

**Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción
supercrítica en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico**

Adan Yovani Leon Bermudez

Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería Química

Director:

Dionisio Laverde Cataño

PhD. En Ingeniería Industrial

Co-director:

Alexander Guzmán Monsalve

PhD. En Ciencias

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctorado en Ingeniería Química

Bucaramanga

2017

Dedicatoria

A Dios rey celestial quien ha sido la fortaleza en todo momento de mi vida. A la memoria de mis padres. A mi madre Ana Belén por su amor y apoyo ilimitado en el verdadero camino de la vida y a mi padre Adan por su amor, sacrificio y comprensión. Gracias madre y padre por el legado que dejaron en mí para luchar y cumplir con los sueños. A mis hermanos y familia por su apoyo permanente.

A mi suegra Edilia Parra, por la confianza y apoyo incondicional, por brindarme tantas oportunidades en los momentos más difíciles, Dios te llene de bendiciones.

Cada momento especial de mi vida, como este logro lo quiero dedicar a mi esposa Liset por llenarme de amor, motivación y esperanza. A mis hijos Natalie y Dylan por ser ese motor y dejarme ver lo hermosa y maravillosa que es la vida. Lis, Natalie y Dylan, este triunfo es de ustedes por creer en mí en cada momento, ustedes son mi verdadero motivo de felicidad. La luz y las bendiciones de DIOS siempre estén nuestro hogar y en el corazón de nuestras futuras generaciones.

Agradecimientos

A quienes depositaron toda confianza y apoyo incondicional en esta etapa importante de mi vida.

Agradezco infinitamente al Dr Alexander Guzmán por sus consejos, orientación, enseñanza y colaboración, y al profesor Dionisio Laverde por la orientación fundamental para la realización de esta tesis; Dios los bendiga.

Mis más sinceros agradecimientos especialmente a:

Universidad Industrial de Santander

- Al Grupo de Investigación de Corrosión por el apoyo y motivación permanente (Dr. Darío Peña).

- Al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (Drs Daniel Molina y Emiliano Ariza).

- Al Laboratorio De Espectroscopia Atómica y Molecular, LEAM (M.Sc Rafael Cabanzo y Dr. Enrique Mejía).

- Al Grupo de Investigación en Polímeros (Dr. Gustavo E. Ramírez).

- Al programa de posgrado de Ingeniería química por el acompañamiento y colaboración.

Instituto Colombiano del Petróleo – ICP

- Al personal profesional y técnico de planta piloto.

- Al Laboratorio Cromatografía (Qca Maribel Castañeda).

- Convenio 03 de 2012 – 2016. Ecopetrol – ICP / Universidad Industrial de Santander UIS, en Convenio con Colciencias convocatoria 528 por la aprobación y financiación de este Proyecto.

- A los profesores Juan Bravo y Bala Subramaniam quienes fueron un apoyo constante en la orientación y formación durante la pasantía en la Universidad de Kansas (Center for Environmentally Beneficial Catalysis and Chemical & Petroleum Engineering Department).

Contenido

	Pág.
Introduccion	26
1. Fraccionamiento de fondos de vacio con n-hexano en condiciones supercriticas.....	32
1.1 Introducci3n	32
1.2 Metodologia experimental	39
1.2.1 Materiales.....	40
1.2.2 Fraccionamiento de fondos de vacio con fluidos supercriticos	41
1.2.2.1 Estimaci3n de las condiciones de extracci3n.....	44
1.2.3 Caracterizaci3n de las fracciones obtenidas por extracci3n supercritica.....	45
1.2.3.1 Destilaci3n simulada por cromatografia gaseosa.....	46
1.2.3.2 Resonancia Magn3tica Nuclear RMN	47
1.2.3.3 An3lisis elemental C, H, N	48
1.2.3.4 Espectrometría de masas.....	48
1.3 Resultados y analisis.....	51
1.3.1 Extracci3n fluida supercritica de fondos de vacio con n-hexano	52
1.3.2 Propiedades y composici3n de fondos de vacio de crudos t3picos de Colombia.....	67
1.3.3 Correlaci3n de propiedades de fondos de vacio y sus fracciones.....	78
1.4 Conclusiones.....	86

2. Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas en condiciones supercríticas en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en un microreactor batch	89
2.1 Introducción	89
2.2 Materiales y metodos	97
2.2.1 Materiales.....	98
2.2.2 Análisis por termogravimetría, TGA	99
2.2.2.1 Procedimiento análisis por termogravimetría	101
2.2.3 Pruebas de reactividad en un microreactor batch	102
2.2.3.1 Prototipo microreactor batch.....	102
2.2.3.5 Pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidroconversión en un microreactor batch.	104
2.2.4 Caracterización de productos obtenidos en condiciones de reactividad.....	106
2.2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo FTIR – ATR	106
2.2.4.2. Análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X	106
2.3 Resultados y Discusion.....	107
2.3.1 Caracterización del Naftenato de molibdeno.....	109
2.3.2 Análisis por termogravimetría, TGA	115
2.3.3 Reactividad térmica de fondos de vacío y sus fracciones.....	125
2.3.3.1 Comportamiento de conversión de fondos de vacío y sus fracciones por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico	127
2.3.3.2 Conversión de fondos de vacío hacia productos líquidos.....	131
2.3.3.3 Estimación de parámetros cinéticos.....	141
2.3.3.4 Caracterización de gases.....	149

2.3.3.5 Influencia de la composición química de los fondos de vacío en el rendimiento de los productos de reactividad	154
2.4 Conclusiones	160
3. Craqueo térmico e hidro craqueo catalítico de un fondo de vacío y sus maltenos y asfaltenos, usando tolueno y carbón activado	164
3.1 Introduccion	164
3.2 Seccion experimental	172
3.2.1 Materiales	172
3.2.2 Reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico	173
3.2.3 Caracterización.	177
3.2.3.1 análisis de SARA.	177
3.2.3.2 Análisis de resonancia magnética nuclear RMN 1H y 13C	179
3.2.3.3 Análisis de metales	180
3.3 Resultados y discusion	181
3.3.1 Craqueo térmico e hidro craqueo catalítico	181
3.3.2. Efecto del pretratamiento térmico con carbón activado	193
3.4 Conclusiones	199
4. Caracterización composicional de fondos de vacío y sus productos obtenidos en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, usando espectrometría de masas APPI FT ICR-MS	202
4.1 Introduccion	202
4.2 Metodología experimental	211
4.2.1 Espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS	213

4.2.2 Espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS.....	214
4.2.3 Análisis próximo (en base seca)	215
4.2.4 Análisis multivariable	215
4.3 Resultados y discusion.....	216
4.3.1 Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones usando APPI (+) FT-ICR MS	218
4.3.2 Distribución de DBE's por clases de familias por APPI FT-ICR MS.....	222
4.3.3 Evaluación cuantitativa de compuestos saturados en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles	235
4.3.4 Caracterización Composicional de destilados generados en los procesos de conversión de fondos de vacío por Espectrometría de Masas APPI (+) FT-ICR.	240
4.3.5 Caracterización de los productos insolubles en tolueno	259
4.3.6 Caracterización de fondos de vacío y sus productos obtenidos en condiciones de reactividad usando modelos multivariables	264
4.4. Conclusiones	276
5. Conclusiones y Recomendaciones Generales.....	281
6. Apropiación social del conocimiento.....	286
Referencias Bibliográficas	291
Apéndices.....	317

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama del proceso de extracción supercrítica.....	42
Figura 2. Diagrama metodología experimental para el fraccionamiento de fondos de vacío.....	52
Figura 3. Distribución de rendimientos obtenidos por extracción supercrítica: a-CDX y b-FV U150.....	53
Figura 4. Distribución composicional SARA de fondos de vacío obtenidos por extracción supercrítica: a-CDX y b-FV U150.....	55
Figura 5. Distribución de propiedades de fondos de vacío obtenidos por extracción supercrítica: a-Densidad, b-CCR, c-Azufre, d-Vanadio y e-Níquel.....	59
Figura 6. Diferencia porcentual en las propiedades de los cortes consecutivos: a-Densidad, b-CCR, c-Vanadio, d-Níquel y e-Azufre	63
Figura 7. Distribución de curvas de destilación de las fracciones extraíbles a partir de fondos de vacío: a-CDX a 250 °C y b-CDX a 265 °C	64
Figura 8. Comparación del rendimiento de las fracciones obtenidas a partir del DMO.....	65
Figura 9. Distribución de propiedades del DMO por extracción supercrítica a 265 °C: a-Densidad, b-CCR, c-Azufre.....	66
Figura 10. Distribución de curvas de destilación de las fracciones extraíbles a partir del DMO a 265 °C: a- ΔP 100 psi y b- ΔP 150 psi	66

