

Construcción de una matriz de formación para la producción de brea de alquitrán de petróleo grado ánodo mediante craqueo térmico

Construction of a training matrix for the production of tar oil by thermal cracking anode grade

Rondón, Jairo^{1*}; Meléndez, Hildemaro¹; Lugo, Claudio¹; García, Edder¹; Barros, David²; Del Castillo, Héctor¹.

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101 – Venezuela.

²PDVSA-Intevep. Gerencia de Refinación e Industrialización, Residuales, Crudos Pesados y Extrapesados, Urb. Santa Rosa, sector el Tambor, Los Teques, Edo. Miranda, Apto. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

*jairorondon@ula.ve

Resumen

El craqueo térmico de hidrocarburos ha resultado ser un proceso industrial muy importante con numerosas aplicaciones puesto que ofrece una alternativa para la conversión de corrientes residuales de refinación, tales como el gasóleo de vacío (G.O.V) con el fin de generar otros productos con mayores oportunidades de ingreso a la industria petrolera venezolana. Nuestro objetivo es estudiar la factibilidad técnica para la producción de brea de alquitrán de petróleo grado ánodo a partir de gasóleo de vacío proveniente de un proceso de craqueo térmico. Los resultados muestran que las condiciones de operación óptimas para obtener el mayor rendimiento de base de brea de alquitrán de petróleo con las mejores propiedades fisicoquímicas (Punto de ablandamiento, residuo de microcarbón, insolubles en tolueno y viscosidad) son temperatura de reacción 440 °C, tiempo de reacción de 45 a 60 minutos y presión de reacción 250 psig.

Palabras clave: Craqueo térmico, gasóleo de vacío, brea de alquitrán de petróleo.

Abstract

The thermal cracking of hydrocarbons has proved a very important industrial process with many applications since it offers an alternative for the conversion of waste streams for refining, such as vacuum gas oil (V.G.O) to generate other products with greater opportunities to entry into the Venezuelan oil industry. Our objective is to explore the technical feasibility of producing oil tar from anode grade vacuum gas from a thermal cracking process. The results show that optimum operating conditions for the highest yield of tar base oil with better physicochemical properties (Softening point, Microcarbon residue, insoluble in toluene and viscosity) are reaction temperature 440 °C, reaction time 45 to 60 minutes and reaction pressure 250 psig.

Key words: Cracking, vacuum gas oil, brea tar oil.

1 Introducción

En la actualidad, la Industria Petrolera Venezolana se encuentra desarrollando investigaciones en torno a procesos de refinación para incrementar la producción de corrientes de alto valor comercial, a partir de los crudos pesados y de los residuales que se generan como consecuencia de su procesamiento en las refinerías. Típicamente, los productos que se obtienen en una refinería venezolana son: Gas licuado de

petróleo (G.L.P), Gasolina, Diesel, Kerosén, Jet Fuel, Coque de petróleo, Fuel Oil y otros diluentes; corrientes que en su mayoría se comercializan como recursos energéticos necesarios para el funcionamiento y desarrollo de la civilización industrial a escala mundial. A pesar de que el negocio de la refinación ha sido orientado casi exclusivamente a la producción de combustibles, otros subproductos y corrientes intermedias (Dada sus propiedades fisicoquímicas) pueden ser empleadas en la industria petroquímica, en la del aluminio e inclusive en la producción de materiales avanza-

dos de carbón (Breas de mesofase).

Formular e implementar alternativas tecnológicas para el tratamiento de corrientes residuales de refinación surge por la necesidad de revalorizar estos subproductos en el mercado global, con el fin de generar mayores oportunidades de ingreso a la industria petrolera nacional. Este es el caso de los gasóleos pesados o de vacío, producidos mediante procesos de craqueo térmico, con los componentes mas pesados del crudo, los cuales se venden a precios alrededor del 70% mas bajo de los que se derivan ocasionando que en muchos casos se disponga como diluyente y/o combustible industrial.

Algunos de estos gasóleos poseen fracciones aromáticas ricas en anillos condensados, es por ello que se ha considerado su potencial aplicación para producir breas de alquitrán de petróleo (B.AP) (Suárez-Ruiz 2008), empleando procesos de craqueo térmico (Ballard y col., 1992), los cuales involucran producción de radicales libres, reacciones de polimerización, condensación, dehidrogenación y desalquilación, (Gray 1994) sin emplear catalizadores para este fin. En el presente trabajo se plantea un procedimiento que permite identificar las condiciones físicas y químicas para la producción de B.A.P grado ánodo mediante craqueo térmico.

