

ANÁLISIS TÉRMICO Y CROMATOGRÁFICO DE RESIDUOS PESADOS Y
ULTRAPESADOS DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO OBTENIDOS POR
DESTILACIÓN MOLECULAR Y CRAQUEAMIENTO TÉRMICO INDUCIDO
POR RADIACIÓN

SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

ANÁLISIS TÉRMICO Y CROMATOGRÁFICO DE RESIDUOS PESADOS Y
ULTRAPESADOS DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO OBTENIDOS POR
DESTILACIÓN MOLECULAR Y CRAQUEAMIENTO TÉRMICO INDUCIDO
POR RADIACIÓN

SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES

Trabajo presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

Director

PROFESOR RUBENS MACIEL FILHO

Universidad Estatal de Campinas

Lector

PROFESOR CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA

Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2008

DEDICATORIA

A Dios por ayudarme a obrar con esmero y sabiduría.

A mis padres Isaías y Ermidia por conformar el mejor de los hogares en que un hijo podría crecer y formarse como persona.

A mis hermanos Jesús Daniel y María Luisa, a quienes considero mis mayores ejemplos a seguir como personas y como profesionales.

A mis amigos por el constante acompañamiento y apoyo.

Sergio Andrés Villalba Morales

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarme la formación académica y personal adecuada para la ejecución de este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Campinas (Brasil), por abrirme sus puertas y permitirme realizar mi pasantía en sus instalaciones, enriqueciéndome de conocimientos académicamente y de su cultura brasilera.

Al profesor Dr. Rubens Maciel Filho, por la confianza suministrada y por hacerme parte de su equipo de trabajo en el laboratorio de optimización, proyecto y control avanzado LOPCA.

Al Dr. André Jardini y al MSc. Oscar Javier Celis, por todos los conocimientos transmitidos, la constante guía durante el trabajo y por permitirme ingresar a tan valioso campo de investigación.

Al profesor Crisóstomo Barajas Ferreira, por su colaboración en la revisión de este proyecto y sabios consejos.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	
1.	CONCEPTOS TEÓRICOS 4
1.1	Procesos no convencionales de refinado de petróleos. 4
1.1.1	Destilación molecular..... 4
1.1.2	Craqueamiento térmico inducido por radiación..... 4
1.1.2.1	Tecnología láser de CO ₂ 5
1.2	Técnicas analíticas para la caracterización de residuos de petróleo..... 6
1.2.1	Análisis térmico por DSC..... 6
1.2.1.1	Capacidad calorífica específica..... 6
1.2.1.2	Entalpía..... 7
1.2.1.3	Grado de cristalinidad 7
1.2.2	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG/EM)..... 7
2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL..... 9
2.1	Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los residuos pesados y ultra pesados obtenidos de la destilación molecular 10
2.1.1	Preparación de la muestra..... 11
2.1.2	Análisis térmico a bajas temperaturas: Cp, H y % n-parafinas 11
2.1.3	Análisis térmico a altas temperaturas: Cp _{craq} , H _{craq} y T _{craq} 11
2.2	Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) de los residuos pesados y ultra pesados de petróleo ETA.....11
2.2.1	Materia prima..... 12
2.2.2	Pre-separación en columna cromatográfica abierta para la extracción de las fracciones parafínicas 12
2.2.2.1	Preparación de la muestra 12

2.2.2.2	Activación de la silica y preparación del cobre coloidal.....	12
2.2.2.3	Preparación de la columna.....	13
2.2.2.4	Separación de las fracciones parafínicas.....	13
2.2.3	Caracterización de los residuos por cromatografía gaseosa acoplada con espectrometría de masas (CG/EM).....	14
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	16
3.1	Análisis térmico mediante DSC a bajas temperaturas.....	16
3.2	Análisis termico en las temperaturas de craqueamiento	17
3.3	Caracterización cromatográfica por CG/EM de los residuos de la destilación molecular obtenidos a diferentes TAE.....	19
3.4	Caracterización cromatográfica por CG/EM de los residuos de la destilación molecular sometidos a craqueamiento inducido por laser CO ₂	22
3.4.1	Residuo R3.....	22
3.4.2	Residuo R4.....	23
3.4.3	Residuo R5.....	24
4.	CONCLUSIONES.....	26
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	27
6.	ANEXOS.....	30

LISTA DE FIGURAS

2.1 Etapas del desarrollado experimental	9
2.2 Calorímetro diferencial de barrido (<i>DSC</i>) instalado en el LOPCA/FEQ/UNICAMP	10
2.3 Residuo extrapesado de petróleo obtenido por destilación molecular disuelto en 10 ml de ciclohexano	12
2.4 Esquema de preparación de la columna abierta	13
2.5 Esquema de separación de la fracción parafínica en columna abierta	14
2.6 Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (LRAC/FEQ/UNICAMP)	15
3.1 Termogramas DSC de Cp específica (a) y Entalpia (b) para el comportamiento térmico a bajas temperaturas	17
3.2 Termograma DSC para determinación de la temperatura de craqueamiento del residuo C.....	18
3.3 Termogramas DSC de Cp específica (a) y Entalpia (b) para el comportamiento térmico a elevadas temperaturas.....	18
3.4 Cromatogramas de los residuos pesados y ultrapesados	19
3.5 Cromatogramas de la muestra R3 (TAE = 500°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser	22
3.6 Composición de hidrocarburos del residuo R3 antes y después de craqueamiento vía laser CO ₂	23
3.7 Cromatogramas de la muestra R4 (TAE = 653°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser	23

3.8 Composición de hidrocarburos del residuo R4 antes y después de craqueamiento vía laser CO ₂	24
3.9 Cromatogramas de la muestra R5 (TAE = 707°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser.....	25
3.10 Composición de hidrocarburos del residuo R5 antes y después de craqueamiento vía laser CO ₂	25
6.1 Celda de DSC	30
6.2 Esquema de una celda de DSC	31
6.3 Esquema del acoplamiento CG/EM	32
6.4 Termogramas para la determinación de la temperatura de craqueamiento en los residuos R1, R2, R3, R4 y R5	36
6.5 Cromatogramas de los solventes utilizados	37

LISTA DE TABLAS

1.1 Energías de disociación de los enlaces químicos simples del carbono.....	4
2.1 Valores de temperatura atmosféricas equivalente (TAE), peso molecular y grados API de los residuos caracterizados	10
2.2 Pesos de los residuos empleados en los análisis por DSC	11
3.1 Porcentaje de parafinas presentes en los residuos pesados y ultrapesados de la destilación molecular	16
3.2 Valores de Cp específico y entalpías a temperatura de craqueamiento	17
3.3 Composición (%) del residuo de la destilación atmosférica y de los residuos de la destilación molecular.....	21

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Descripción del funcionamiento del DSC	30
ANEXO B. Descripción del funcionamiento del CG/EM	32
ANEXO C. Figuras 6.4 a,b,c,d y e. Termogramas para la determinación la temperatura de craquemiento en los residuos R1, R2, R3, R4 y R5 respectivamente.	36
ANEXO D. Figuras 6.5 a y b. Cromatogramas de los solventes utilizados	37

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS TÉRMICO Y CROMATOGRÁFICO DE RESÍDUOS PESADOS Y ULTRAPESADOS DE UN PETRÓLEO BRASILEIRO OBTENIDOS POR DESTILACIÓN MOLECULAR Y CRAQUEAMIENTO TÉRMICO INDUCIDO POR RADIACIÓN.*

AUTOR: SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES **

PALABRAS CLAVES: Análisis térmico, cromatografía gaseosa, residuos de petróleo, refino.

DESCRIPCION:

En este trabajo se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la cromatografía gaseosa acoplada a la espectrometría de masas (CG/EM) como técnicas para el análisis y caracterización de un corte pesado de petróleo brasileiro ETA obtenido por destilación atmosférica convencional y cinco de sus residuos obtenidos por destilación molecular y sometidos posteriormente a craqueamiento térmico inducido por radiación.

El análisis térmico fue realizado a temperaturas de -20 a 80°C y de 300 a 600°C permitiendo así determinar el contenido de parafinas y la temperatura de craqueamiento respectivamente. Así mismo, se obtuvieron curvas del comportamiento de la capacidad calorífica específica y de la entalpía para cada intervalo de temperatura. De estos análisis se encontró una relación proporcional de la fracción parafínica y las temperaturas de craqueamiento con el peso molecular de los residuos.

La caracterización cromatográfica fue llevada a cabo en un sistema CG/EM de columna capilar y con programación de temperatura desde 40 a 220°C con una tasa de calentamiento de 5°C/min. La temperatura en el inyector fue de 250°C. El tiempo total de análisis fue de dos horas para cada corrida. Los cromatogramas obtenidos fueron analizados cualitativamente mediante la base de datos del software utilizado. Un análisis cuantitativo fue realizado mediante la normalización de los picos. Mediante esta técnica se logró observar el cambio generado por la radiación en los residuos ultrapesados de petróleo, sobresaliendo la aparición de hidrocarburos alifáticos mayores a C₂₄ resultantes del rompimiento de cadenas carbonadas mayores (>C₃₆) no detectables por el equipo.

De este modo los resultados presentados en este trabajo confirman que las técnicas utilizadas para análisis de los residuos de petróleo pesado y ultrapesado son herramientas útiles para el estudio y mejoramiento de los procesos no convencionales de refino de petróleo.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Profesor Rubens Maciel Filho. Lector: Profesor Crisóstomo Barajas Ferreira.

ABSTRACT

TITLE: THERMAL AND CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF HEAVY AND ULTRAHEAVY BRAZILIAN PETROLEUM RESIDUES OBTAINED BY MOLECULAR DISTILLATION AND IRRADIATION THERMAL CRACKING.*

AUTHOR: SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES **

KEYWORDS: Thermal analysis, gas chromatography, oil residues, refining.

DESCRIPTION:

Differential scanning calorimetry (DSC) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) were used for analysis and characterization of a heavy Brazilian oil ETA obtained by atmospheric distillation and five of its residues obtained by molecular distillation and subjected later to irradiation thermal cracking.

The thermal analysis was carried out to temperatures from -20 to 80°C and from 300 to 600°C, allowing of this way to determine the content of paraffins and the cracking temperature respectively. Likewise, curves of the behavior of specific heat capacity and enthalpy for each interval of temperature were found. These analyses showed a proportional relation of the paraffinic fraction and the cracking temperatures with the molecular weight of the residues.

The chromatographic characterization was carried out in a CG/EM system with capillary column and programming of temperature from the 40 up to the 220°C with a rate of heating of 5°C/min. The temperature in the injector was 250°C. Every run had a total time of two hours. The resulting chromatograms were analyzed qualitatively by using the database of the employed software. A quantitative analysis was carried out by means normalization of the picks. With this technique was possible to observe the change generated by the radiation in the ultraheavy oil residues, standing out the appearance of aliphatic hydrocarbons bigger than C₂₄ produced by the cracking of higher coal chains (>C₃₆) that cannot be detected by the equipment.

Of this way the results presented in this work confirm that the used techniques for analysis of heavy and ultraheavy oil residues are useful tools for the study and improvement of the non conventional processes to refining petroleum.

*Graduation project

**Physicochemical Faculty. Chemical Engineering school. Director: Professor Rubens Maciel Filho. Reader: Professor Crisóstomo Barajas Ferreira.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades térmicas y de la composición del petróleo permite la caracterización antes y después de cualquier proceso de refino obteniendo así un perfil de comparación que contribuye al mejoramiento de las técnicas y parámetros operacionales aplicados. En técnicas no convencionales para el procesamiento de petróleos y de sus residuos es de gran importancia realizar estos análisis debido a las exigencias requeridas por el mercado mundial, el cual presenta mayor disponibilidad en materias primas pesadas difíciles de procesar por métodos convencionales.