Figura 11. Distribución m/z por MALDI TOF/TOF: a- FV Rubiales (FVRB) y FV Palagua (FVPal), b- Fracciones FV RB, c- Fracciones FV Pal.....	70
Figura 12. Distribución del rendimiento de fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío.....	71
Figura 13. Distribución del análisis composicional SARA en fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a-FV Rubiales (FV RB) y b- FV Palagua (FV Pal).....	72
Figura 14. Distribución de propiedades en fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a- Densidad, b- Contenido de azufre y CCR, y c-Contenido de nitrógeno.....	74
Figura 15. Curva de destilación simulada de las fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a- Rubiales y b- Palagua	76
Figura 16. Parámetros de solubilidad para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles	77
Figura 17. Comparación de las funciones de probabilidad en la extensión de curvas de destilación para el fondo de vacío Palagua.....	80
Figura 18. Comportamiento de los Parámetros AIC y BIC.....	81
Figura 19. Comparación de las curvas de destilación del fondo de vacío Palagua	82
Figura 20. Comparación de las propiedades experimentales vs calculadas para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles: a- Contenido SARA – CCR, b- Contenido de azufre – Densidad, c- Distribución puntos de ebullición.....	85
Figura 21. Termograma del fondo de vacío Rubiales en atmósfera con nitrógeno a 50 ml/min con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$	100
Figura 22. Determinación de la temperatura crítica por TGA para el fondo de vacío Rubiales, $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$	101
Figura 23. Especificaciones del Microreactor	103

Figura 24. Espectros FTIR-ATR normalizados para el ácido nafténico y el naftenato de molibdeno	110
Figura 25. Caracterización del ácido nafténico: a- ^1H RMN y b- ^{13}C RMN	112
Figura 26. Caracterización del naftenato de molibdeno: a- ^1H RMN y b- ^{13}C RMN	113
Figura 27 Termogramas con velocidades de calentamiento a 5, 10 y 15 °C/min: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y b- Fondo de vacío Palagua (FVPal)	115
Figura 28. Termogramas con velocidad de calentamiento a 15 °C/min para fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y Fondo de vacío Palagua (FVPal)	116
Figura 29. Derivada del peso en función de la temperatura ($\beta=15$ °C/min) para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles: a- Fondo de vacío Rubiales y Fondo de vacío Palagua	119
Figura 30. Determinación de las zonas de reactividad por TGA ($\beta=15$ °C/min) para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y Fondo de vacío Palagua (FVPal)	121
Figura 31. Resultados de parámetros cinéticos para fondos de vacío y sus fracciones, usando velocidad de calentamiento de 15 °C / min	122
Figura 32. Graficas de Arrhenius a diferentes conversiones: a- Fondo de vacío Rubiales y b- Fondo de vacío Palagua	124
Figura 33. Tendencia de las energías de activación en función de la conversión para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales y b- Fondo de vacío Palagua	124
Figura 34. Rendimiento de productos obtenidos por reactividad a partir del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: a- Craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico	128

Figura 35. Rendimiento de productos obtenidos por reactividad a partir del fondo de vacío Palagua y sus fracciones: a- Craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico	129
Figura 36. Curvas de destilación simulada para los fondos de vacío y sus productos líquidos: a- Fondo de vacío Rubiales, y b- Fondo de vacío Palagua.	132
Figura 37. Conversión del fondo de vacío Rubiales: a- Craqueo térmico, b- craqueo térmico (excluyendo los insolubles en tolueno), c- Hidrocraqueo catalítico y d- Hidrocraqueo catalítico (excluyendo los insolubles en tolueno).....	135
Figura 38. Conversión del fondo de vacío Palagua: a- Craqueo térmico, b- craqueo térmico (excluyendo los insolubles en tolueno), c- Hidrocraqueo catalítico y d- Hidrocraqueo catalítico (excluyendo los insolubles en tolueno).....	136
Figura 39. Efecto del naftenato de molibdeno en el rendimiento de insolubles en tolueno	139
Figura 40. Modelo de reacción propuesto para los procesos de reactividad	142
Figura 41. Linealización ecuación de Arrhenius para el fondo de vacío Rubiales: a- craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico.	146
Figura 42. Linealización ecuación de Arrhenius para el fondo de vacío Palagua: a- craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico.	146
Figura 43. Distribución del parámetro $R_{iC/nC}$ en los productos gaseosos: a- Craqueo térmico (CT) y b- Hidrocraqueo catalítico (HC)	152
Figura 44. Comparación de los parámetros moleculares promedio PMP.....	154
Figura 45. Grafica de distribución de parámetros moleculares promedio PMP	156
Figura 46. Comparación de los rendimientos experimentales vs predichos en los procesos de reactividad: a- Líquidos, b- Insolubles en tolueno (IT), c- Gases y d- Conversión $X_{525^{\circ}C+}$	159
Figura 47. Montaje del sistema de reacción en la Universidad de Kansas, Estados unidos.....	174