El análisis y caracterización de los productos se hará por medio de la evaluación tanto de propiedades físicas, tales como: Punto de ablandamiento (Rand y col., 1989); densidad, viscosidad (Instituto Francés de Petróleo 2007), valor de coquificación (Residuo de carbón) (Sánchez 2004) como de propiedades químicas y análisis espectroscópicos, tales como: análisis elemental (American Society for Testing and Materials, 2002; Skoog y col., 2001); saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, (S.A.R.A) (Rios 2006); cromatografía de gases (Análisis de aromáticos discriminados; A.A.D) y osmometría de presión de vapor (O.P.V) (Vierman 1997).

2 Parte experimental

2.1 Materiales y reactivos

Se empleo un producto aromático denominado gasóleo de vacío (G.O.V) ver tabla 1. La destilación al vacío se realizó en un equipo de destilación fabricado en vidrio de borosilicato de alta temperatura marca H S Matrin Inc (USA), el cual consiste en un balón con termopozo, mantos de calefacción, un condensador superior al que se le acopla la línea de vacío, un separador de arrastre, un condensador secundario que contiene una cabeza de enfriamiento, una línea resumen principal, un receptor del producto. A la sección de la cabeza de enfriamiento se adjuntó el sensor de vapor (Manómetro) y de temperatura (Registrador). Las partes fueron conectadas por articulaciones de vacío para facilitar el mantenimiento. Así mismo, el equipo de destilación se acopló a la bomba de vacío, al registrador de temperatura y a la manta de calentamiento. Posterior a la destilación se construyó una matriz de formación de la base de brea de

alquitrán de petróleo (B.B.A.P) para realizar las reacciones de craqueo térmico. El gas de presurización empleado durante las reacciones de craqueo térmico fue nitrógeno envasado por B.O.C Gases de Venezuela, C.A. La matriz de formación de brea de alquitrán de petróleo (B.A.P) a partir de gasóleo de vacío (G.O.V) obtenido de la destilación al vacío, se basó en variables de operación típicas (Temperatura, presión y tiempo de residencia) en reacciones de craqueo térmico.

En ese sentido, se establecieron temperaturas y tiempos de residencia variables para evaluar la factibilidad técnica de formación de B.A.P a partir de G.O.V, manteniendo constante la presión del sistema en 250 psig como se muestra en la Tabla 2.

Los rangos seleccionados para las temperaturas, tiempos de residencia y presión de trabajo, se basaron en condiciones operacionales reportadas en informes técnicos de INTEVEP relacionadas con el área (430 °C, 30 min y 250 psig). (Machin 2012).

Tabla 1. Características de G.O.V

Caracterización	G.O.V
Residuo de microcarbón (%p/p)	0,28
Densidad (g/ml)	1,064
Viscosidad @ 180 (cP)	2,48
Análisis Elemental	
%C	88,36
%H	7,75
%S	2,6
%N	0,7
Destilación Simulada G.O.V (%p/p)	Temperatura (°C)
11	358,7
29	404,3
32	408,7
35	413,1
42	421,7
56	437,5
72	456
74	458,6
89	481,6
94	493,8
Análisis S.A.R.A (% p/p)	
SATURADOS	79
AROMÁTICOS	11
RESINAS	10
ASFALTENOS	0

2.2 Caracterización de los Productos Aromáticos

Se efectuó por medio de los métodos analíticos estandarizados por la ASTM (American Standard and Testing Materials). De acuerdo al tipo de propiedades a evaluar, la caracterización de los materiales se puede subdividir en tres grupos: Propiedades físicas, rasgos estructurales y el análisis individual de los componentes. Entre las propiedades físicas se determinó el Punto de Ablandamiento, el cual se realizó en un equipo digital de anillo y bola marca Herzog, modelo HRB 754. La densidad relativa se determinó en un picnómetro marca Pirex (USA) con capacidad de 10 mL

según norma ASTM D 70-09e1. La Viscosidad del G.O.V y B.A.P se efectuó en un viscosímetro rotacional marca Brookfield modelo RV – II (USA). El Residuo de carbón se realizó en un horno Tanaka, modelo ACR- M3 (Japón), usando gas nitrógeno (N₂), según norma ASTM D 4530-07.

La solubilidad se efectuó según procedimiento de Insolubles en heptano, tolueno, cenizas. (PDVSA- Intevp, 2004). La Destilación Simulada de los productos aromáticos se efectuaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N con inyector Agilent Technologies, modelo 7683 B Series (USA). Para el G.O.V se empleó norma: ASTM D-2887-08. Las proporciones combustible/comburente fueron: hidrógeno 40 mL/min, aire 450 mL/ min, Make-up 40 mL/ min. Con una velocidad del gas de arrastre (Helio) de 30 mL/min., una temperatura de detector de 360 °C y del inyector de 350 °C para una muestra de 0,2 g en 10 mL de sulfuro de carbono, se usó un volumen de inyección de 0,2 µL. Para la B.A.P se empleó la norma ASTM D-7169-05, las proporciones combustible/comburente fueron: hidrógeno 40 mL/min, aire 450 mL/ min, Make-up 25 mL/ min., con una velocidad del gas de arrastre (Hidrógeno) de 15 mL/min, una temperatura de detector 435 °C. La temperatura de inyector se elevó en rampa con el horno a una velocidad de 15 °C/ min desde 50 °C hasta 425 °C., para una muestra de 0,2 g en 10 mL de sulfuro de carbono y se inyectó 0,2 µL.