En este trabajo se evaluó la caracterización mediante análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM) de residuos pesados y ultra pesados de un petróleo brasilero obtenidos por dos técnicas no convencionales de refino (Destilación molecular de filme descendente/ Craqueamiento térmico inducido por laser de CO₂) procesados en el laboratorio LPDS/LOPCA/FEQ en la Universidad Estatal de Campinas (UNICAMP).

Como primer objetivo de este proyecto se desarrolló la caracterización térmica mediante análisis calorimétricos diferenciales (DSC) de los residuos del petróleo brasilero *ETA* obtenidos por destilación molecular. Fueron determinados su porcentaje de parafinas así como sus capacidades caloríficas específicas y entalpías a bajas y elevadas temperaturas. Se encontró que tanto la fracción parafínica como la temperatura de craqueamiento presentan una relación proporcional al peso molecular de los residuos de la destilación molecular.

El segundo objetivo fue la caracterización por CG/EM de los componentes parafínicos de estos residuos antes y después del craqueamiento vía laser de CO₂. El análisis de los cromatogramas mostró gran variedad en la distribución de parafinas entre C₆-C₃₆ en cada residuo, reportando una

disminución de estas sustancias en los residuos más pesados. La mayor concentración correspondió a aromáticos de tipo $C_{10}H_{16}$, lo cual corrobora el alto grado de aromaticidad del petróleo brasileiro.

Los resultados obtenidos demostraron que las técnicas empleadas (DSC y CG/EM) en el análisis de residuos pesados y ultra pesados de petróleo son eficientes para la obtención de las propiedades térmicas como son la capacidad calorífica específica (C_p), entalpia (H) y temperatura de craqueamiento (T_{craq}) como también en la identificación y composición de los mismos. Estos análisis además de ser una contribución de datos experimentales para la literatura, son también base importante en la simulación computacional de los procesos de destilación molecular y craqueamiento térmico vía laser de CO_2 .

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

La realización de este trabajo requirió de información teórica referente tanto a los métodos no convencionales de refino como a las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de sus productos. En este orden de ideas son mostradas a continuación las definiciones e informaciones más relevantes sobre estos temas.

1.1 Procesos no convencionales de refino de petróleos.

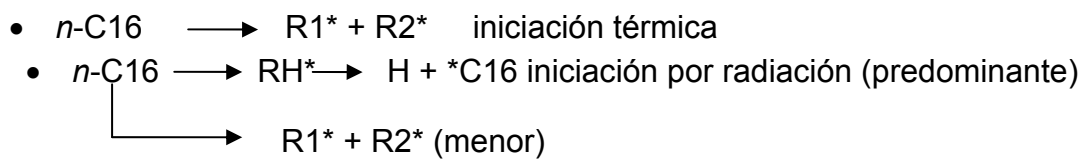
1.1.1 Destilación molecular

La técnica de destilación molecular consiste en un caso particular de evaporación desarrollado a presiones extremadamente bajas (10^{-6} bar) favoreciendo la reducción de las temperaturas de destilación utilizadas en métodos convencionales. El equipo utilizado en este proceso está diseñado de tal forma que la superficie de evaporación y la superficie de condensación están separadas entre sí a una distancia libre del recorrido medio de las moléculas evaporadas. Mediante este proceso se consiguen tiempos de operación extremadamente cortos y condiciones de bajas temperaturas, siendo ideal para trabajar con productos de elevado peso molecular y térmicamente sensibles (BATISTELLA y MACIEL, 1998). En el caso del petróleo, evita el craqueamiento térmico, permitiendo así un mejor estudio del equilibrio de sus etapas.

1.1.2 Craqueamiento térmico inducido por radiación

El craqueamiento inducido por radiación es un método físico de acción que permite el desarrollo de reacciones de ruptura en crudos pesados, asfaltos naturales y residuos de destilación fraccionada mediante la aplicación directa de rayos de electrones, ultra-sonidos y laser favoreciendo la formación de hidrocarburos del rango de la gasolina y del diesel, con estructuras moleculares convenientes para sus propiedades (LIKTEROVA, 2008). Las variables empleadas en esta técnica son la velocidad de barrido, potencia, voltaje y el tiempo de residencia, las cuales son de fácil manipulación y permiten un mejor control de la temperatura.

Las reacciones de craqueamiento inducido ocurren mediante dos mecanismos de iniciación: el térmico, caracterizado por la ruptura del enlace C-C y el inicio por radiación, el cual combina la iniciación térmica común con la ruptura del enlace C-H que produce un radical e iones hidrogeno. Este último tipo de ruptura es el predominante en este proceso. Wu *et al.* (1997) registró las siguientes reacciones para el caso particular del *n*-hexadecano y que pueden ser tomadas en general para cualquier *n*-parafina:



El complejo contenido del material irradiado desencadena un gran número de reacciones aleatorias donde además de los enlaces C-C y C-H se ven involucrados enlaces del tipo C-S, C-O, entre otros. Para la ruptura de estos enlaces químicos se deben superar sus energías de enlace correspondientes (tabla 1.1). La energía de enlace de las uniones C-H y C-C es mayor en los hidrocarburos aromáticos que en los alifáticos. Este fenómeno es atribuido a la resonancia que presenta el anillo aromático (ABDUL-HALIM, 1985).

Tabla 1.1 Energías de disociación de los enlaces químicos simples del carbono (GRAY, 1994)

Enlace químico	Energía (kcal/mol)
C-C Alifáticos	85
C-C Aromáticos	124.2
C-H (n-alcanos)	98
C-H (aromáticos)	110.5
C-S	77
C-N (aminas)	84
C-O (grupos metoxilo)	82

En el craqueamiento inducido se evita la pérdida de energía haciendo que toda ésta sea empleada en la generación de radicales activos (etapa de mayor consumo energético), obteniendo así un pequeño valor de energía de activación comparado con la técnica normal que requiere de altos niveles de calentamiento debido a que sólo una pequeña porción de la energía utilizada contribuye a la formación de radicales. Lo anterior puede ser explicado con una

ecuación de tipo Arrhenius, donde se establece que la probabilidad que tiene una molécula de consumir energía es proporcional al término $\exp(-E_a/kT)$ (ZAYKIN, 2003). En conclusión, un menor valor en el consumo total de energía de los dos procesos puede ser obtenido mediante craqueamiento inducido gracias a la primera etapa del proceso donde la acción directa sobre las moléculas evita el desperdicio de energía. Las etapas posteriores son iguales para ambas tecnologías, pero el mecanismo de reacción es característico de cada una (TOPCHIEV, 1962).

1.1.2.1 Tecnología láser de CO₂

Los sistemas láser están constituidos por un medio activo, en el cual se encuentran los electrones que dan origen al rayo de luz; una fuente externa que suministra energía para la generación de estados excitados y para la emisión estimulada; y un resonador, cuya función es enviar de vuelta los fotones producidos en el sistema para favorecer la emisión estimulada en cadena. El CO₂ es uno de los gases útiles para producción de luz láser al igual que el Argón y las combinaciones entre Helio y Neón o Helio y Cadmio. La fuente externa puede ser una descarga eléctrica en el medio, otro laser, etc. Después de transcurrido el tiempo necesario para obtener un rayo con densidad apreciable, una abertura en uno de los espejos de la cavidad óptica o resonador permitirá que fracciones de luz dejen el sistema (BAGNATO, 2001).

En el estudio de reacciones químicas inducidas por radiación se considera que al controlar la energía interna de una molécula se controla su reactividad. El uso del láser de CO₂ como fuente para inducir dichas reacciones permite la excitación selectiva de algunos estados electrónicos o vibracionales escogidos, la ionización del átomo correcto y la ruptura de los enlaces químicos deseados sin la necesidad de estimulación térmica (KARLOV, 1974). Puede considerarse entonces que la radiación infrarroja actúa como un catalizador selectivo una vez que la frecuencia de la radiación incidente coincida con la frecuencia vibracional de las moléculas. Fuentes diferentes al laser no exhiben en el infrarrojo una densidad suficiente para excitar las vibraciones moleculares selectivamente.

1.2 Técnicas analíticas para la caracterización de residuos de petróleo.

1.2.1 Análisis térmico por DSC

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura durante una variación controlada de ésta (MACKENZIE, 1979). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de estas técnicas y se basa en la medición del flujo de calor diferencial requerido para mantener la muestra y un material de referencia a la misma temperatura. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento. En el anexo A se encuentra disponible la base conceptual sobre el funcionamiento del equipo para análisis DSC.

1.2.1.1 Capacidad calorífica específica

Está definida como la energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia. Si un cuerpo de masa m (g) intercambia cierta cantidad de energía térmica Q (J) y se produce un incremento de temperatura ΔT ($^{\circ}\text{C}$), la relación entre ambas magnitudes viene dada por la ecuación 1, así:

$$Q = m \times c \times \Delta T \quad (1)$$

La constante c se denomina calor específico y es dependiente del tipo de sustancia. Mediante análisis DSC la capacidad calorífica de un material se puede determinar por comparación de la muestra con un patrón (Ecuación 2) (RODRIGUEZ, 2008):

$$C_p = \left(\frac{y}{y'}\right) \times \left(\frac{m'}{m}\right) \times C'_p \quad (2)$$

Donde:

C_p : Capacidad calorífica de la muestra [J/ (g $^{\circ}\text{C}$)].

C'_p : Capacidad calorífica del patrón [J/ (g $^{\circ}\text{C}$)].

y : Diferencia entre el flujo de calor registrado de la muestra y una cápsula vacía a la misma temperatura [J/s].

y' : Diferencia entre el flujo de calor registrado de la referencia y una cápsula vacía a la misma temperatura [J/s].

m' : Masa del patrón [g].

m : Masa de la muestra [g].

1.2.1.2 Entalpía

La entalpía es una propiedad termodinámica cuya variación expresa la cantidad de energía intercambiada entre un sistema y su entorno a presión constante. El cálculo de su valor permite determinar la cantidad de energía que necesita una unidad de materia para ser calentada o enfriada desde una temperatura a otra, así como la cantidad de calor absorbido o liberado en una reacción química o cambio de fase. Su valor puede ser obtenido por calorimetría diferencial de barrido mediante la integración directa de la curva obtenida en un termograma que representa el calor específico en función de la temperatura (RODRIGUEZ, 2008).

1.2.1.3 Grado de cristalinidad

La cristalización es un proceso exotérmico en el cual una sustancia a determinada temperatura adopta un ordenamiento cristalino. El porcentaje o grado de cristalización alcanzado es calculado mediante DSC por la relación existente entre el valor obtenido por la integración del área de la curva del pico de la transición de fusión y el calor regular de la muestra reportado en la literatura (Ecuación 3). Para los residuos estudiados en este trabajo la fracción cristalizada dentro de la matriz de hidrocarburos corresponde a la fracción de n-parafinas (%*wax*) (LETTOFE, 1995).

$$\% \text{ Cristalizado} = \left(\frac{\text{Área}}{\Delta H_{Lit}} \right) \times 100 \quad (3)$$

1.2.2 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG/EM)

El esquema del dispositivo completo cromatógrafo de gases - espectrómetro de masas comprende desde la inyección de la muestra líquida en el cromatógrafo

hasta la clasificación y representación de los compuestos individuales en el analizador de datos a la salida del espectrómetro (ANEXO B).

En la cromatografía gaseosa un gas inerte transporta la muestra a través de una columna con una fase estacionaria sólida o líquida sujeta a ella y que permite la separación de los componentes presentes en la muestra. El principio en que se basa es el tiempo de retención característico que presenta cada sustancia al ser redistribuida entre ambas fases. Dicho tiempo depende de la afinidad con la fase estacionaria y de la temperatura de operación del horno (KENNDLER, 2004).