Figura 48 Diagrama de flujo del Sistema de reacción de un reactor. Parr usado durante las pruebas de reactividad térmica: 1) Bomba de alta presión para la carga; 2) Cilindro de gas hidrógeno; 3) Cilindro de gas nitrógeno; 4) Reactor con sistema de calentamiento; 5) Agitador mecánico; 6) Control de velocidad y temperatura	175
Figura 49. Esquema del análisis de separación SARA	178
Figura 50. Distribución de productos obtenidos: a) craqueo térmico (CT) y b) hidrocrqueo catalítico (HC).....	184
Figura 51. Efecto del catalizador disperso naftenato de molibdeno en la inhibición de la formación de insolubles en tolueno para el fondo de vacío (VR) y sus respectivas fracciones de maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR).....	187
Figura 52. Distribución SARA en los productos líquidos obtenidos: a- craqueo térmico y b- hidrocrqueo catalítico.....	188
Figura 53. Eficiencia de la remoción de S, V, y Ni, a partir del fondo de vacío VR y su fracción de asfaltenos por craqueo térmico (CT) e hidrocrqueo catalítico (HC).....	192
Figura 54. Selectividad en la remoción de metales pesados níquel y vanadio en VR ASVR en el tratamiento por craqueo térmico (CT) e hidrocrqueo catalítico (HC).....	193
Figura 55. Distribución del rendimiento de productos obtenidos con pretratamiento térmico con carbón activado a 380 °C (VR-P380) y posterior hidrocrqueo catalítico a 430 ° C (VR-P380 / 430).	194
Figura 56. Análisis SARA del fondo de vacío original (VR *) y sus productos líquidos después del pretratamiento con carbón activado (VR-P380) e hidrocrqueo catalítico (VR-P380 / 430)	195

Figura 57. Eficiencia de la remoción de S, V y Ni en las pruebas de reactividad: 1) pretratamiento térmico con carbón activado (VR-P380); 2) hidrocraqueo catalítico a 430 °C (VR-P380 / 430) y 3) sin pretratamiento (VR-CH).	198
Figura 58. Diagrama de bloques de la metodología experimental.....	212
Figura 59. Distribución por clase de compuestos por espectrometría FT-ICR-MS APPI para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: a - Data absoluta por fracción y b -Data normalizada por rendimiento de fracción	219
Figura 60. Distribución por clase de compuestos por espectrometría FT-ICR-MS APPI para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones: a - Data absoluta por fracción y b -Data normalizada por rendimiento de fracción	219
Figura 61. DBE versus distribución de número de carbono de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas.....	223
Figura 62. DBE versus distribución de número de carbono de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas.	224
Figura 63. Espectro de masas APPI (+) FT-ICR MS de la clase HC: a- Fondo de vacío Rubiales, b-FVRB FSC F2, c- FVRB FSC F3 y d- FVRB FSC F5.	225
Figura 64. Espectro de masas APPI (+) FT-ICR MS de la clase HC: a- Fondo de vacío Palagua, b-FVPal FSC F2, c- FVPal FSC F3 y d- FVPal FSC F5.....	225
Figura 65. Abundancia promedio de DBE por número de carbono para la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$ y c- $DBE \geq 22$	227
Figura 66. Abundancia promedio de DBE por número de carbono para la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones: a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$ y c- $DBE \geq 22$	228

Figura 67. Distribución de DBE por clase de compuestos por APPI (+) FT-ICR MS para fondos de vacío y sus fracciones respectivas: a- HC, b-S1, c-N1 y d-O1 229

Figura 68. Comparación de las clases para el fondo de vacío Palagua sin fraccionar y las clases reconstruidas con sus fracciones extraíbles por APPI FT-ICR MS 233