La fracción S.A.R.A se analizó mediante el uso de un equipo que combina cromatografía de capa fina (thin layer chromatography o TLC) con un detector de ionización a la llama (flame ionization detector o FID), TLC-FID marca IATROSCAN, modelo MK-6s (Francia). La Osmometría de Presión de Vapor (V.P.O) fue medida según norma ASTM D-2503-92. El Análisis de Aromáticos Discriminados se realizó en un cromatógrafo de gases marca HP, modelo 5890 serie II (USA). Los Análisis Elementales como: Carbono e Hidrógeno se realizaron siguiendo la norma ASTM D 5291-02 empleando para ello un horno con detector infrarrojo marca Leco, Modelo CHNS-932 (USA). El contenido de Azufre se estimó utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos-x marca Axios Petro Panalytical (Alemania). La intensidad de la señal de fondo, que se midió a una longitud de onda recomendada de 5.190 Å (5,437 Å para un objetivo Rhx tubular) se restó del pico de intensidad. El contenido de Nitrógeno se analizó según norma ASTM D5762-10, empleando un equipo detector de absorción/emisión UV-VIS ANTEK 9006 (USA).

3 Resultados y discusión

3.1 Estudio de la factibilidad técnica de G.O.V a Condiciones de Severidad Moderada en Reactores Tipo Batch.

La factibilidad técnica se estudia a través del efecto del craqueo térmico a condiciones de moderada severidad (temperatura y presión) en un tiempo de reacción establecido sobre gasóleo de vacío, con la finalidad de lograr la ge-

neración de B.B.A.P grado ánodo.

La reacción de craqueo térmico de G.O.V se realizó por triplicado en reactores tipo Batch y una atmósfera inerte de 250 psig de N₂. Los rendimientos promedios de B.B.A.P respecto a las temperaturas y tiempo de reacción fijados se muestran en la tabla 3. Estas condiciones fueron seleccionadas, ya que son las variables que afectan la calidad y el rendimiento de los productos de conversión térmica (Vierman 1997).

Se sabe que en el proceso de conversión térmica ocurren reacciones muy complejas tales como: desalquilación (pérdida de cadenas alifáticas laterales, formación de parafinas, oleofinas y naftenos desalquilados con o sin sustituciones); descomposición parcial de grupos funcionales para la formación de otras moléculas; alquilación; ciclización; isomerización y dehidrogenación de naftenos y ciclooleofinas (Oropeza 2004), reacciones responsables de generar aromáticos entre muchas otras moléculas de productos livianos y medianos, así como también, de producir residuos más pesados con una relación carbono-hidrógeno (C/H) mayor que la alimentación, limitando los niveles de craqueo térmico por la estabilidad del producto generado (Aranguren y col., 2008). Las propiedades seleccionadas para la evaluación de la B.B.A.P fueron además de la fracción aromática, el residuo de microcarbón (RMC) y los insolubles en tolueno (I.T), debido a que son consideradas fundamentales para determinar la aplicabilidad de la B.A.P como aglutinante en la producción de ánodos. La razón fundamental que justifica los análisis sobre las muestras de B.B.A.P y no sobre la brea es la correlación directa que existe entre sus propiedades. Así, un alto contenido de RMC e I.T de la Base de B.A.P se traduce inmediatamente en propiedades similares para la brea que se produciría (Tosta 2008, Rondón 2008).

La tabla 4 presenta las propiedades físicas (RMC) e (I.T) de la B.B.A.P a temperatura y tiempo definidos. Para el reporte y análisis de los resultados se utilizaron los valores promedios de las pruebas realizadas por triplicado. Las muestras de G.O.V tratadas a 420 °C no mostraron una transformación física apreciable en ninguno de los casos de estudio, ya que no se observó pérdida de masa atribuible a vapores (por debajo del 5%) y el aspecto físico de la muestra no cambió. Por otra parte, a condiciones de 450 °C se observó la presencia de fase sólida en el interior del reactor por lo se desechó esta condición, dado que el material no presentó propiedades adecuadas como aglutinante.

En la tabla 3 se observa que las condiciones más favorables en cuanto a residuo de microcarbón e insolubles en tolueno son las de temperatura de 440 °C con tiempos de residencia de 45 y 60 minutos, esto se debe a que a mayor temperatura mayor es el desprendimiento de las corrientes livianas que se encuentran presente en el G.O.V.