La espectrometría de masas mide la relación masa/carga (m/z) de los iones producidos por la muestra mediante impacto electrónico u otro método de ionización (SKOOG, 2006). Es una técnica analítica de detección universal que opera a alto vacío y proporciona información estructural e isotópica con sensibilidad de partes por billón y hasta partes por trillón. El cromatograma resultante es la representación gráfica del registro de la corriente iónica en determinado tiempo de retención. Este registro se puede realizar en modo TIC (*total ion current*) o en modo SIR (*selected ion recorder*).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo fue realizada en base al esquema mostrado en la figura 2.1.

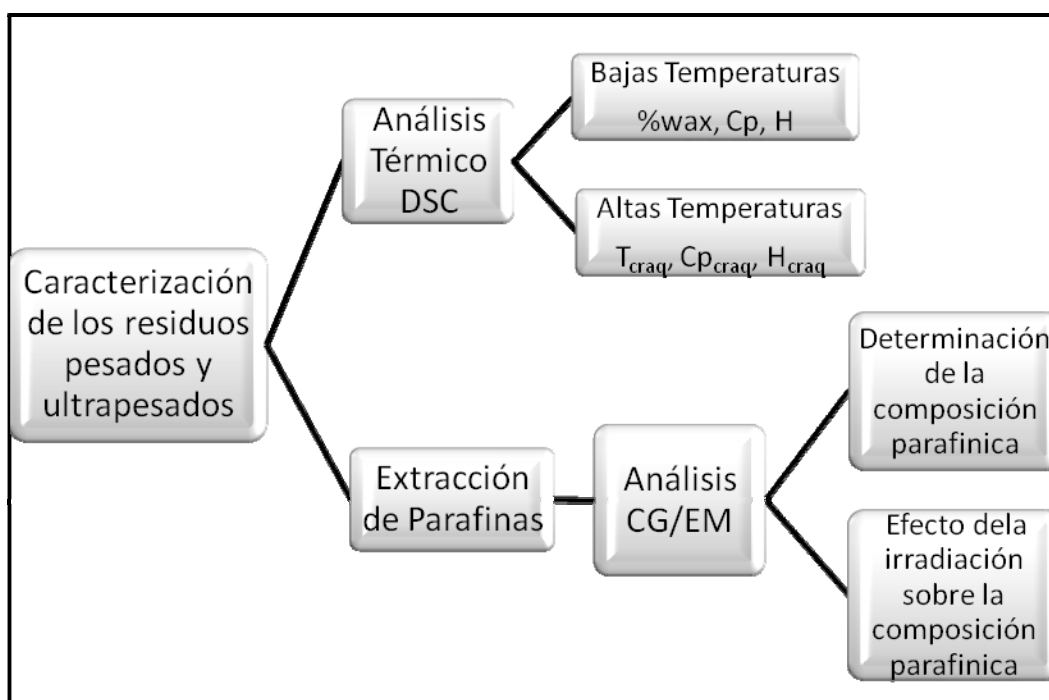


Figura 2.1 Etapas del desarrollo experimental.

Como se puede observar en el esquema anterior, el procedimiento experimental fue desarrollado en dos partes, la primera comprendió el análisis térmico por DSC de los residuos de la destilación molecular y la segunda la caracterización por CG/EM de dichos residuos antes y después de ser irradiados por el laser de CO₂.

Los residuos analizados son un corte pesado de petróleo Eta (400°C+) obtenido por destilación atmosférica convencional (según Norma ASTM-D2892) y cinco de sus residuos a diferentes temperaturas después de ser procesado por destilación molecular en el trabajo “*Caracterización de las Corrientes del Proceso de Destilación Molecular Aplicado a Fracciones Pesadas de Petróleo y Desarrollo de Correlaciones de la Curva PEV*” previamente realizado en el laboratorio LPDS/FEQ/UNICAMP a una razón de 585 ml/h y 0.001 mm Hg de presión (SAVIOLLI, 2008). De este

trabajo también fueron tomadas las propiedades de los residuos presentadas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Valores de temperatura atmosféricas equivalente (TAE), peso molecular y grados API de los residuos caracterizados.

Resíduo	TAE (°C)	Peso molecular a 60°C (<i>g/mol</i>)	Grados API
C	400	541	12.5
R1	414	549	12.3
R2	440	596	12.2
R3	500	613	11
R4	653	634	7.4
R5	707	661	5.6

2.1 Análisis térmico por calorimetría diferencial (DSC) de los residuos pesados y ultra pesados obtenidos de la destilación molecular.

La determinación de la capacidad calorífica (C_p), entalpia (H), temperatura de craqueamiento (T_{craq}) y el contenido de n-parafinas fue llevada a cabo por medio de un DSC (*Diferencial Scanning Calorimetry*) marca METTLER 823e disponible en el laboratorio LOPCA/DPQ/FEQ de la UNICAMP (Figura 2.2).



Figura 2.2 Calorímetro diferencial de barrido (DSC) instalado en el LOPCA/FEQ/UNICAMP.

La calibración de este equipo fue realizada mediante un método normal de evaluación automática de resultados (*indium check*), basado en mediciones de temperatura y calor de fusión del elemento químico Indio (In). El rango de temperatura para la calibración fue de 120-180°C, con una tasa de calentamiento de 10°C/min utilizando 6.3mg de Indio.

2.1.1 Preparación de la muestra

Fue pesada cierta cantidad de muestra (Tabla 2.2) y colocada en una cápsula de aluminio de 40 μL previamente tarada en una balanza electrónica, después fue tapada por medio de una prensa y ubicada finalmente en el horno del DSC.

2.1.2 Análisis térmico a bajas temperaturas: C_p , H y % n-parafinas

Se desarrolló bajo dos secuencias, la primera fue una condición isotérmica a -20°C por 10 minutos, utilizando un flujo de 10 ml/min de nitrógeno como gas de purga. La segunda secuencia consistió en una condición dinámica de temperatura de -20 a 80°C , con una tasa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y el mismo flujo de gas descrito anteriormente. La fracción de n-parafinas fue calculada dividiendo la medida de calor de fusión obtenido por una entalpia de cristalización ficticia $\Delta H(T)$ de $200\text{J}/\text{g}$ (Norma de la METTLER USER, 2000).

2.1.3 Análisis térmico a altas temperaturas: $C_{p\text{craq}}$, H_{craq} y T_{craq}

Esta vez la primera secuencia consistió en un análisis calorimétrico diferencial bajo operación isotérmica a 300°C durante 10 minutos y la segunda secuencia se programó para un análisis calorimétrico diferencial de 300 a 600°C con una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Norma ASTM E1269-01).

Tabla 2.2 Pesos de los residuos empleados en los análisis por DSC

Muestra	Peso (mg)	
	Análisis térmico a bajas Temperaturas -20°C a 80°	Análisis térmico a altas Temperaturas 300 a 600°C
C ($400^\circ\text{C}+$)	2.41	7.27
R1 ($414^\circ\text{C}+$)	2.65	6.63
R2 ($440^\circ\text{C}+$)	3.04	6.98
R3 ($500^\circ\text{C}+$)	4.23	6.62
R4 ($653^\circ\text{C}+$)	5.70	6.72
R5 ($707^\circ\text{C}+$)	5.73	6.10

2.2 Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) de los residuos pesados y ultra pesados de petróleo ETA

En esta parte del proyecto fueron analizados por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CG/EM) los residuos pesados y ultra pesados del petróleo brasilero *ETA*, siendo previamente realizada una

separación con columna cromatográfica abierta para la extracción de las fracciones de n-parafinas en cada muestra.

2.2.1 Materia prima

Fueron analizados por este método los residuos pesados y ultra pesados mencionados anteriormente al igual que los productos obtenidos de la irradiación con el laser de CO₂ de los residuos ultra pesados R4, R5 y R6. Estos productos fueron obtenidos bajo condiciones de radiación utilizando una potencia de 25W con una velocidad de barradura de 1595 mm/s (CELIS, 2008).

2.2.2 Pre-separación en columna cromatográfica abierta para la extracción de las fracciones parafínicas

Los residuos sin craquear y los productos obtenidos después de la radiación con el laser se llevaron a un sistema de extracción en una columna cromatográfica abierta de borosilicato de 30 cm de altura con sílica gel activada como empaque. Esta etapa permitió una pre separación de los componentes parafínicos facilitando la obtención de mejores resultados en el posterior estudio cromatográfico. La metodología usada y presentada a continuación se tomó del trabajo realizado por Lucia Cunha (1992) para el estudio de ácidos nafténicos de pozos de petróleo de la bahía de campos.

2.2.2.1 Preparación de la muestra

En una balanza analítica fueron pesados aproximadamente 100mg de cada residuo y posteriormente solubilizados en 10 ml de ciclohexano (Figura 2.3).



Figura 2.3. Residuo extrapesado de petróleo obtenido por destilación molecular disuelto en 10 ml de ciclohexano.

2.2.2.2 Activación de la sílica y preparación del cobre coloidal

Sílica gel 100 63-200 μm de la *EMD Chemicals Inc* fue utilizada para este procedimiento experimental, con una activación hecha en una mufla a una

temperatura de 500°C durante 12 horas. Además de la sílica gel, en el proceso fue usado otro medio poroso constituido por una solución de cobre coloidal obtenida a partir de la mezcla de dos soluciones. La primera consistió en una solución de 45g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) en 500ml de agua y la segunda conformada por 15g de zinc en polvo disueltos en 25ml de agua. Esta última fue agregada lentamente a la solución de cobre hasta obtener un precipitado castaño. El precipitado fue lavado con agua y almacenado en un frasco de vidrio con una cantidad de agua aproximada de tres veces su volumen. La solución se conservó en refrigeración.

2.2.2.3 Preparación de la columna

En la base de la columna fueron colocados aproximadamente 5 mm de algodón extraído con cloroformo y se agregó solución de cobre coloidal hasta cubrir aproximadamente 1 cm de altura. Luego la columna fue lavada un par de veces con acetona y por última vez con pentano para retirar el agua presente. Se rellenó la columna con n-pentano y se adicionó lentamente la sílica gel activada. Para los 0.10g de muestra fueron usados 17g de sílica. Durante el empaquetamiento de la columna se evitó la formación de caminos preferenciales (Figura 2.4). Para cada una de las muestras la sílica gel fue removida y descartada, por lo tanto, una nueva columna fue preparada.

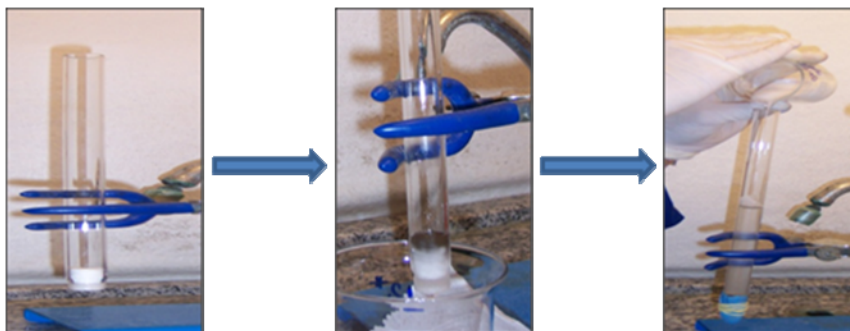


Figura 2.4. Esquema de preparación de la columna abierta.

2.2.2.4 Separación de las fracciones parafínicas

La muestra diluida fue colocada en la parte superior de la columna previamente empaquetada; posteriormente fueron adicionados lentamente 30 ml de n-pentano puro para la extracción de la fracción parafínica. La extracción de las

fracciones parafínicas fue comprobada al observar la salida de líquido incoloro (Figura 2.5).

