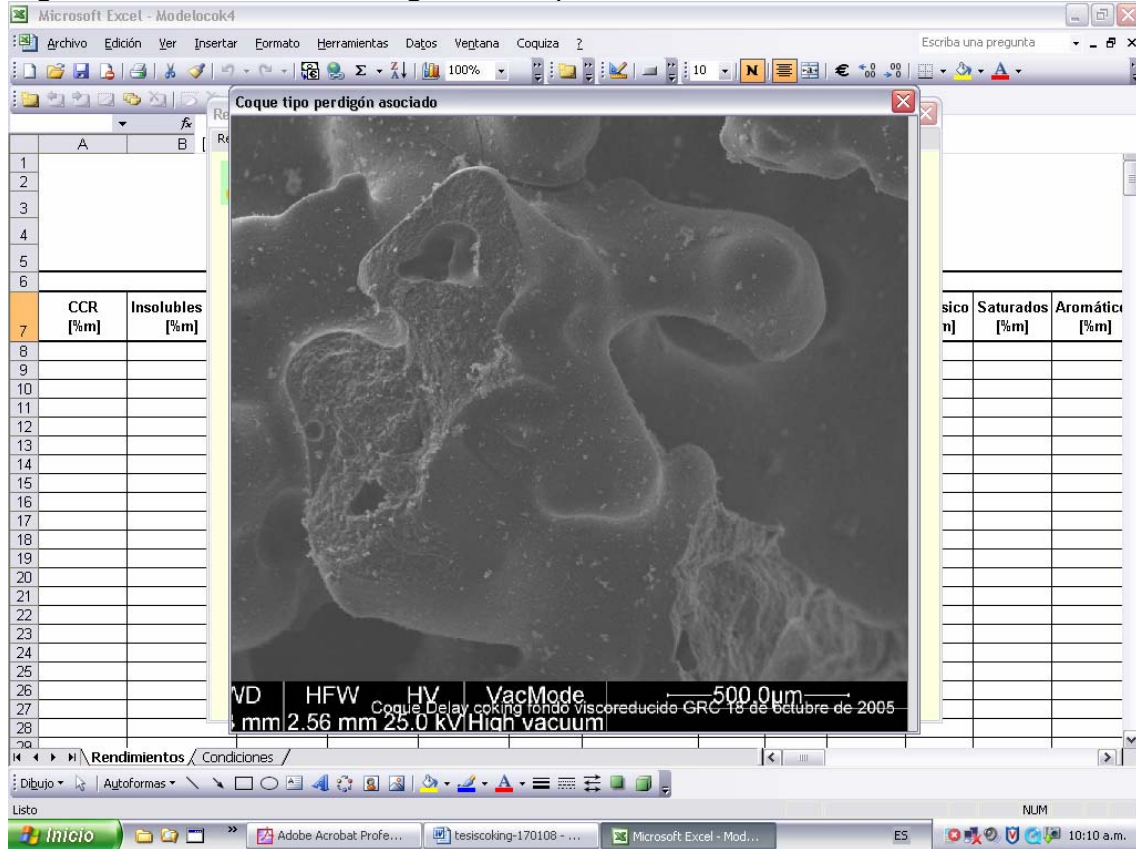
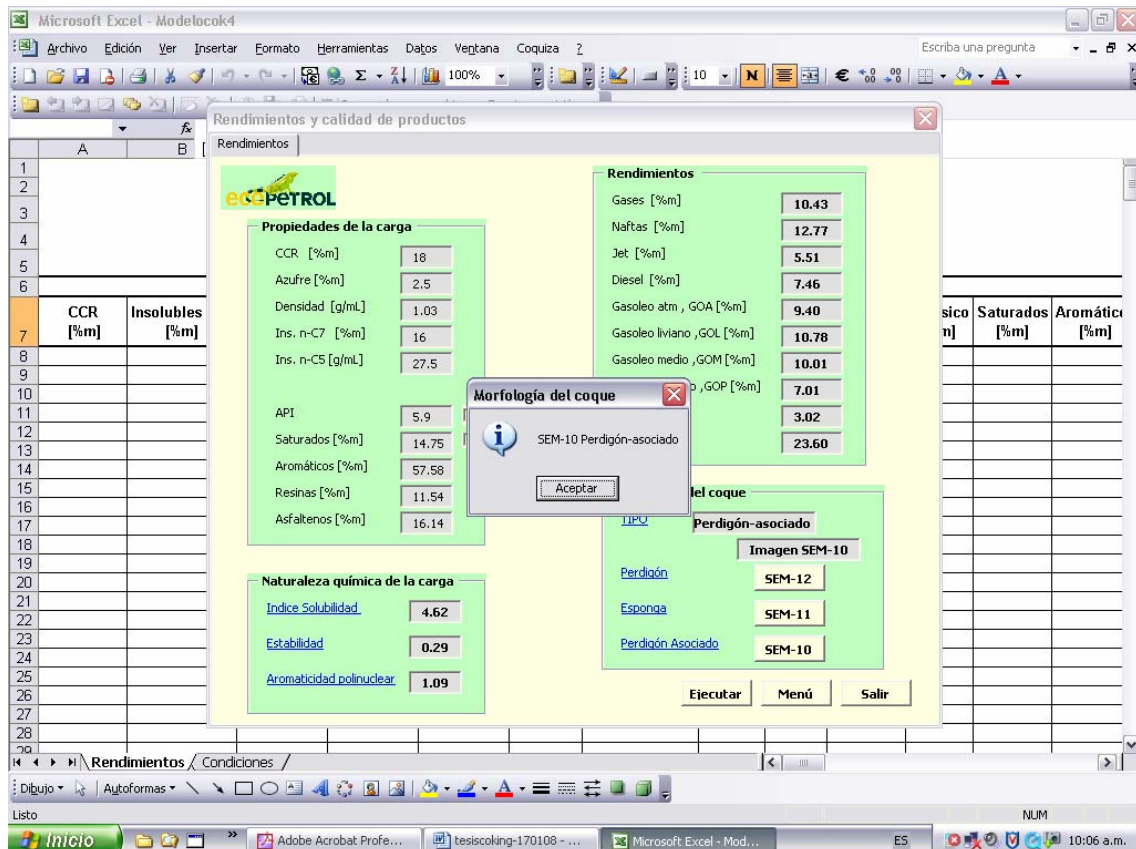


Figura 47. Ejemplo del formulario ejecutado "Rendimientos".



La Figura A.47, presenta el formulario totalmente ejecutado, proporcionando la información referente a los rendimientos de productos (gases, naftas, jet, diesel, gasóleos, fondos y coque), el contenido de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, la naturaleza química de la carga coquizada. Finalizando con la clasificación morfológica del coque formado y su respectivo ejemplo gráfico (micrografía electrónica-SEM).

### A.1.3.2 Predicción de rendimientos con las condiciones operacionales

La ventana condiciones operacionales, aparece inmediatamente después de seleccionar en el menú de inicio la opción en mención.

La opción condiciones operacionales se encuentra subdividida en dos secciones: Datos de entrada e influencia de la temperatura y presión en los rendimientos.

La sección datos de entrada, permite alimentar el formulario de cálculo con las propiedades fisicoquímicas de la carga y las condiciones operacionales temperatura y presión a evaluar. La otra sección presenta los rendimientos obtenidos en función de la temperatura y presión deseada.

La Figura A.48 presenta la ventana condiciones operacionales, seccionada en entrada de datos y sección de cálculo por temperatura y presión.

Figura 48. Secciones de la ventana condiciones operacionales