La relación existente entre la B.B.A.P y la brea se puede establecer por medio de las siguientes ecuaciones (1) y (2):

$$\% \text{ Rendimiento BAP} = \frac{RMC(BBAP)}{RMC(BAP)} * 100\% \quad (1)$$

$$\% \text{ Rendimiento BAP} = \frac{I.T(BBAP)}{I.T(BAP)} * 100\% \quad (2)$$

Tabla 2. Temperatura versus Tiempo de Residencia

Temperatura (°C)	Tiempo 1 (min)	Tiempo 2 (min)	Tiempo 3 (min)
420	60	45	35
430	60	45	35
440	60	45	35
450	60	45	35

Tabla 3. Rendimiento Promedio de Base de Brea de Alquitrán de Petróleo (B.B.A.P) respecto a Temperatura y Tiempo de Reacción.

Temperatura (°C)	Rendimiento B.B.A.P (%) a t=		Rendimiento B.B.A.P (%) a t=		Rendimiento B.B.A.P (%) a t=	
	60 (min)	45 (min)	45 (min)	35 (min)	35 (min)	35 (min)
420	82,14	82,90	82,90	83,83	83,83	83,83
430	73,67	76,04	76,04	81,00	81,00	81,00
440	60,57	64,30	64,30	71,70	71,70	71,70

Tabla 4. Propiedades Físicas de la Base de Brea de Alquitrán de Petróleo (B.B.A.P).

Temperatura (°C)	Tiempo 60 (min)		Tiempo 45 (min)		Tiempo 35 (min)	
	RMC (%P/P)	I.T (%P/P)	RMC (%P/P)	I.T (%P/P)	RMC (%P/P)	I.T (%P/P)
420	*S/C	*S/C	*S/C	*S/C	*S/C	*S/C
430	17,0	2,32	15,4	1,16	7,37	0,51
440	22,5	9,78	19,5	5,50	14,0	2,63
450	**F/C	**FC	**F/C	**F/C	**F/C	**F/C

*S/C= No se observó cambio físico en la muestra.

**F/C= Se observó formación de material aglomerado sólido

La fig. 1 muestra que el sistema cuando es sometido a tiempos de residencia altos presenta mayor formación de residuo de microcarbón o componentes pesados, lo que está íntimamente vinculado con la gravedad API (American Petroleum Institute), el contenido asfáltico del producto, la aromaticidad de la brea y las propiedades (densidad y viscosidad) que influyen en la capacidad aglutinante de las breas (Mottola 1991; Machin y col., 2006). Esta tendencia se ve limitada por la formación de coque, observadas en las experiencias.

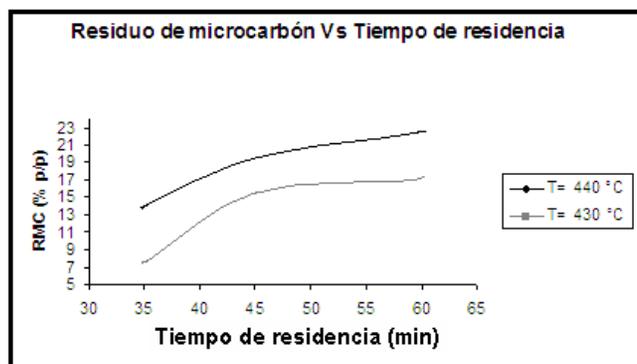


Fig. 1. Residuo de Microcarbón Vs Tiempo de Residencia

De igual forma en la fig. 2 se observa la tendencia de aumento en el porcentaje de los insolubles en tolueno, la cual, es directamente proporcional al tiempo de residencia. Este comportamiento puede asociarse a la formación de partículas carbonáceas producto del rompimiento de moléculas más grandes y a la combinación y/o desproporción de radicales para dar productos estables, obtenidos en la etapa de propagación y terminación del craqueo térmico (Machin y col., 2006).

En la tabla 4 se muestra el RMC e I.T del G.O.V y B.B.A.P para condiciones de 440 °C a 45 y 60 minutos (moderadas). Como se observa, las propiedades de la B.B.A.P, proveniente de las reacciones cuya severidad es más elevada, muestran en general mayores cambios con respecto a la muestra tratada a 430 °C. Este comportamiento es el esperado (Lira 2006, Linares 2008, Marsh y col., 2000, Rondón y col., 2011) ya que a partir de moléculas de menor tamaño y peso molecular bajo se puede generar una fracción de moléculas con mayor tamaño, razón por la cual se puede afirmar que a mayor severidad mayor será la conversión de la carga.