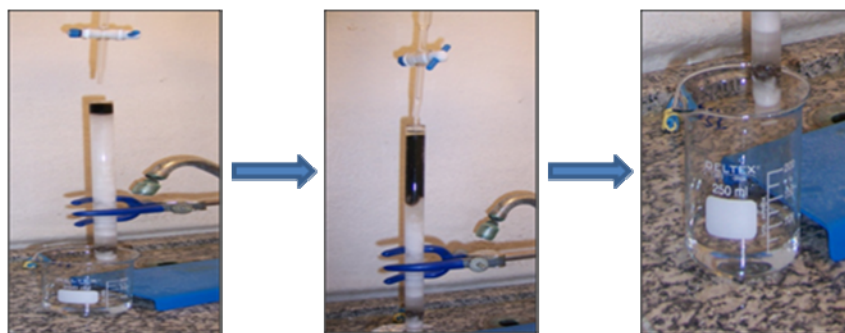


Figura 2.5. Esquema de separación de la fracción parafínica en columna abierta.

2.2.3 Caracterización de los residuos por cromatografía gaseosa acoplada con espectrometría de masas (CG/EM)

Las fracciones de n-parafinas extraídas por columna abierta fueron concentradas mediante evaporación libre. Luego fueron analizadas en un sistema cromatográfico modelo *Star 3600 CX* acoplado a un espectrómetro *Saturn® 2000* perteneciente al laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración (LRAC) en la FEQ/UNICAMP (Figura 2.6).



Figura 2.6 Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

Las etapas consideradas en este proceso están representadas por el suministro de gas portador, el sistema de inyección, el tipo de columna, temperatura empleada, la razón del detector y el sistema de procesamiento de datos.

El gas utilizado fue Helio a una presión de 8 *psi*. Fue seleccionado debido a que no presenta afinidad alguna con la muestra, es de fácil accesibilidad y tiene bajo costo. La inyección de la muestra se realizó con operación de sistema *split*

mediante una jeringa con una cantidad de muestra de 5 μL para cada corrida. La temperatura en la cámara de vaporización fue de 250°C para garantizar así la volatilización completa de la muestra en estado líquido. El cromatógrafo realizó las separaciones en una columna capilar *CP-WAX*, modelo *58/FFAP* marca *VARIAN* de 50m de longitud, 0.32mm de diámetro interno y 0.2 μm de diámetro de fase (ácido nitrotereftalico), con una operación programada de temperatura comenzada en 40°C con tiempo de estabilización térmica de 2 min y finalizada a 220°C con una tasa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El tipo de espectrómetro de masas fue *ion trapp* y se utilizó una razón mínima de 20m/z y máxima de 650 m/z para 120 minutos operando bajo el método TIC. El software utilizado para la interpretación de los picos y los respectivos análisis fue el *Workstation Varian 5.0*, que opera en *Microsoft Windows®Xp*. Con este software se obtuvieron los cromatogramas y por medio de su amplia base de datos de espectros de compuestos puros se realizó la comparación e identificación de las diferentes sustancias. También se calculó con éste el área de cada pico permitiendo el análisis cuantitativo de los componentes presentes.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Análisis térmico mediante DSC a bajas temperaturas

El análisis térmico a bajas temperaturas mediante la transición de cristalización en el cálculo del porcentaje de n-parafinas reportó que residuos de mayor peso molecular son favorecidos con mayor porcentaje de compuestos parafínicos (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Porcentaje de parafinas presentes en los residuos pesados y ultrapesados de la destilación molecular

Residuo	(%wax)
C	22,1
R1	33,5
R2	36,4
R3	38,2
R4	37,3
R5	37,7

La muestra R3 presentó alto contenido parafínico comparada con los dos residuos más pesados, indicando mayor presencia en estos residuos de otros compuestos como grupos aromáticos y a.

Las cantidades de n-parafinas determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) son mayores que las obtenidas por otras técnicas, debido a que por DSC se calcula la cantidad total de la fracción cristalizada dentro de la matriz de hidrocarburos, la cual incluye n-alcanos, iso-alcanos, ciclo-alcanos, etc. (LETTOFE, 1994).

El análisis térmico a bajas temperaturas permitió obtener altos valores de entalpía (H) y capacidad calorífica específica (C_p) para los residuos con menor peso molecular. Una distribución entre los tres residuos más pesados y los tres más livianos es apreciada, sin embargo, por una diferencia mínima el residuo R2 presenta mayores valores, lo cual es atribuido a la diferencia marcada entre su composición y la de los otros residuos (Figura 3.1).

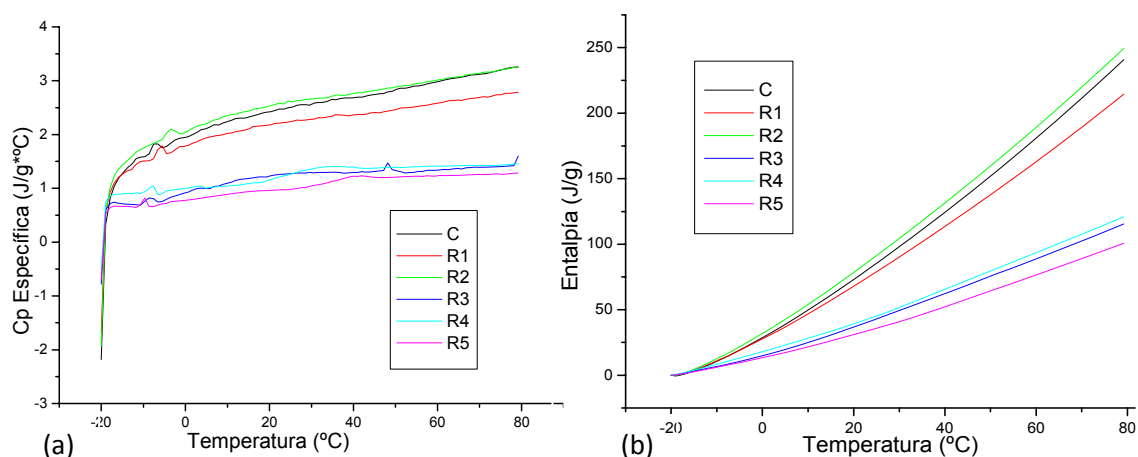


Figura 3.1. Termogramas DSC de Cp específica (a) y Entalpia (b) para el comportamiento térmico a bajas temperatura.

3.2 Análisis termico en las temperaturas de craqueamiento

Los valores en las condiciones de craqueamiento de capacidad calorífica ($C_{p_{craq}}$), entalpia (H_{craq}) y temperatura de craqueamiento (T_{craq}) están descritos en la tabla 3.2, reportando que temperaturas de craqueamiento mayores son características para los residuos más pesados.

Tabla 3.2 Valores de Cp específico y entalpias a temperatura de craqueamiento

Resíduo	T_{craq} (°C)	H_{craq} (J/g)	$C_{p_{craq}}$ (J/g*K)
C (400°C+)	480	816.3	5.066
R1 (414°C+)	483	933.1	8.304
R2 (440°C+)	480	758.5	4.616
R3 (500°C+)	493	945.3	6.939
R4 (633°C+)	498	926.9	12.529
R5 (707°C+)	523	1375.9	24.233

El residuo R2 no presenta una tendencia de aumento como los otros, posiblemente debido a un menor contenido de compuestos aromáticos, cuyos enlaces necesitan de mayor energía para romperse; resultado coherente con los obtenidos a bajas temperaturas, donde reporta valores mayores entre los residuos menos pesados.

La Figura 3.2 muestra un termograma DSC característico a elevadas temperaturas. En este un pico endotérmico es observado mostrando en su

punto intermedio la temperatura de craqueamiento (T_{craq}). Los termogramas DSC para los residuos R1-R5 están disponibles en el anexo C.

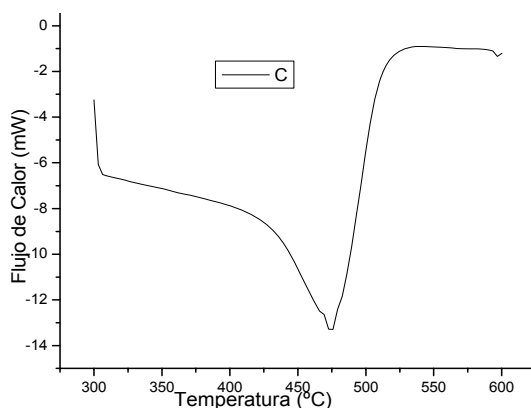


Figura 3.2 Termograma DSC para determinación de la temperatura de craqueamiento del residuo C.

En el análisis a elevadas temperaturas, la curva de entalpia explica el comportamiento de las reacciones existentes donde el residuo más pesado (R5) tiene un comportamiento diferente al inicial, incrementando los valores de entalpia en un rango de temperaturas de 450-550°C. Este cambio es generado en parte por la energía liberada en el rompimiento de los grupos aromáticos; los cuales fueron identificados por trabajos anteriores y cuya fracción presenta una relación proporcional al peso molecular de los residuos ultra pesados (SAVIOLLI, 2008). Por otra parte, este comportamiento también es generado por las reacciones de craqueamiento de las cadenas mayores de hidrocarburos parafínicos (Figura 3.3 a y b).

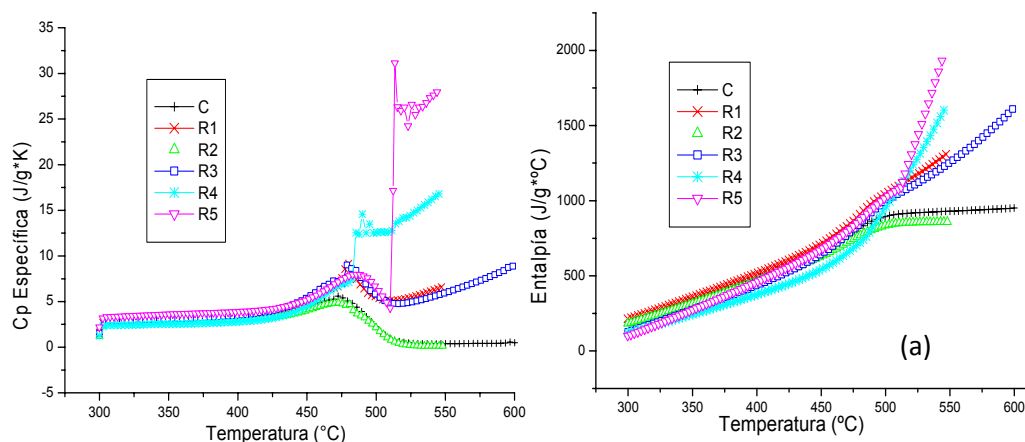
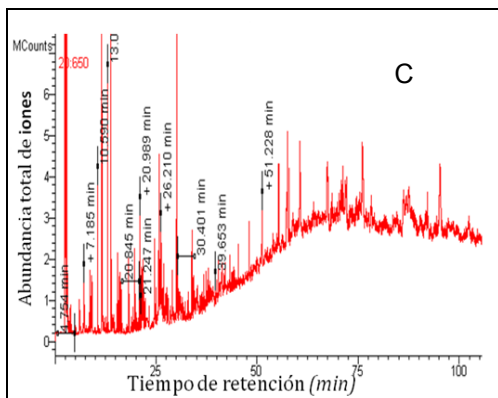


Figura 3.3 Termogramas DSC de Cp específica (a) y Entalpia (b) para el comportamiento térmico a elevadas temperaturas.