Figura 69. Distribución de clases de especies observada por APPI(+) FT-ICR-MS para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por reactividad: a- Craqueo térmico, b- Craqueo térmico (normalizado), c- Hidrocraqueo térmico, d- Hidrocraqueo térmico (normalizado)..... 241

Figura 70. Distribución de clases de especies observada por APPI (+) FT-ICR-MS para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por reactividad: a- Craqueo térmico, b- Craqueo térmico (normalizado), c- Hidrocraqueo térmico, d- Hidrocraqueo térmico (normalizado)..... 242

Figura 71. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$.. 244

Figura 72. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por hidrocraqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$ 245

Figura 73. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$.. 246

Figura 74. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por hidrocraqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$ 246

Figura 75. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$.. 251

Figura 76. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$ 252

Figura 77. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$.. 253

Figura 78. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$ 253

Figura 79. Distribución de pesos moleculares de la clase HC para líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales: a-Fondo de vacío, b-craqueo térmico y c-Hidrocrqueo catalítico 254

Figura 80. . DBE versus distribuciones de número de carbono para los fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos en condiciones de reactividad: a-FV Rubiales y b-FV Palagua. . 256

Figura 81. . Caracterización de insolubles en tolueno: a- Material volátil, b- Carbón fijo y c-cenizas..... 260

Figura 82. Espectros de infrarrojo MIR-ATR de insolubles en tolueno a partir del fondo de vacío Rubiales: a- Craqueo térmico y b- hidrocrqueo catalítico 261

Figura 83. Espectros de infrarrojo MIR-ATR de insolubles en tolueno a partir del fondo de vacío Palagua: a- Craqueo térmico y b- hidrocrqueo catalítico 262

Figura 84. Matriz de dispersión de los grupos de DBEs seleccionados a partir del análisis APPI (+) FT ICR 266

Figura 85. Dendograma a partir de la distribución de grupos DBES por APPI (+) FT-ICR MS267

Figura 86. Análisis de componentes principales para el rendimiento de líquidos por craqueo térmico: a- Scores y b- Loadings.	269
Figura 87. Comparación de modelos por componentes principales para el rendimiento de productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (Líqu. CT).....	269
Figura 88. Comparación de valores experimentales vs calculados de los productos obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT–ICR MS: a - Líquidos, b - Insolubles en tolueno (IT), c - Gases y d - Conversión X525°C+	274
Figura 89. Comparación de valores experimentales vs calculados de la composición de los gases obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT–ICR MS: a - Craqueo térmico (CT) y b - Hidrocraqueo catalítico (HC)	274
Figura 90. Comparación de valores experimentales vs calculados de la calidad de los productos insolubles en tolueno (IT) obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT–ICR MS: a - Craqueo térmico (CT) y b - Hidrocraqueo catalítico (HC).....	275

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de operación en las pruebas de extracción supercrítica	45
Tabla 2. Normas para caracterización fondos de vacío y sus fracciones extraíbles	46
Tabla 3. Caracterización de fondos de vacío	51
Tabla 4. Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones mediante RMN 1H y 13C	68
Tabla 5. Parámetros estadísticos para las funciones de probabilidad	80
Tabla 6. Resumen de los parámetros estadísticos del ajuste lineal múltiple	83
Tabla 7. Caracterización fondos de vacío y sus fracciones	107
Tabla 8. Intervalos de pérdida de masa para fondos de vacío y sus fracciones ($\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C} /$ min).....	119
Tabla 9. Rendimiento de productos obtenidos por craqueo térmico para el fondo de vacío Rubiales.....	126
Tabla 10. Rendimiento de productos obtenidos por hidrocraqueo catalítico para el fondo de vacío Rubiales.....	126
Tabla 11. Rendimientos de productos obtenidos por reactividad, a partir del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones.....	132
Tabla 12. Rendimientos de productos obtenidos por reactividad, a partir del fondo de vacío Palagua y sus fracciones.	133