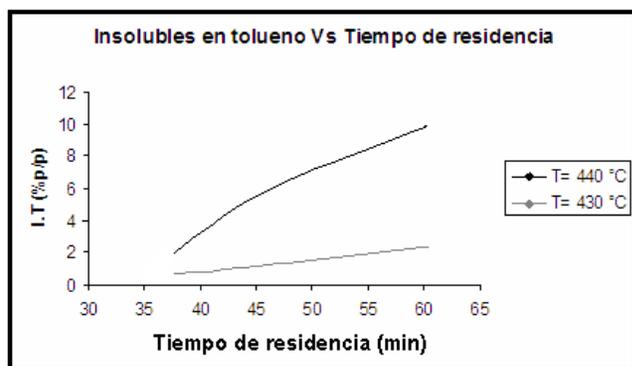


Fig. 2. Residuo de Microcarbón Vs Tiempo de Residencia

La gran variación de los resultados obtenidos entre el G.O.V y todas las propiedades físicas presentadas en la tabla 4 indican que, en el craqueo térmico efectuado, el número de reacciones involucradas debió ser alto. Esto es posible debido a que la temperatura de trabajo es altamente efectiva para generar rompimientos de enlace de un gran número de moléculas, puesto que sus energías de disociación de enlace son relativamente moderadas. La elevada tasa de craqueo térmico observada se produjo a pesar de que la reactividad química estructural de las familias resumidas en el rompimiento o no de los enlaces fuera en el orden de:

Parafinas > naftalenos > olefinas > aromáticos

3.2 Obtención de B.A.P a partir de la Destilación al Vacío de la Base de Brea de Alquitrán de Petróleo obtenida en el reactor por carga.

En la tabla 5 se pueden observar los rendimientos de B.A.P y G.O.V a partir de la carga de B.B.A.P producto del craqueo térmico del G.O.V. Esta separación física se realizó a una temperatura atmosférica equivalente (TAE) de 490 °C. De los resultados reportados en esta destilación al vacío se observa que existe un aumento de alrededor del 10% en el porcentaje de rendimiento promedio respecto a los reportados para cargas de características similares (Lira 2006), generalmente a esta condición de corte, se lograban rendimientos alrededor del 30 % (Linares 2008). Además, las propiedades físicas del G.O.V y B.A.P (residuo de microcarbón (R.M.C) e insolubles en tolueno (I.T) son mayores a las que generalmente son usadas para la obtención de breas de alquitrán de petróleo comerciales (B.A.P.C), lo que mejora las características generales de la B.A.P. como aglutinante de ánodos de carbono, derivando así, en mayor contenido de coque residual y alta resistencia a la oxidación (Tosta 2008).

3.3 Caracterización de los Productos Aromáticos.

3.3.1 Propiedades Físicas

Los productos aromáticos se caracterizaron por medio de análisis convencionales y específicos para muestras de crudos livianos a pesado, las propiedades analizadas fueron punto de ablandamiento (P.A), residuo de microcarbón (RMC), solubilidad (I.T), densidad y viscosidad. En la tabla 6, se presentan los valores hallados en este estudio para G.O.V, B.A.P y algunos valores típicos para (B.A.P.C) (Lira 2006), con la finalidad de evaluar la evolución del de craqueo térmico.

Tabla 5. RMC e I.T del G.O.V y el promedio de los resultados de RMC e I.T de la Base de Brea de Alquitrán de Petróleo (B.B.A.P) reportados.

Muestra	RMC (% P/P)	I.T (% P/P)
G.O.V	0,28	*N/A
B.B.A.P a 440 °C a 45 min	19,5	5,50
B.B.A.P a 440 °C a 60 min	22,5	9,78

*N/A= No aplica para muestras de destilados.

Tabla 6. Rendimiento de brea de alquitrán de petróleo y gasóleo de vacío a partir de base de alquitrán de petróleo craqueada térmicamente.

Experiencia	Temperatura de corte (°C)	Rendimiento Brea (%)	Rendimiento G.O.V (%)	Perdida de Material (%)
A	490	40,2	54,7	5,1
B	490	39,9	55,2	4,9
Promedio		40,1	54,9	5,0

Tabla 7. Caracterización de las Propiedades Físicas de G.O.V, B.A.P y algunos valores típicos para B.A.P.C

Prueba	G.O.V	B.A.P	B.A.PC
P.A (°C)	*N/A	128	128,5
RMC (%p/p)	0,28	56	53,4
I.T (%p/p)	*N/A	19,26	9,8
Densidad (g/ml)	1,064	1,215	1,21
Viscosidad @180 (cP)	2,48	3560	< 2000

*N/A= No aplica.

Al comparar los resultados de la tabla 7 se observa un importante incremento de las propiedades descritas como consecuencia de la conversión de la carga. En líneas generales existe una tendencia creciente de transformación de las propiedades del reactante hacia las del producto, demostrando con ello la factibilidad de producir a partir de G.O.V productos aromáticos altamente condensados. Se tiene un aumento de todas estas propiedades respecto al G.O.V por efecto de la temperatura y presión de trabajo, 440 °C y 250 psig, respectivamente. Este marcado aumento se debe a que la energía de activación para el rompimiento de enlaces carbono-carbono, carbono-hidrogeno y carbono-azufre entre otros es baja, por lo que a condiciones de severidad moderada ocurren gran número de reacciones de este tipo.