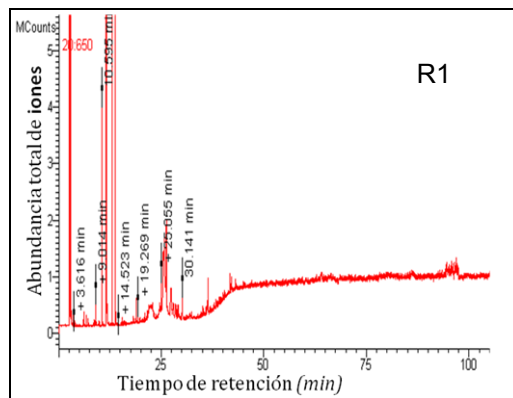
A partir de los 450°C las reacciones de craqueamiento producen una clara modificación en el comportamiento de la capacidad calorífica específica de los 6 residuos. Los residuos C y R2 pasan a tener menores valores luego del craqueamiento, mientras que R1 y R3 presentan mayores valores que antes de los 450°C mostrando además una tendencia de aumento. Los residuos ultrapesados R4 y R5 muestran un salto sobresaliente a determinadas temperaturas.

3.3 Caracterización cromatográfica por CG/EM de los residuos de la destilación molecular obtenidos a diferentes TAE.

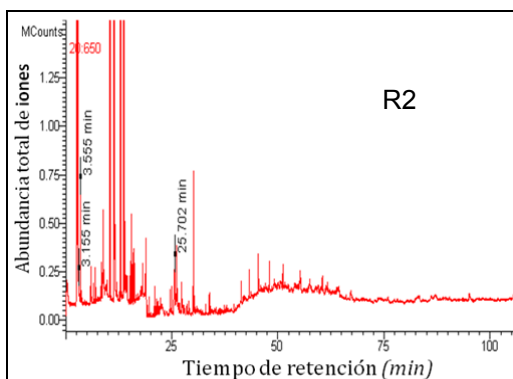
Un análisis cualitativo de los cromatogramas obtenidos basado en tiempos de retención indica una amplia diferencia en la composición parafínica de los residuos de la destilación molecular (Figuras 3.4. a, b, c, d, e y f).



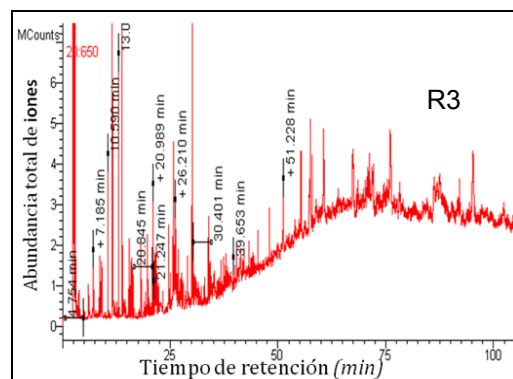
(a)



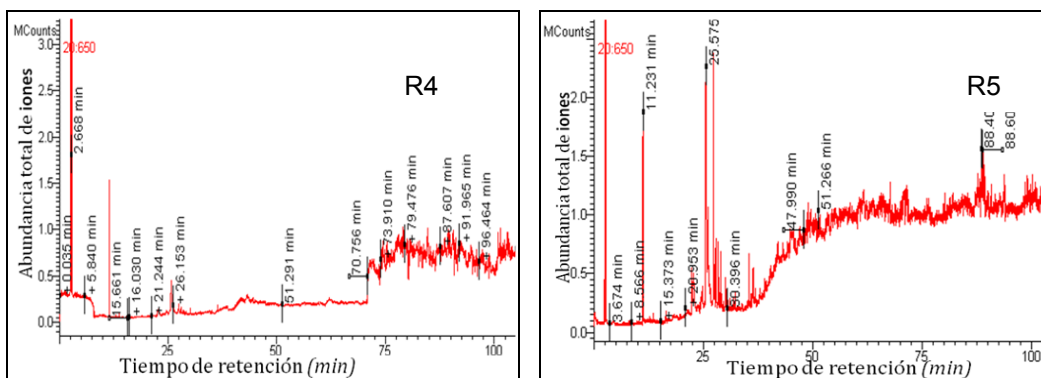
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Figuras 3.4 a, b, c, d, e y f Cromatogramas de los residuos pesados y ultrapesados

Puede observarse como las fracciones obtenidas a menores valores de TAE presentan mayor cantidad de picos antes de los 25 minutos, rango correspondiente a parafinas menores de 19 carbonos y líquidas en su estado natural. Entre todas las muestras, el residuo R3 presenta una distribución equitativa durante el tiempo de análisis, lo cual señala la presencia de hidrocarburos saturados lineales desde los 5 hasta los 36 carbonos. Los residuos R4 y R5 muestran muy poca actividad de parafinas de la franja detectable por el CG/EM debido a su alto peso molecular y al contenido de otras sustancias previamente desechadas en la extracción.

La complejidad de la composición de los residuos pesados y ultrapesados del petróleo es responsable por la irregularidad de la línea base en los cromatogramas y por la poca selectividad presentada, sin embargo la sensibilidad del espectrometro de masa y su amplia librería de espectros permitió la correcta identificación de las sustancias. Igualmente el tiempo de operación empleado por el equipo mostró ser más que suficiente para los análisis realizados, generando un perfil de calentamiento favorable para obtener intervalos de tiempos de retención razonables para los diferentes componentes.

La normalización de las áreas de los picos más representativos de la muestra reafirmó el análisis cualitativo anterior, mostrando el porcentaje de parafinas con determinado número de carbonos presentes en cada residuo (tabla 3.3) (GLOVER, 1989). La selección de los picos analizados no incluyó obviamente aquellos correspondientes al ciclohexano y al n-pentano (ANEXO D).

Tabla 3.3. Composición (%) del residuo de la destilación atmosférica y de los residuos de la destilación molecular

Muestra #C	C	R1	R2	R3	R4	R5
C5	--	1,27	4,93	1,36	--	--
C6	1,31	--	--	0,67	--	--
C7	4,36	0,83	1,02	--	--	--
C8	0,53	1,40	4,60	3,04	--	--
C9	0,40	--	--	--	--	--
C10	72,46	77,76	60,62	19,48	50,82	21,79
C11	--	0,96	1,72	--	--	--
C12	2,36	0,50	3,91	3,51	--	1,25
C13	--	1,55	0,72	3,87	--	--
C14	1,02	2,06	1,11	1,64	--	--
C15	0,38	3,49	1,15	4,23	29,47	2,93
C16	1,41	--	0,98	1,39	--	--
C17	--	--	--	0,52	--	--
C18	1,65	--	0,86	--	--	--
C19	0,95	--	1,01	1,72	8,34	13,13
C20	1,88	--	3,02	10,24	--	25,98
C21	--	3,50	1,24	--	6,78	14,11
C22	0,26	2,93	4,89	3,59	2,36	12,64
C24	7,36	--	0,98	14,18	2,17	8,18
C25	--	--	--	2,44	--	--
C26	1,69	2,92	2,16	1,06	--	--
C28	1,81	--	2,05	4,16	--	--
C30	--	--	2,00	10,74	--	--
C32	--	--	1,05	5,12	--	--
C36	--	--	--	6,99	--	--

La metodología desarrollada en la extracción en columna permitió la extracción de parafinas, sin embargo, la literatura indica que el uso de n-pentano como solvente también separa algunos grupos aromáticos entre 6 y 10 carbonos. Compuestos de tipo $C_{10}H_{16}$ son apreciados en todos los residuos con picos de gran intensidad desde los 8.8 a los 13.9 minutos de retención aproximadamente (Figuras 3.4 a-f). Un posterior análisis cuantitativo por medio de la integración de sus áreas determinó que la concentración en el residuo C y sus dos residuos R1 y R2 tienen aproximadamente 60 % en C_{10} , mientras que en R3 y R5 representa alrededor del 20% y en R4 aumenta nuevamente hasta un 50. Estos resultados indican que los residuos pesados y ultra pesados del petróleo ETA son altamente aromáticos y por lo tanto presentan una

considerable resistencia a procesos de craqueamiento térmico o craqueamiento inducido.

3.4 Caracterización cromatográfica por CG/EM de los residuos de la destilación molecular sometidos a craqueamiento inducido por laser CO₂.

3.4.1 Residuo R3

Este residuo después de ser sometido a la irradiación del laser de CO₂ presenta una reducción de compuestos en la franja C₁₀ a C₂₄, favoreciendo la formación de compuestos ente C₆ y C₈ entre los cuales sobresalen compuestos aromáticos de formula C₈H₁₀ no encontrados antes de ser irradiados y que corresponden con alta probabilidad al etilbenceno, σ -xileno y ρ -xileno (Figura 3.5).

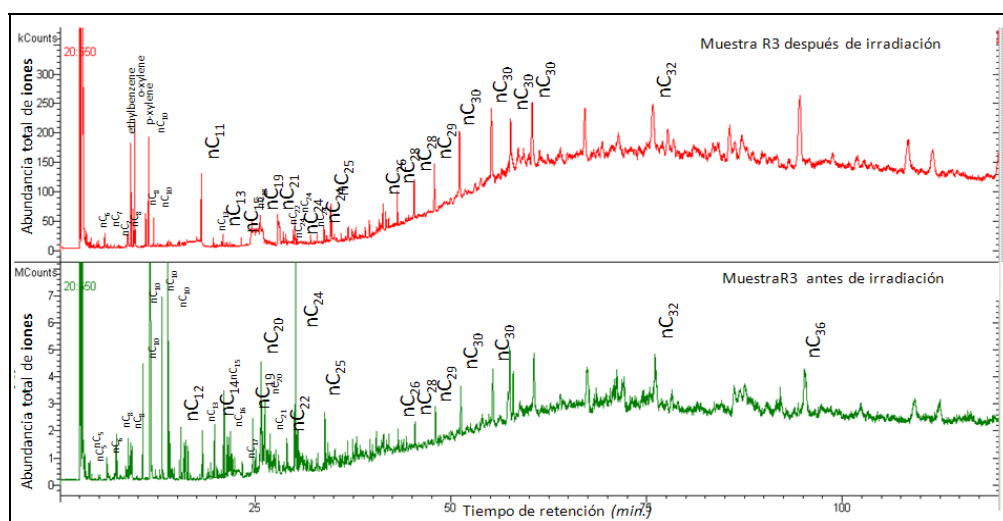


Figura 3.5. Cromatogramas de la muestra R3 (TAE = 500°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser.

Los compuestos que no pasaron a formar hidrocarburos entre los 6 y 8 carbonos pudieron al igual que los compuestos de 5 carbonos reaccionar y salir en forma de gases. Como se puede apreciar en la Figura 3.6 la cantidad de compuestos entre C₂₄ y C₃₆ fue duplicada, indicando la ruptura de aquellas estructuras moleculares muy grandes en compuestos de menor peso molecular detectables por CG/EM. La formación de sustancias de alto peso molecular puede ser lograda mediante la síntesis de otras más pequeñas, sin embargo, el corto tiempo de exposición a la radiación permite descartar esta posibilidad.

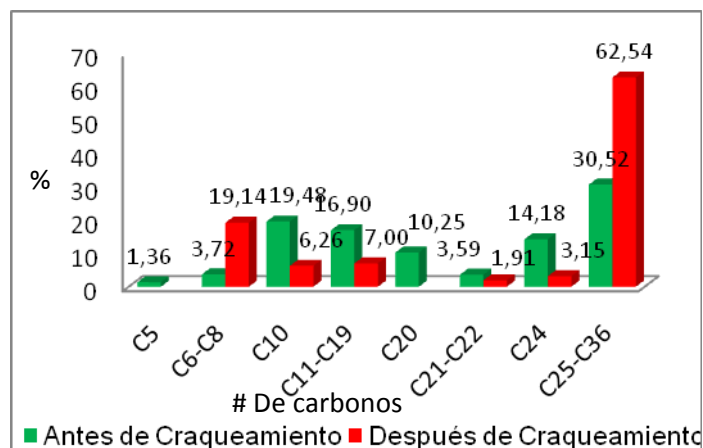


Figura 3.6. Composición de hidrocarburos del residuo R3 antes y después de craqueamiento vía laser CO₂.