Tabla 13. Parámetros cinéticos estimados en la reactividad del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones extraíbles.....	144
Tabla 14. Parámetros cinéticos estimados en la reactividad del fondo de vacío Palagua y sus fracciones extraíbles.....	145
Tabla 15. Comparación de la composición de los productos gaseosos obtenidos a partir de los fondos de vacío y sus respectivas fracciones en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.....	150
Tabla 16. Resumen de los parámetros estadísticos del ajuste lineal múltiple	157
Tabla 17. Asignaciones estructurales en RMN 1H y 13C	180
Tabla 18. Caracterización del fondo de vacío con sus respectivas fracciones y carbón activado	181
Tabla 19. Contenido de azufre y metales pesados en productos insolubles en tolueno.....	191
Tabla 20. Contenido azufre y metales en los productos insolubles en tolueno obtenidos en el pretratamiento con carbón activado y posterior hidro craqueo catalítico del fondo de vacío VR.	197
Tabla 21. Pendientes de limite planar para las clases de compuestos en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en condiciones supercríticas.	230
Tabla 22. Parámetros estructurales promedio para fondos de vacío y sus fracciones mediante APPI (+) FT-ICR MS.	231
Tabla 23. Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones SAR.....	236
Tabla 24. Comparación de los resultados de tipo de hidrocarburos para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles mediante GC-MS	238

Tabla 25. Pendientes del límite planar de la clase HC para fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT) e hidrocrqueo catalítico (HC).	258
Tabla 26. Asignación de bandas en el infrarrojo medio MIR.....	262
Tabla 27. Modelos MCP para la predicción del rendimiento y propiedades de productos obtenidos por craqueo térmico (CT) e hidrocrqueo catalítico (HC)	271

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A Ajuste de curvas t _{bp} con funciones de probabilidad FDP	317
Apéndice B. Síntesis de N aftenato de Molibdeno	320
Apéndice C Analisis próximo	338

Resumen

Título: Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción supercrítica en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico*

Autor: Adan Yovani León Bermúdez**

Palabras Claves: Fondos de vacío; extracción supercrítica, craqueo térmico, hidro craqueo catalítico, naftenato de molibdeno.

En este trabajo se desarrolló una metodología para el estudio de reactividad de fondos de vacío y sus fracciones en un microreactor batch, bajo condiciones reales de operación de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno. Los fondos de vacío de crudos típicos de Colombia fueron fraccionados con n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C en el intervalo de presión de 650 a 1100 psi. Es importante destacar que con la técnica de fraccionamiento las fracciones obtenidas se hacen más pesadas con el incremento de la presión de extracción a temperatura constante. Por otra parte, las temperaturas de reacción para las pruebas de reactividad se ajustaron con la técnica de termogravimetría. Dentro de los análisis se determinó que los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles presentaron pérdidas significativas de masa entre 430 y 460 °C.

Los parámetros moleculares promedio obtenidos por RMN y los resultados de espectrometría de masas APPI(+) FT-ICR-MS demostraron que las fracciones con mayor contenido de cadenas alquílicas y sustitución de cadenas alquílicas promueven la formación de insolubles en tolueno. Por otra parte, el naftenato de molibdeno mostró desempeño satisfactorio en la inhibición de formación de insolubles en tolueno, y mayores rendimientos de líquidos y gases. Asimismo, se determinó que las especies representativas en los fondos de vacío corresponden a las clases HC, S1, N1 y O1. Además, la distribución de estas especies afecta la reactividad de los fondos de vacío y la calidad de los productos. Finalmente, con la información simplificada por grupos de DBE de las clases seleccionadas y el uso de análisis multivariable con mínimos cuadrados parciales, se desarrollaron correlaciones predictivas del rendimiento y la calidad de los productos obtenidos en los procesos de conversión, los cuales pueden ser usados con respuestas confiables en cortos periodos de tiempo.

* Tesis Doctorado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Doctorado en Ingeniería Química .
Director: PhD. Dionisio Laverde Codirector: PhD: Alexander Guzmán

Abstract

Title: Reactivity of vacuum residues and its fractions obtained by supercritical extraction in thermal cracking and catalytic hydrocracking processes*.

Autor: Adan Yovani León Bermúdez**

Key Words: Vacuum residue; supercritical extraction; thermal cracking; catalytic hydrocracking; molybdenum naphthenate.

In this work, a methodology was developed for the study of reactivity of vacuum residues and its respective fractions in a batch microreactor, under real thermal cracking conditions and catalytic hydrocracking in the presence of molybdenum naphthenate. Vacuum residues obtained from Colombian crudes were fractionated with n-hexane under supercritical conditions at 265 °C in the pressure range between 650 to 1100 psi. It is important to note that with the fractionation technique, the fractions obtained become heavier with the increase of the extraction pressure at constant temperature. On the other hand, the reaction temperatures for the reactivity tests were adjusted with the reactivity results, by the thermogravimetry analysis. Within analyzes it was determined that the vacuum residues and its extractable fractions presented significant losses of mass between 430 and 460 °C.