En cuanto a la comparación de las propiedades físicas de la B.A.P con el B.A.P.C puede observarse que los valores se ubican en su mayoría por encima de la especificación típica de estos productos. Propiedades como la viscosidad del producto puede mejorarse de forma apreciable si se disminuye la temperatura de destilación a la que se obtuvo la B.A.P, situación que permitiría un incremento leve del rendimiento del producto. Estas características son exigidas de manera que el bloque cocido del ánodo tenga la mínima resistividad eléctrica y la brea carbonizada una reactividad al aire y al dióxido de carbono balanceada con la de coque, a fin de evitar reacciones localizadas durante su operación en la celda.

3.3.2 Rasgos Estructurales

La caracterización de los rasgos estructurales de gasóleo de vacío y brea de alquitrán de petróleo se realizó por medio de técnicas de análisis especializadas para el reactivo y el producto tales como: Destilación Simulada, Osmometría de Presión de Vapor (O.P.V), Determinación de Fracciones S.A.R.A y Robinson. Se debe destacar que la cromatografía líquida Robinson aplica sólo para muestras de destilados livianos y medios. Para analizar de forma comparativa el incremento de las fracciones livianas y pesadas de los hidrocarburos en estudio por efecto de la conversión se muestran las curvas de destilación simulada correspondientes al G.O.V y B.A.P. (fig. 3).

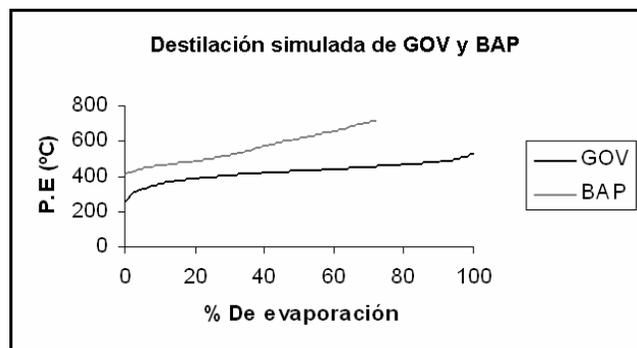


Fig. 3. Destilación simulada de G.O.V y B.A.P

En la fig. 3 se observan resultados que demuestran la tendencia de la conversión para producir una mayor cantidad de producto no evaporable y el mejoramiento de las propiedades del reactivo produciendo reacciones que conducen a la formación de fracciones más pesadas que conforman la B.A.P, tal como lo reflejan las mediciones de osmometría de presión de vapor tabla 8. Así mismo, se nota un incremento en los puntos de ebullición del producto respecto al reactivo, esto se puede atribuir a la conversión térmica de la carga, ya que a mayor punto de ebullición por lo general mayor será la complejidad las moléculas asociadas (Machin y col., 2006).

De la tabla 8 se puede inferir que existe un importante aumento en la masa molecular aparente del producto respecto a la carga, que se atribuye a la conversión térmica lo que indica que en el tratamiento térmico ocurrieron reacciones típicas de condensación y polimerización responsables de este aumento (Machin y col., 2006).

En la fig. 4 se muestran los porcentajes promedio para las pruebas S.A.R.A para G.O.V y B.A.P. Se tiene que por efecto térmico existe una variación significativa de los porcentajes de S.A.R.A, lo que concuerda con la alta variación de parámetros físicos tales como densidad y viscosidad tanto de la carga como del producto. Por otra parte, la disminución del contenido de aromáticos y el aumento de asfaltenos se atribuyen a las reacciones de condensación y polimerización que acompañan el craqueo térmico del G.O.V (Hume 1993).

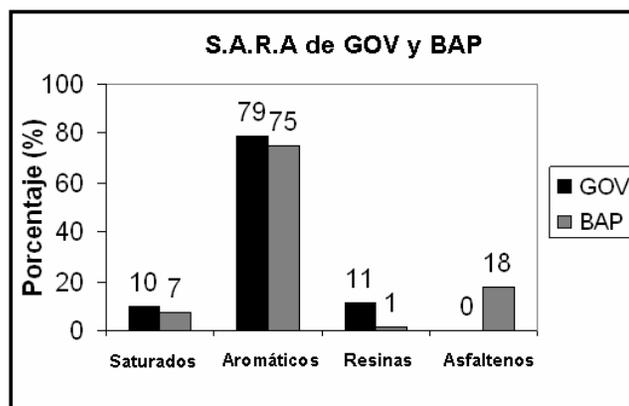


Fig. 4. Caracterización S.A.R.A de G.O.V y B.A.P

Tabla 8. Caracterización por Osmometría de presión de vapor (O.P.V) de G.O.V y B.A.P.