3.4.2 Residuo R4

La alta fracción de C₁₀ y C₁₅ característicos de este residuo antes de irradiación desaparecieron casi por completo a causa de ésta (Figura 3.7). Compuestos con 8 carbonos no presentes antes de la radiación alcanzan un 40% de la concentración. Dichos compuestos tienen estructura aromática y pueden representar productos de reacción de los C₁₀ aromáticos disminuidos.

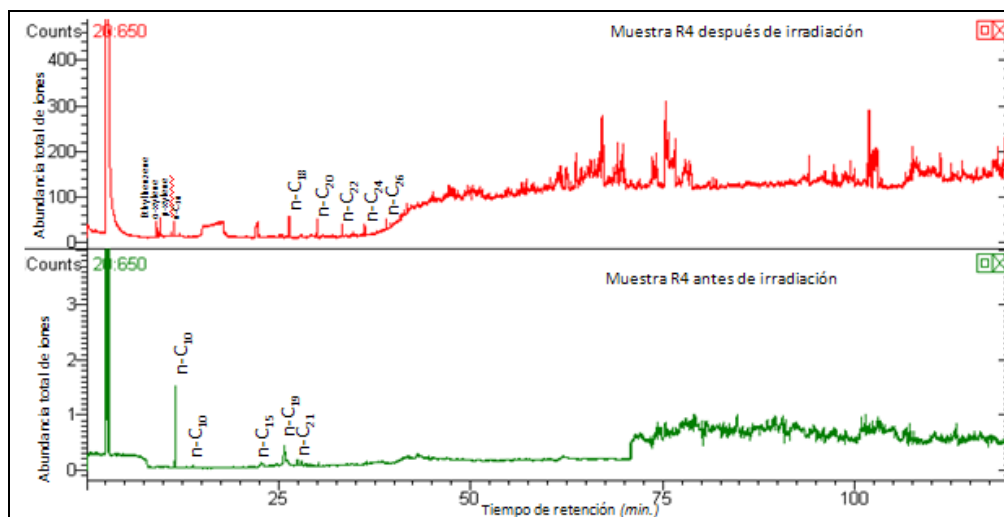


Figura 3.7. Cromatogramas de la muestra R4 (TAE = 653°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser.

En la Figura 3.8 se aprecia cómo la fracción del intervalo entre C₁₆ y C₂₀ aumentó casi 4 veces luego de irradiación. Igualmente se notó un aumento en el porcentaje de C₂₄ y la aparición de C₂₆. El aumento de estas fracciones es un

indicador de la reducción de moléculas más pesadas hacia tamaños detectables por el equipo.

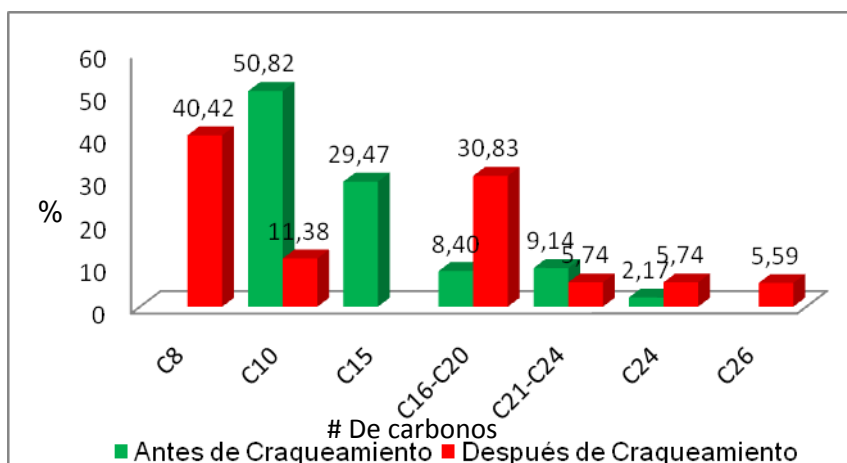


Figura 3.8. Composición de hidrocarburos del residuo R4 antes y después de craqueamiento vía laser CO₂.

3.4.3 Residuo R5

El residuo R5 caracterizado por ser el más pesado presentó antes de la irradiación su mayor concentración distribuida entre compuestos del rango de C₁₅ a C₂₁, al igual que en aromáticos C₁₀H₁₆ también mencionados para los 2 residuos anteriores (Figura 3.9).

Una vez irradiado este residuo los compuestos con C₁₀, C₁₉ y C₂₀ presentes en él desaparecieron completamente y líneas correspondientes a C₈ aparecieron representando casi un 9% de la sustancia. Así mismo fueron detectados alcanos C₆ en una cantidad muy baja (menor del 1%).

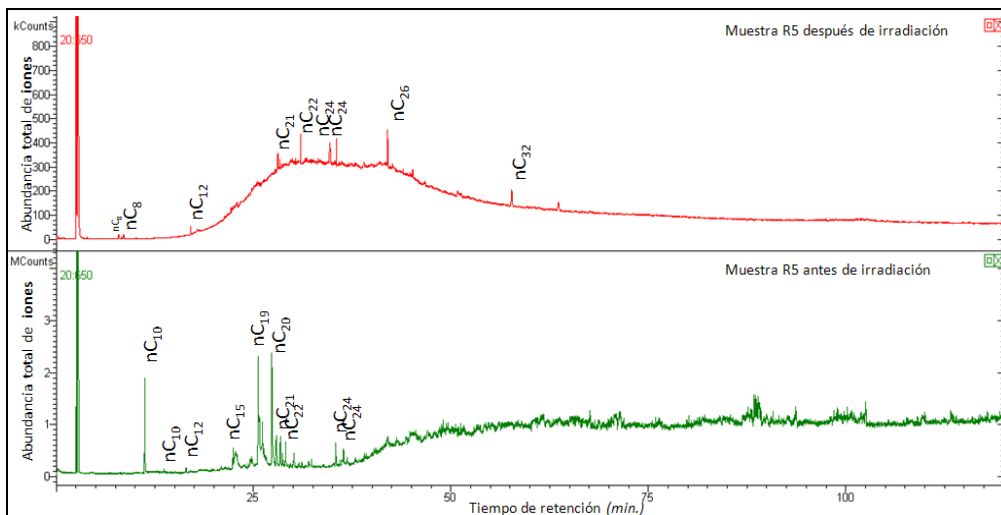


Figura 3.9. Cromatogramas de la muestra R5 (TAE = 707°C) antes y después de ser sometida a irradiación laser.

La figura 3.10 muestra como los mayores porcentajes luego de irradiación por laser se presentaron en tiempos de retención superiores a los 30 minutos, es decir parafinas con 24 o más átomos de carbono en su estructura. La cantidad de C₂₄ aumentó a casi 4 veces su valor, mientras que C₂₆ y C₃₂ no estaban presentes antes de la acción del laser y alcanzaron un 20% y 19% respectivamente después de esta.

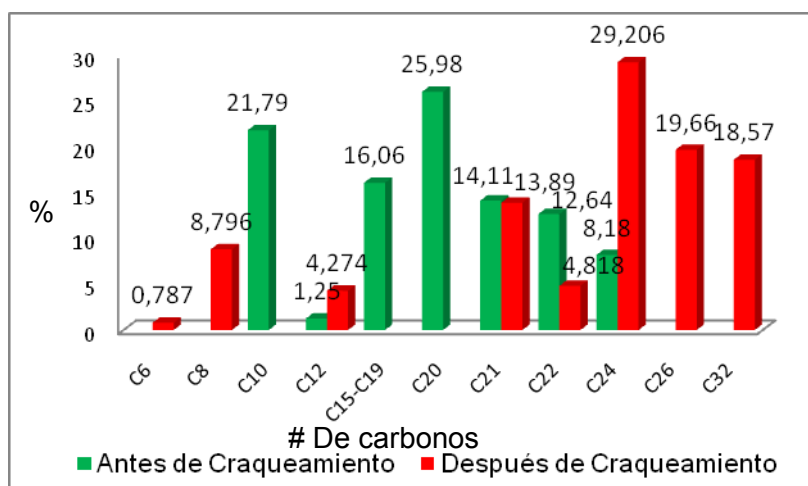


Figura 3.10. Composición de hidrocarburos del residuo R5 antes y después de craqueamiento vía laser CO₂.

4. CONCLUSIONES

El análisis térmico mediante DSC demostró ser una herramienta útil para la determinación de la capacidad calorífica específica, la entalpía y el porcentaje de parafinas del residuo de la destilación atmosférica y sus residuos obtenidos por destilación molecular. Así mismo, el análisis realizado a altas temperaturas permitió conocer la temperatura de craqueamiento de dichos residuos y la influencia de este proceso sobre su calor específico y entalpía. Todos estos datos son de gran ayuda para el análisis y mejoramiento de procesos que involucren dichas propiedades, como son la destilación molecular y el craqueamiento térmico inducido.

A pesar de la compleja composición de los residuos pesados y ultrapesados de la destilación molecular, la utilización del sistema acoplado cromatografía de gases - espectrometría de masas (CG/EM) permitió una buena identificación y cuantificación de sus componentes con estructuras parafínicas de hasta 36 carbonos y aromáticos con hasta 10 carbonos. El uso de dicho sistema determinó la predominancia de compuestos aromáticos de tipo $C_{10}H_{16}$ para las muestras C, R1 y R2, al igual que una repartición equitativa de parafinas en todo el intervalo para la muestra R3, mientras que los residuos ultrapesados R4 y R5 mostraron poco contenido parafínico dentro de la franja detectable por el equipo.

El trabajo realizado confirmó a la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas como una técnica analítica rápida y eficiente para la caracterización de los residuos de la destilación molecular antes y después de la aplicación del laser, una vez que sus análisis dieron a conocer cambios significativos en la composición parafínica y aromática de la franja detectable por el equipo y que reafirman a la técnica de craqueamiento inducido como una nueva alternativa para el tratamiento de las fracciones pesadas y ultrapesadas del petróleo.

5. BIBLIOGRAFÍA

ABDUL-HALIM, A.; MOHAMMED, K. and HANKISH, Karim. Determination of Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Fractions by Infrared Spectroscopy. Petroleum Research Centre. Analyst. Vol. 110. 1985.

ASTM method E1269-01. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. American Society for Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 14. 2001.

BAGNATO, V.S. Os Fundamentos da Luz Laser. Física na Escola. Vol. 2. N.2. 2001.

BATISTELLA, C. B. and MACIEL, M. R. W., Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, Comput. Chem. Eng., vol. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.

CELIS, Oscar. Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra-pesados de petróleo utilizando radiação laser. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2008.

CUNHA, Lucia. Ácidos Naftênicos de Petróleos Do Campo Albacora, Bacia Dos Campos E Síntese De Biomarcadores. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 1992.

GLOVER, Charles J.; BULLIN, Jerry A. Identification of Heavy Residual Oils by GC and GCMS. Journal of Environmental Science and Health A24(1). 1989. págs. 57-75.

GRAY, Murray R. Upgrading petroleum residues and heavy oils. Marcel Dekker Inc., 1994.

GUOZHON, Wu; KATSUMURA, Yosuke. Radiation Effect on the Thermal Cracking of n-hexadecane. 1. Products from radiation- thermal cracking. Ind. Eng. Chem. Res 1997.

KARLOV, N. V. Laser-Induced Chemical Reactions. Appl. Opt. 13. 1974. págs. 301-309.

KENNDLER, Ernst. Gas Chromatography. Institute for Analytical Chemistry. University of Vienna. 2004.

LETTOFE, J.M; CLAUDY, P.; GARCIN, M; VOLLE, J.L. Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry. Fuel. Vol. 74. N°1. 1994. págs. 92-95.