The average molecular parameters obtained by NMR and the results of mass spectrometry APPI(+) FT-ICR-MS showed that the fractions with higher content of alkyl chains and substitution of alkyl chains in aromatic rings promote the formation of toluene insoluble. On the other hand, the molybdenum naphthenate catalyst showed satisfactory performance on the inhibition the formation of toluene insoluble, and higher yields of liquids and gases. Likewise, it was determined that the most representative species in the vacuum residues and its fractions correspond to the classes HC, S1, N1 and O1. In addition, the distribution of these species affects the reactivity of the vacuum residues and the quality of the products. Finally, with the information simplified by groups of DBE of the classes HC, S1, N1 and O1 and the use of multivariate analysis with partial least squares, predictive correlations were developed of the yield and the quality of the products obtained in the conversion processes, which can be used with reliable answers in short periods of time.

* Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering. Doctor In Chemical Engineering PhD. Dionisio Laverde Codirector: PhD. Alexander Guzmán

Introduccion

En los últimos años, los avances tecnológicos y su impacto han permitido un alto interés en la producción de crudo sintético a partir del procesamiento de crudos pesados y extra pesados. Sin embargo, con el procesamiento de estas cargas se proyectan altos incrementos en el rendimiento de fondos atmosféricos y de vacío. Considerando la importancia que muestran los fondos de vacío como materia prima, es importante promover la búsqueda de nuevos estudios y herramientas para el mejoramiento de procesos que permitan transformar los cortes más pesados del petróleo en destilados medios de alta calidad para la producción de corrientes importantes de mayor valor agregado.

Teniendo en cuenta lo anterior, los procesos que conducen a la transformación de cargas pesadas como los fondos de vacío, los procesos de conversión vía térmico y de adición de hidrogeno son los procesos de conversión profunda más utilizados para el tratamiento de cargas de baja calidad. Sin embargo, los esquemas de conversión enfrentan el problema de optimizar la producción de destilados medios a partir de fondos de vacío y al mismo tiempo mejorar su calidad con base en el estudio detallado de caracterización.

Por tanto, para contribuir a la búsqueda de la solución del problema planteado anteriormente, es importante realizar un estudio detallado de la relación entre la composición química y la

reactividad de los fondos de vacío, en los procesos de conversión, bajo condiciones adecuadas que permitan dilucidar el comportamiento de las de las especies o grupos constituyentes.

Por tanto, para cumplir el propósito anterior en la presente investigación en convenio con Ecopetrol S.A, se consideró la técnica de extracción con fluidos supercríticos a nivel de planta piloto con el acompañamiento de técnicas analíticas complementarias, como una herramienta valiosa en el área de caracterización profunda de fondos de vacío. De esta manera, la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas cumple dos finalidades: la primera, permitir extraer cantidades significativas de fracciones con diferencias en su composición a partir de fondos de vacío, y en segunda instancia profundizar sobre la reactividad de los grupos constituyentes de los fondos de vacío a partir de sus fracciones, considerando los principios que gobiernan los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.

Para la realización de esta investigación, se han propuesto cuatro (4) secciones; En la primera sección, se ajustaron las condiciones operacionales de la metodología de fraccionamiento mediante extracción fluida supercrítica para fondos de vacío provenientes de crudos representativos de Colombia. El propósito de esta fase consistió en optimizar el número de fracciones obtenidas, teniendo en cuenta como criterio la mayor diferencia posible de las propiedades fisicoquímicas entre los cortes consecutivos. En esta sección se analizaron las tendencias del perfil de distribución de propiedades como densidad, análisis elemental, contenido de carbón conradson, análisis SARA y curva de destilación, entre otras. En el proceso de extracción fluida supercrítica, se evaluaron las condiciones de operación como tiempo de extracción, temperatura y rango de presión de operación. Finalmente, considerando los resultados de caracterización se fijaron las condiciones de temperatura a 265 °C y presiones de extracción de 650, 800, 950 y 1100 psi.

En la segunda sección se estudia la reactividad de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción supercrítica. Para cumplir con este propósito, se realizó el diseño, construcción y puesta en marcha de un microreactor batch a escala laboratorio para el desarrollo de la metodología de reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno. El equipo del microreactor consiste en un cilindro con volumen de 20 cm³, aproximadamente, con diámetro de 1 in nominal y construido con accesorios de acero inoxidable AISI 316 (Swagelok). El microreactor es sumergido por el tiempo de prueba en un baño de arena fluidizado a altas temperaturas, que actúa como fluido de transferencia de calor. La metodología desarrollada se ajustó con los resultados de reactividad por craqueo térmico y de adición de hidrogeno obtenidos a 430 °C en la universidad de Alberta sobre el fondo de vacío Rubiales.