Muestra	O.P.V (g/mol)
G.O.V	239
B.A.P	593

La tabla 9 presenta el análisis de aromáticos discriminados efectuado para G.O.V, el cual tiene la finalidad de dar una representación de los tipos de moléculas saturadas y aromáticas presentes en la carga o materia de partida. De

esta tabla se puede inferir que los principales tipos de poliaromáticos predominantes presentes en la carga están constituidos por sistemas estructurales que van de uno a cuatro núcleos aromáticos, que son moléculas planas, rígidas y estables que se agrupan fácilmente, por lo que su reactividad química frente a procesos de craqueo térmico demuestra la factibilidad de producir compuestos poliaromáticos condensados similares a los que están presentes en la brea a partir de este G.O.V.

3.3.3 Análisis elementales

Los estudio efectuados, tanto a la carga y al producto se realizaron para conocer los porcentajes de los siguientes elementos: Carbono, Hidrógeno, Azufre, Níquel, Vanadio y Nitrógeno para relacionarlos directamente con las estructuras moleculares típicas. En la tabla 10 se presentan la caracterización elemental de G.O.V y B.A.P, sabiendo que debido a la naturaleza altamente aromática del G.O.V como de la B.A.P se tiene que a mayor temperatura de destilación mayor es la concentración de especies poliaromáticas, cuya relación carbono hidrógeno tiende a ser mayor que la del producto de partida.

4 Conclusiones

Se demostró la factibilidad para la obtención de brea de alquitrán de petróleo grado ánodo típica a partir de G.O.V. El intervalo de las variables seleccionadas tiene un efecto tanto en el rendimiento de los productos como en las propiedades generales de la brea de alquitrán de petróleo, evidenciándose que la temperatura y el tiempo de reacción afectan directamente las propiedades fisicoquímicas fundamentales para la producción de brea.

Las condiciones de operación óptimas para obtener el mayor rendimiento de brea de alquitrán de petróleo con las mejores propiedades fisicoquímicas (punto de ablandamiento y residuo de microcarbon) son temperatura de reacción 440 °C, tiempo de reacción de 45 a 60 minutos y presión de reacción 250 psig.

La tendencia de aumento en el porcentaje de los insolubles en tolueno y residuo de microcarbon es directamente proporcional al tiempo de residencia y a la temperatura de reacción. Por efecto térmico se tiene que existe una variación significativa de los porcentajes S.A.R.A, lo que concuerda con la alta variación de parámetros físicos tales como densidad y viscosidad tanto de la carga como del producto. A mayor temperatura de destilación mayor es la concentración de especies poliaromáticas, cuya relación carbono hidrógeno tiende a ser mayor que la del producto de partida.

Referencias

- Aranguren I, Portmann A, 2008, Estudio de la factibilidad termodinámica de una red de reacciones propuesta como mecanismo del proceso AQUACONVERSION®, Tesis, Universidad Central de Venezuela, Caracas- Venezuela.
- ASTM D2503 – 92, 2007, Standard test method for relative molecular mass (Molecular weight) of hydrocarbons by thermoelectric measurement of vapor pressure, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D2887 – 08, 2008, Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D4530 – 07, 2007, Standard test method for deter-

Tabla 9. Caracterización por Análisis de Aromáticos Discriminados para G.O.V y B.A.P.

Tipo de molécula	Volumen (%)	Peso (%)
Saturados	9,0	9,0
Mono aromáticos	13,6	11,7
Di aromáticos	12,2	11,3
Tri aromáticos	13,2	12,8
Tetra aromáticos	26,3	27,1
Penta aromáticos	3,6	4,2
Tiofeno aromáticos	20,4	21,8

Tabla 10. Caracterización elemental de G.O.V y B.A.P

Prueba	G.O.V	B.A.P
C (% p/p)	88,36	89,47
H (%)	7,75	5,24
S (ppm)	2,6	2,5
N (ppm)	0,7	0,7
Na (ppm)	<5	<5
Ni (ppm)	<5	<5
V (ppm)	<5	18