LETTOFE, J.M.; CLAUDY, P.; KOK, M.V. GARCIN, M.; VOLLE, J.L. Crude oils characterization of waxes precipitated on cooling by D.S.C. and thermomicroscopy. Fuel. Vol.74, N°6. 1995. págs. 810-817.

LIKTEROVA, N. M; LUNIN, V.V. Nontraditional Methods for Processing Heavy Petroleum Feedstocks. Chemistry and technology of fuels and oils. Vol. 34, No. 6.1998.

MACKENZIE R.C. Thermochemical Acta, Elsevier Science Publishers. B.V Amsterdam. Vol. 28.1979. pág. 1.

METTLER TOLEDO. Thermal Analysis Systems. Interpreting DSC curves; Part 2: Isothermal measurements. Characterization of petroleum products with DSC. (2000).

RODRIGUEZ, Emilio. Análisis Entálpico Diferencial. Disponible en: <<http://www.usal.es/~Inorganica/zona-alumnos/erf-tecnespec/Analisis%20Entalpico%20Diferencial.pdf>>. Acceso en Agosto 2008.

SAVIOLLI, Melina. Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular Aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV. Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2008.

SKOOG, D. A. Fundamentos de Química analítica. 8ª ed. São Paulo/Brasil. Editora Thompson. 2006. págs. 900-915.

SKOOG Douglas A., HOLLER F. James, NIEMAN Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. 5a ed. Madrid España. 2001. págs. 864-875.

TOPCHIEV, A.V., POLAK, L.S. Hydrocarbon Radiolysis. Academic Science Publishers. USSR, Moscow. 1962.

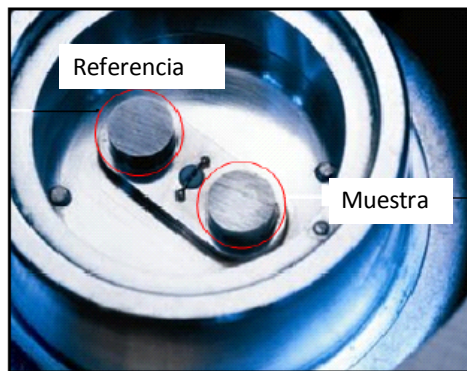
VIRTO, María Rosa. Optimización Mediante Modificaciones Farmacotécnicas De Matrices Poliméricas: Desarrollo de Formulaciones Alternativas. Memoria para optar al grado de doctor. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2005. pág. 39.

ZAYKIN, Yu. A; ZAYKINA, R.F; MIRKIN, G. On energetics of hydrocarbon chemical reactions by ionizing irradiation. Radiation Physics and Chemistry 67. 2003. págs. 305–309.

6. ANEXO A. Descripción del funcionamiento del DSC

En un DSC el calor fluye hacia la muestra y hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de *constantan* (aleación metálica con 60% de cobre y 40% de níquel) calentado eléctricamente. Las cápsulas de aluminio portadoras de la muestra y de la referencia se colocan sobre plataformas elevadas en el disco de *constantan*.

Figura 6.1. Celda de DSC



La diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia se determina mediante el equivalente térmico de la ley de Ohm (VIRTO, 2005):

$$q = \frac{\Delta T}{R}$$

Donde:

q: Flujo de calor para la muestra [W]

ΔT : Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia [°C]

$$R = \frac{L}{K \times A} : \text{Resistencia del disco termoeléctrico} \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{W}} \right]$$

Donde:

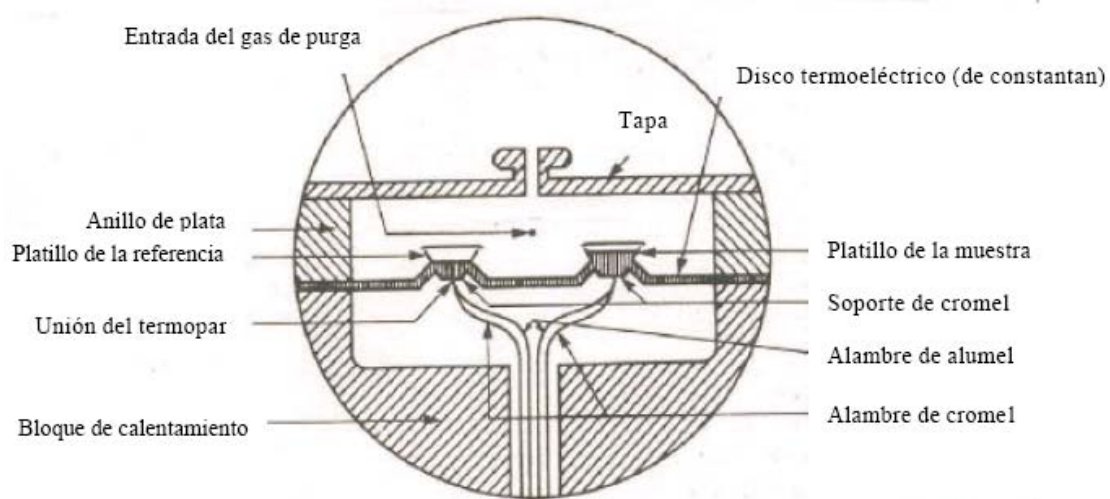
L: Longitud del disco termoeléctrico [m]

K: Conductividad del material termoeléctrico $\left[\frac{\text{W}}{\text{m} \text{ } ^{\circ}\text{C}} \right]$

A: Área transversal al flujo de calor [m^2]

La diferencia entre el flujo de calor para ambas capsulas se controla mediante termopares de superficie de *chromel/constantan* formados por la unión entre la plataforma de *constantan* y los discos de *chromel* sujetos a la parte inferior de la plataforma. La diferencia entre la cantidad de calor que fluye para las dos cápsulas es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar (SKOOG, 2001) La temperatura de la muestra se estima por la unión de *chromel/alumel* colocada debajo de la muestra. (Figura 7.2)

Figura 6. 2. Esquema de una celda de DSC (VIRTO, 2005).



El equipo DSC trabaja con un software asociado que permite construir sistemas de análisis térmicos y además realiza las siguientes funciones

- Proporciona una interfase entre el operador y el instrumento de análisis.
- Permite realizar los experimentos y almacenar los datos experimentales.
- Ejecuta los programas de análisis de datos facilitando el análisis de resultados.

ANEXO B. Descripción del funcionamiento del CG/EM

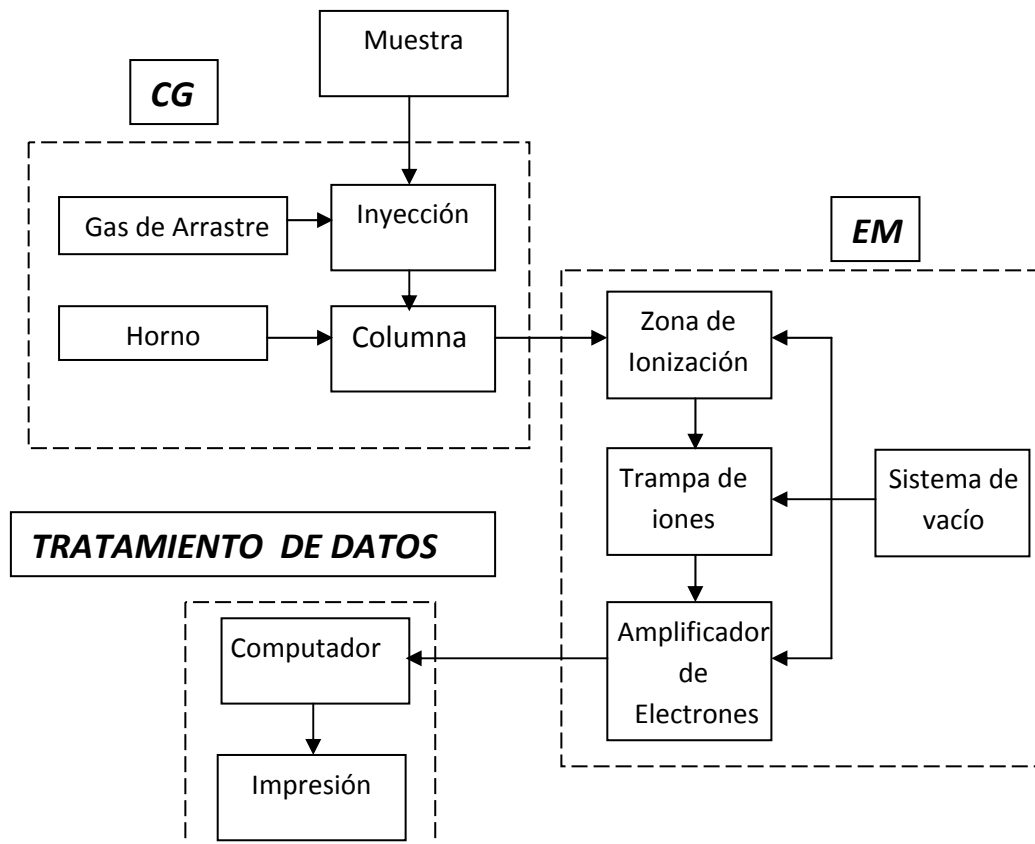


Figura 6. 3. Esquema del acoplamiento CG/EM

Cromatografía de gases

Gas de Arrastre:

Los gases más comunes para esta operación son el H₂, N₂ y He. Debe presentar cualidades como alta pureza, ser inerte, compatible con el detector, económico y ambientalmente amigable.

Inyección de la muestra:

Es considerada la parte más crítica de todo el proceso. Consiste en la introducción de la muestra dentro del sistema de manera reproducible mediante la utilización de una jeringa que penetra una válvula cuya función es evitar la salida del gas transportador mientras esta es ingresada. Normalmente la sustancia analizada se encuentra conformando una solución líquida, por lo cual entra inmediatamente a una cámara de vaporización instantánea con una

temperatura 50°C mayor que el punto de ebullición del compuesto más volátil. Una buena inyección de la muestra es aquella que introduce una cantidad representativa de la muestra, genera un flujo tapón de vapor y que es suficientemente rápida para evitar el espesamiento de las bandas y la mala resolución.

Sistema de inyección Split:

La muestra introducida después de ser convertida y homogenizada en forma de vapor es dividida en cima de la cámara de inyección en varios flujos. La porción principal de la mezcla de la muestra con el gas transportador es retirada del sistema y solamente la porción pequeña es llevada hasta la columna capilar para la separación. Generalmente entre el 0.1 y el 1% de la muestra va a la columna. Este sistema tiene la ventaja de garantizar el no desbordamiento de la columna gracias a la diminuta cantidad de sustancia ingresada. Sin embargo, la división del flujo de vapor puede generar la discriminación de masa de componentes de la muestra especialmente cuando el rango de volatilidades es amplio.

Columna cromatográfica capilar y fase estacionaria:

La columna es el lugar donde ocurre la separación de los componentes, estos son atraídos por la fase estacionaria en tiempos diferentes mientras son transportados por la fase gaseosa. La correcta selección de la columna (diámetro, longitud y fase estacionaria) para una separación depende del fin del análisis y de la muestra que se va a separar.

El compuesto seleccionado para ser la fase líquida es el responsable de la separación selectiva en la cromatografía gaseosa. Su buen funcionamiento está relacionado a la estabilidad térmica, a los tiempos de retención y a la selectividad adecuada para una buena resolución. Debe ser químicamente inerte, poco volátil y estar ligado químicamente al soporte. Los compuestos que más satisfacen estos criterios son los polímeros, particularmente los polisiloxanos, los cuales presentan alta estabilidad térmica gracias a los

enlaces Si-O de la cadena principal. La selectividad del compuesto es modificada según el tipo de sustituyentes adheridos a esta cadena.

