



Lab. de Petr6leo , Hidrocarburos y Derivados

I ESCUELA TEMÁTICA DE COQUE DE PETR6LEO

Ronald, BLANCO

Naguanagua, 12-13 de junio 2014



?





UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE COQUES DE PETRÓLEO VENEZOLANOS EN
ATMÓSFERA SATURADA CON VAPOR DE AGUA.**

Andrea Silva (2013)

RESUMEN

En el presente trabajo especial de grado se estudia la reactividad de coques de petróleo venezolanos provenientes del complejo mejorador José Antonio Anzoátegui, en reacciones de pirólisis y gasificación con vapor de agua, empleando la técnica de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas, para evaluar la cantidad de materia volátil que se desprenden en las reacciones de pirólisis y la reactividad de los materiales en las reacciones de gasificación. Los productos gaseosos generados en ambas reacciones, se detectaron a través de espectrómetros de masas de tipo cuadrupolar. Además se estudió el efecto de extracciones con solventes orgánicos (heptano, tolueno y acetonitrilo) en una muestra seleccionada de coque de petróleo, frente a las reacciones de pirólisis y gasificación. Posteriormente, se evaluó el efecto catalítico de los metales níquel y vanadio sobre la reacción de gasificación de flexicoque, proveniente del Complejo Refinador Paraguaná. Todas las muestras se caracterizaron fisicoquímicamente y para ambas reacciones se realizó un estudio de repetibilidad de manera de comprobar la confiabilidad de las mismas. Los resultados muestran, que los coques de petróleo venezolanos se comportan muy parecidos entre sí en la reacción de pirólisis, generando H₂ y CH₄ a la misma temperatura, con un porcentaje de materia volátil promedio de $13,65 \pm 1,86$ %, mientras que en las reacciones de gasificación, los coques muestran reactividades diferentes dentro del grupo de muestras estudiadas, con porcentajes de residuo final entre 0,37 y 11,15 %, manteniendo la misma temperatura de emisión de los productos principales (H₂ y CO). En el caso del coque tratado con solventes orgánicos, su reactividad no se ve afectada en la reacción de pirólisis, ya que el contenido de volátiles de la muestra está alrededor de 11%, tanto para la muestra tratada con solventes, como para la muestra original, sin embargo, en la reacción de gasificación se determinó que la reactividad varía, siendo los contenidos de residuo final de 0,67 %, 0,69% y 1,36% para el coque tratado con heptano, tolueno y acetonitrilo respectivamente y 11% para el coque original. Finalmente, se encontró que la presencia de níquel en el flexicoque F-Ni, incide en el inicio de la reacción aproximadamente 100 ° C antes, con respecto a los flexicoques F-Ni-V y F, lo que pudiese indicar un posible efecto catalítico.

Fluido Supercrítico

Un **fluido supercrítico** (FSC) es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico que se comporta como “un híbrido entre un líquido y un gas”, es decir, puede difundir como un gas (efusión), y disolver sustancias como un líquido (disolvente). Los FSC se caracterizan por el amplio rango de densidades que pueden adoptar. Por encima de las condiciones críticas, pequeños cambios en la presión y la temperatura producen grandes cambios en la densidad.