- mination of carbon residue (Micro method), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D5291 – 02, 2002, Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in petroleum products and lubricants, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D5762 – 10, 2010, Standard test method for nitrogen in petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D70 - 09e1, 2009, Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (Pycnometer method), American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- ASTM D7169 – 05, 2005, Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA-USA.
- Ballard WP, Cottingham GI, Cooper TA, 1992, Petroleum processing handbook, Editorial Marcel Dekker Inc. New York-USA.
- Gray MR, 1994, Upgrading petroleum residues and heavy oils, Editorial Marcel Dekker, Inc., New York-USA.
- Hume SM, 1993, Influence of raw material properties on the reactivity of carbon anodes used in the electrolytic production of aluminium, Editorial Aluminium-Verlag, Sierre-Switzerland.
- Instituto Francés Del Petróleo, PDVSA Venezuela, 2007, Module 2: Characterization of petroleum products, MSc in Refining, Engineering and Gas, ENSPM Formation Industrie – IFP Training. France.
- Linares C, 2008, Evaluación de la potencialidad de una brea de alquitrán de petróleo como materia prima para la obtención de materiales avanzados de carbón, Tesis, Universidad Central de Venezuela, Caracas- Venezuela.
- Lira A, 2006, Experiencia 003-2006 de la planta de producción de alquitrán de petróleo P-410, Informe Técnico, PDVSA-Intevep, S.A, INT-11207, 2006, Caracas-Venezuela.
- Machin I, 2012, Comunicación personal, Marzo.
- Machin, I, De Jesús, JC, Zacarías, L, Rivas, G, Delgado, O, Sánchez, R, Sardella, R, Higuerey, I, 2006, Mecanismo de AQUACONVERSION®, Informe Técnico, PDVSA-Intevep, S.A, INT-11129, 2006, Caracas-Venezuela.
- Marsh H and Rodriguez F, 2000, Sciences of carbon materials, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante-España.
- Mottola MR, 1991, Producción y caracterización de coques y alquitranes de petróleo, Tesis Magistral, PDVSA-Intevep, S.A, Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela.
- Oropeza F, 2004, Obtención de flekes a partir del petróleo de fondo del separador caliente del proceso de hidroconversión HDH PLUS®, Informe de Pasantía Industrial PDVSA-Intevep, S.A, Universidad Central de Venezuela, Los Teques-Venezuela.
- PDVSA Intevep, Investigación y Desarrollo, 2004, Insolubles en heptano, tolueno, cenizas. CIT PDVSA Intevep, Los Teques- Venezuela.
- Rand B, Hosty A, West S, 1989, in “Introducción to carbon science” Marsh, H, Butterworth- London.
- Rios D, 2006, Formación de mesofase a partir de aceites decantados provenientes de la unidad de craqueo catalítico fluidizado de cardón, Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela.
- Rondón J, 2008, Estudio de la reactividad térmica de gasóleo de vacío proveniente del proceso de craqueo térmico. Tesis, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.
- Rondón J, Meléndez H, Lugo C, García E, Belandria L, Barros D, Del Castillo H, 2011, Desarrollo de un modelo termodinámico molecular del proceso de producción de brea de alquitrán de petróleo grado ánodo mediante craqueo térmico de gasóleo de vacío, Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 32, No. 3, pp. 129-140.
- Sánchez RE, 2004, Estudio cinético del proceso vapocraqueo catalítico aplicado a un residuo atmosférico de un crudo pesado venezolano, Tesis, Universidad Metropolitana, Caracas-Venezuela.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman T, 2001, Principios de análisis instrumental, Editorial Mc Graw Hill, 5ta edición, Impreso en España, España
- Suárez-Ruiz I, Crelling JC, 2008, Coal-derived carbon materials, Applied Coal Petrology, pp. 193-225.
- Tosta R, 2008, Correlación microestructural del coque y brea empleados en la fabricación de ánodos para la industria del aluminio, Tesis Magistral, Universidad Nacional Experimental De Guayana, Ciudad Guayana- Venezuela.
- Vierman A, 1997, Efecto de las variables operacionales y correlaciones para predicción de rendimientos y calidades, proceso de alquitrán de petróleo, Informe Técnico, PDVSA-Intevep, S.A, INT-03452, 97, Caracas- Venezuela.

Recibido: 28 de enero de 2013

Revisado: 18 de marzo de 2014

Rondón, Jairo: Licdo. Química (ULA), MSc. Química Aplicada (ULA); Ing. en Procesos Químicos (UBTJR), T.S.U. Mecánica (UBTJR), Dr. Química (ULA-En curso); Ing. de Optimización de Subsuelo en PDVSA GAS (Actualidad.)

Meléndez, Hildemaro: Licdo. Química (ULA), MSc. Química Aplicada (ULA); Profesor UBTJR, Ing. de Optimización de Subsuelo en PDVSA GAS (Actualidad). Correo electrónico: melendezhj@pdvsa.com

Lugo, Claudio: Licdo. Química (ULA), MSc. Química Aplicada (ULA); Dr. Química (ULA-En curso), Profesor Ordinario ULA Categoría: Asistente- (Actualidad). Correo

electrónico: claudiolugo@ula.ve.

García, Edder: Licdo. Química (ULA), MSc. Química Aplicada (ULA); Dr. Fisicoquímica (UCB); Personal Soporte I&D en PDVSA INTEVEP. (Actualidad). Correo electrónico: eddergarcia@ula.ve.

Barros, David: Ing. Químico (USB), Investigador Nivel 3 PDVSA- INTEVEP.

Del Castillo, Héctor: Doctor en Química, Profesor Jubilado ULA Categoría: Titular (Actualidad). Correo electrónico: delcasti@ula.ve