Operación del horno de la columna:

La columna cromatográfica se encuentra dentro de un horno cuya función es ajustar el valor de la temperatura de manera cuidadosa y reproducible a lo largo de toda la columna. Este dispositivo está en condición de trabajar isotérmicamente y bajo operación de programación de temperatura. Cuando se usa temperatura constante el tiempo de operación es establecido con anterioridad, se fija la tasa de calentamiento igual a cero y se obtiene un engrosamiento en los últimos picos. La programación de temperatura consiste en el aumento gradual de esta de acuerdo a una tasa establecida. Este método es empleado cuando los componentes tienen una amplia diferencia en sus puntos de ebullición ($>100^{\circ}\text{C}$). Además permite obtener mejor resolución en los picos y reducir los tiempos de análisis.

Espectrometría de masas

Normalmente la muestra es inyectada con una jeringa en una cámara especial para su volatilización a una temperatura conveniente. Cuando el equipo está ligado a un sistema cromatográfico, la introducción de la muestra es exactamente lograda mediante flujo natural del efluente desde la salida de la columna, a través de una interface hasta la región de ionización. Si la fase móvil de la cromatografía es líquida, se necesita de una cámara de vaporización previa a la ionización. Para muestras sólidas o líquidas no volátiles se usa la entrada por sonda, en la cual la muestra es colocada en un soporte e introducida en una cámara intermedia que limita el volumen de aire que puede entrar en la región de ionización, luego la muestra es calentada hasta la obtención de un espectro con intensidad considerable.

Ionización de la muestra:

Diferentes métodos son utilizados para la ionización de la muestra, el más conocido es el impacto electrónico, en el cual mediante el bombardeo de electrones se estimula la emisión de uno de los electrones de las moléculas de

la muestra resultando en la producción de un ion molecular. Así mismo, los iones moleculares con exceso de energía se descomponen en iones fragmento. El tipo y la proporción relativa de estos fragmentos son característicos de las moléculas analizadas y de las condiciones de la ionización.

Trampa de iones:

Los iones positivos son dirigidos, por repulsión electrostática hacia el analizador encargado de separar los iones de acuerdo a sus valores crecientes de m/z .

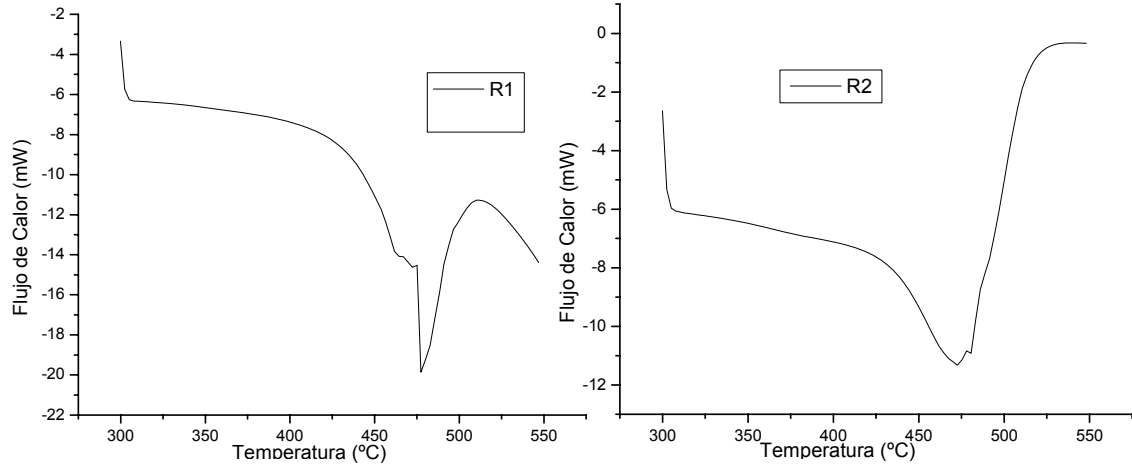
Detector:

Una vez producidos los iones, estos son transportados y reconocidos en una unidad analizadora mediante el uso de campos magnéticos y eléctricos (tipo multiplicador de electrones). Este se encarga de producir una señal eléctrica que es registrada y representada gráficamente por el sistema de datos.

Sistema de tratamiento de datos

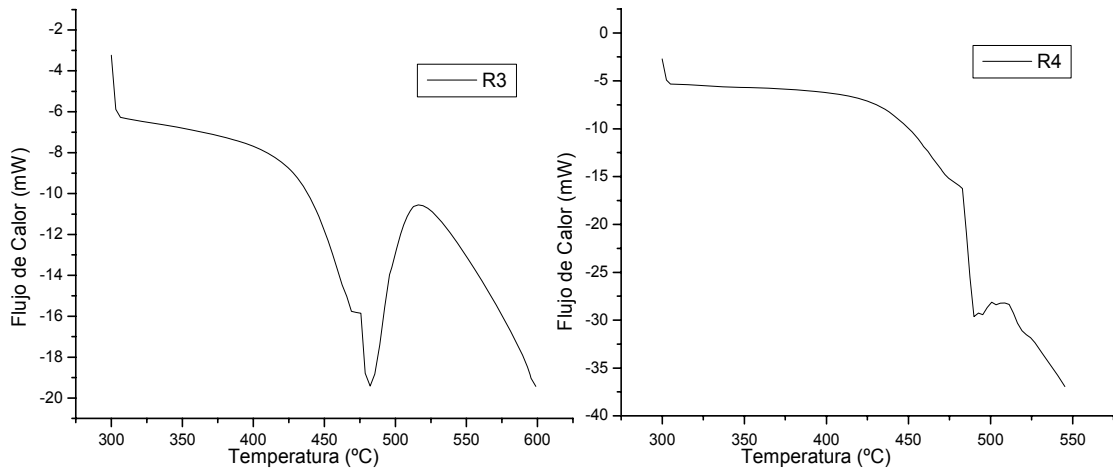
La señal recibida y resultante de la identificación realizada en el espectrómetro luego de la separación cromatográfica es registrada y almacenada en el software correspondiente y mediante el cual es posible realizar reportes detallados, comparación de cromatogramas y estudio de la composición de los componentes en la muestra.

ANEXO C. Figuras 6.4 a,b,c,d y e. Termogramas para la determinación de la temperatura de craqueamiento en los residuos R1, R2, R3, R4 y R5 respectivamente.

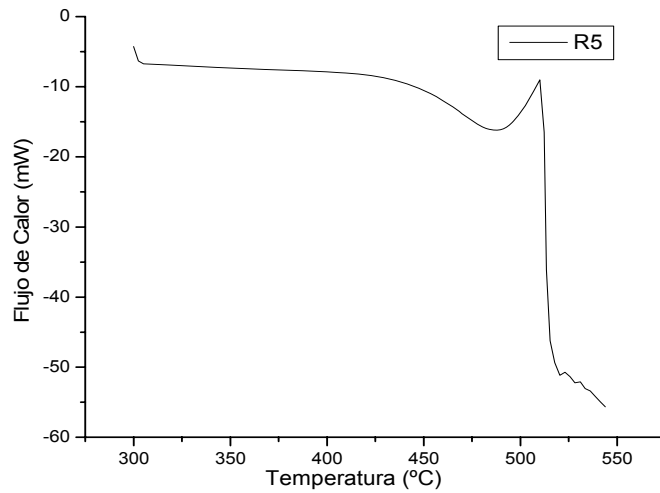


(a)

(b)



(c)



(e)

ANEXO D. Figuras 6.5 a y b. Cromatogramas de los solventes utilizados

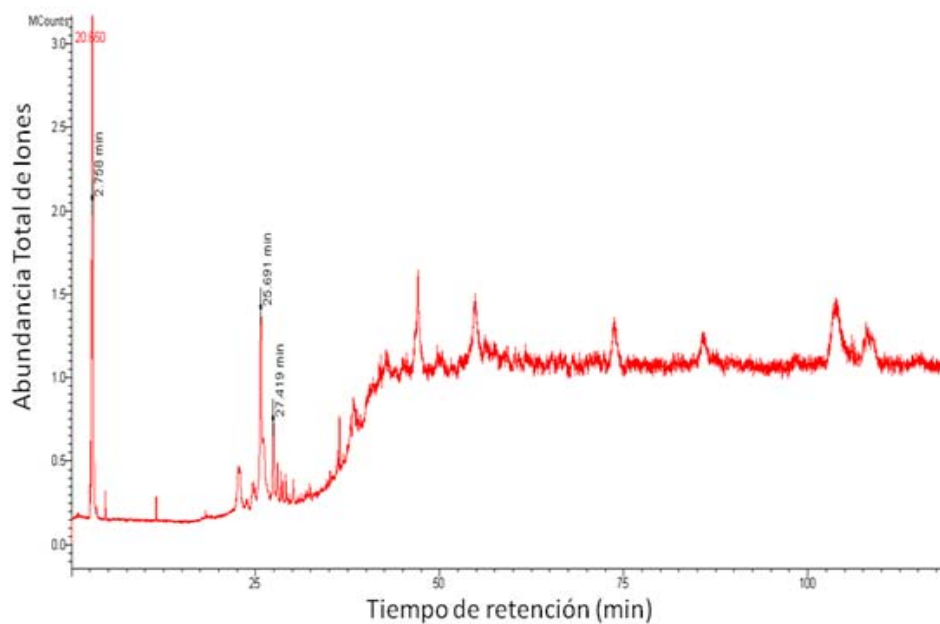


Figura 6.5. (a) Cromatograma Del Ciclohexano.

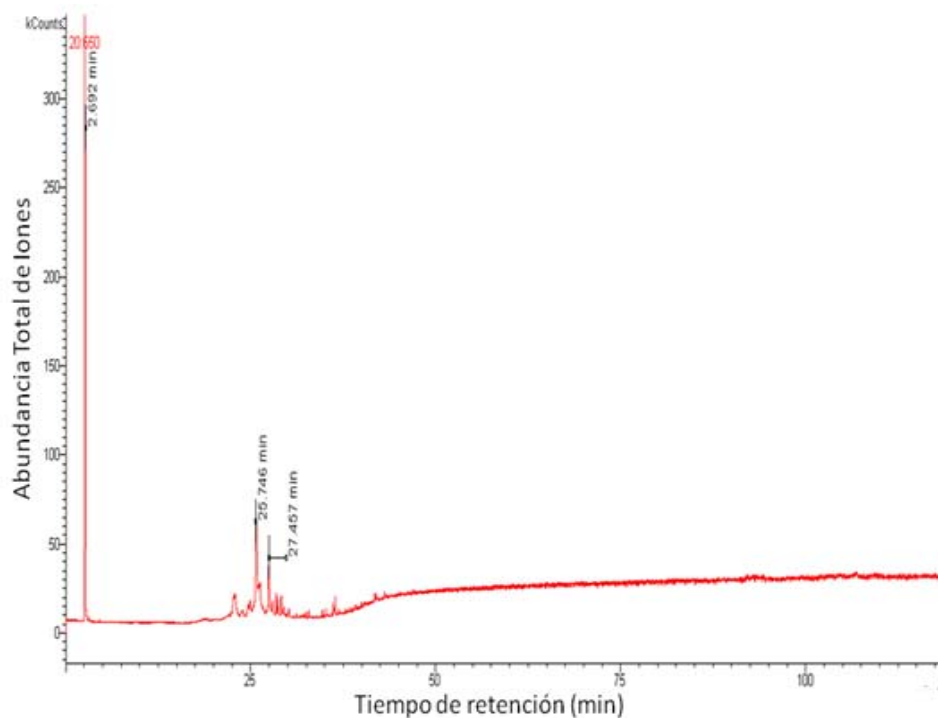


Figura 6.5. (b) Cromatograma Del n-pentano.