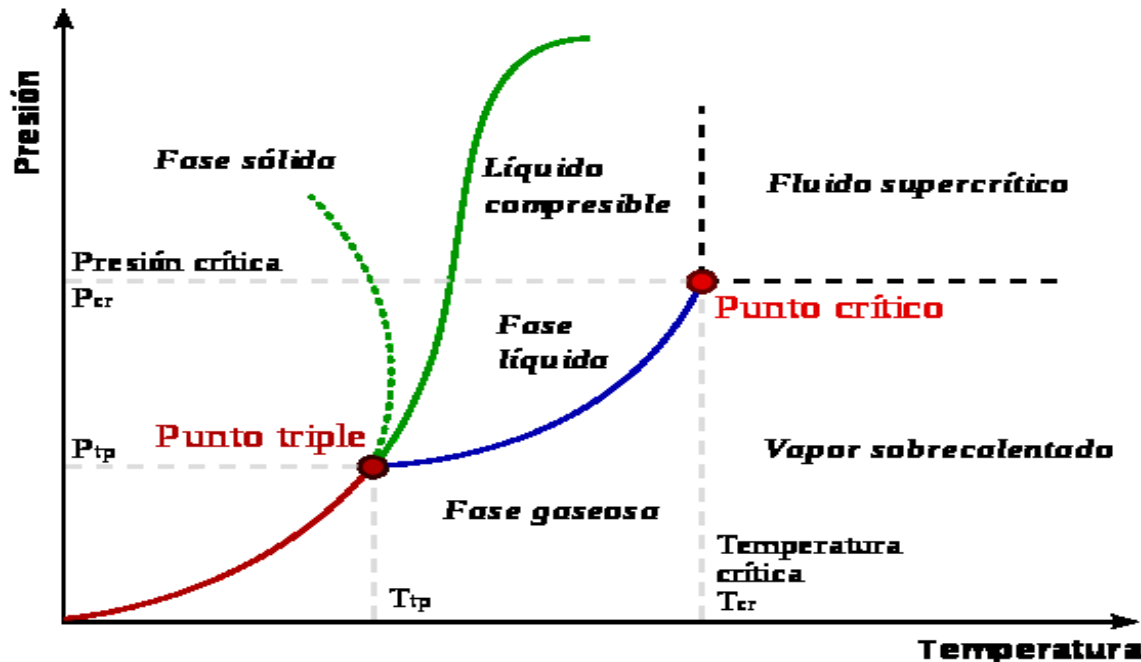


Diagrama de fases. En la parte superior derecha se ve el fluido supercrítico. Como se puede apreciar, acostumbra a obtenerse a altas presiones y temperaturas

**Tabla 1. Propiedades críticas de varios solventes
(Reid et al, 1987)**

Solvente	Peso molecular	T ^o crítica	Presión crítica	Densidad crítica
	g/mol	K	MPa (atm)	g/cm ³
Dióxido de carbono	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
Agua	18,02	643,7	22,12 (218,3)	0,348
Metano	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Etano	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Propano	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
Etileno	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
Propileno	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
Metanol	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Etanol	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276

Las propiedades de que se muestran en las tablas anteriores derivan en las siguientes características comunes a los fluidos supercríticos:

- No existe interfase gas-líquido
- La compresibilidad isotérmica se hace infinitamente positiva
- El coeficiente de expansión térmica es infinito y positivo
- La entalpía de vaporización es cero
- Si la densidad se mantiene constante e igual a la densidad crítica la capacidad calorífica a volumen constante tiende al infinito
- La densidad por encima del punto crítico depende básicamente de la presión y la temperatura, pero en cualquier caso está más cercana a la de los líquidos que a la de los gases. La densidad aumenta si lo hace la presión a temperatura constante y si disminuye la temperatura a presión constante.
- La viscosidad es mucho más baja que la de los líquidos, lo que le confiere propiedades hidrodinámicas muy favorables
- La bajísima tensión superficial permite una alta penetrabilidad a través de sólidos porosos y lechos empaquetados.
- Mayores coeficientes de difusión (difusividad) que en líquidos por lo que la transferencia de materia es más favorable



J. of Supercritical Fluids 55 (2010) 223–231
Contents lists available at ScienceDirect
The Journal of Supercritical Fluids
journal homepage: www.elsevier.com/locate/supflu

ELSEVIER

Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen

Masato Morimoto, Yoshikazu Sugimoto, Yoshiaki Saotome, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi*

Advanced Fuel Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8569, Japan

Coking Reactivity of Laboratory-Scale Unit for Two Heavy Petroleum and Their Supercritical Fluid Extraction Subfractions

Linzhou Zhang, Shuyun Li, Ling Han, Xuewen Sun, Zhiming Xu, Quan Shi, Chunming Xu, and Suoqi Zhao*

© 2013 American Chemical Society 5593

[dx.doi.org/10.1021/ie302891b](https://doi.org/10.1021/ie302891b) | Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 5593–5600

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China
University of Petroleum, Beijing P. R China, 102249

Fuel Processing Technology

Upgrading of residual oil in sub- and supercritical water: An experimental study

Ying Liu, Fan Bai, Chun-Chun Zhu, Pei-Qing Yuan , Zhen-Min Cheng, Wei-Kang Yuan

Fuel Processing Technology 106 (2013) 281–288

Corresponding author at: State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road, Shanghai, 200237, People's Republic of China. Tel.: +86 21 64253529; fax: +86 21 64253528.

E-mail address: pqyuan@ecust.edu.cn (P.-Q. Yuan). Fig. 1. SARA separation procedure for raw residual oil and upgrading products.

0378-3820/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.032>

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect.

State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, People's Republic of China

Coke Formation during Thermal Decomposition of Methylcyclohexane by Alkyl Substituted C5 Ring Hydrocarbons under Supercritical Conditions

Joongyeon Kim, Sun Hee Park, Chang Hun Lee, Byung-Hee Chun, Jeong Sik Han, Byung Hun Jeong, and Sung Hyun Kim

© 2012 American Chemical Society 5121

[dx.doi.org/10.1021/ef3007678](https://doi.org/10.1021/ef3007678) | Energy Fuels 2012, 26, 5121–5134

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1 Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea
Agency for Defense Development, Jochiwongil 462, Yuseong, Daejeon, Korea

Characteristics of Vanadium Removal and Coke Formation Using Supercritical Water for Heavy Oil Upgrading

Hirokazu TAKAHASHI, Nobuyuki HOKARI, Osami YOKOTA, Kouji NISHIDA, Akinori HAYASHI, and Shinichi INAGE

Journal of the Japan Petroleum Institute, 54, (2), 96-102 (2011)

***GRACIAS POR SU
ATENCIÓN!***