La comparación de los rendimientos en peso de los destilados y el coque obtenidos por triplicado en esta investigación con los reportados en la universidad de Alberta tuvieron una diferencia de +/- 0.41 y 0.14 % en peso, respectivamente. Adicionalmente, el rango de temperatura de reacción se ajustó con la técnica de análisis de termogravimetría, a partir del cálculo de las temperaturas críticas establecidas para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles. Los valores de temperatura crítica ofrecen información relevante, teniendo en cuenta que es el punto en donde se logran diferenciar las zonas de vaporización y reacción por craqueo térmico de las muestras. En este sentido, con la veracidad de los resultados se estableció un rango de temperatura de reacción comprendido entre 430 y 460 °C.

En esta sección se establecieron diferencias significativas sobre el comportamiento de reactividad de los fondos de vacío a partir de sus fracciones extraíbles en condiciones de hidro craqueo catalítico y sin catalizador. Los resultados mostraron que las fracciones con altos

contenidos de asfaltenos favorecen la formación de insolubles en tolueno con el incremento de la temperatura de reacción, mientras aquellas fracciones ricas en saturados y aromáticos presentaron mayores rendimientos a líquidos. Además, se ha logrado establecer que el contenido de aromáticos y resinas en las fracciones extraíbles juegan un papel importante sobre la formación de insolubles en tolueno. El rendimiento de productos líquidos y gases a partir de los fondos de vacío y sus fracciones fue mayor en condiciones de hidrocrqueo catalítico en comparación con los resultados de craqueo térmico, bajo las mismas condiciones de reacción.

Además, el catalizador naftenato de molibdeno sintetizado en esta investigación presentó efectos favorables en la inhibición de formación de insolubles en tolueno, como resultado de las reacciones de hidrogenación de los radicales libres de hidrocarburos formados durante la reacción. Por otra parte, para la caracterización de los productos líquidos y gases fueron contemplados los análisis de destilación según la norma ASTM 7169 y cromatografía de gases para determinar la composición de los gases de refinería.

En la tercera sección, se estudió la reactividad del fondo de vacío Rubiales con sus respectivos maltenos y asfaltenos en condiciones de craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno y carbón activado, con el propósito de comprender la variabilidad composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y los efectos de remoción de metales por rechazo de carbono en los productos. Para cumplir con el anterior, fue necesario implementar y desarrollar la metodología del análisis de separación SARA. Las pruebas y análisis de esta sección se realizaron en el laboratorio de catálisis de la Universidad de Kansas en Estados Unidos (Center for Environmentally Beneficial Catalysis, The University of Kansas, Lawrence, KS).

Los resultados mostraron un mayor rendimiento de la fracción de saturados en condiciones de hidrocrqueo catalítico en comparación de los resultados obtenidos por craqueo térmico. Además, se comprobó un aumento mayor en los productos saturados a partir la fracción de maltenos cuando se trata en condiciones de hidrocrqueo catalítico en comparación con el rendimiento adquirido en condiciones de craqueo térmico. Para el caso de los asfaltenos, se observó una mayor conversión hacia maltenos en condiciones de hidrocrqueo catalítico. Lo anterior se puede atribuir al efecto de las reacciones de hidrogenación a partir del MoS_2 formado in situ. Asimismo, en condiciones de hidrocrqueo catalítico en presencia de carbón activado favoreció una mayor conversión de asfaltenos (68,7 % en peso).

El proceso de craqueo térmico presentó mayor remoción de metales y azufre por efecto de rechazo de carbono. Entre tanto, en condiciones de hidrocrqueo catalítico se obtuvo una mayor selectividad en la remoción de níquel (Ni/V), lo cual permite indicar que las especies aromáticas complejas con V tienden permanecer en el producto líquido después de las reacciones de hidrogenación. El contenido de metales pesados como Ni y V en el fondo de vacío y la fracción de insolubles en tolueno obtenidas en las pruebas de reactividad fueron determinados usando el espectrómetro por fluorescencia de rayos X (spectrometer X-ray fluorescence spectrometry (XRF), Zetium, PANalytical).

Finalmente, en la cuarta (4) sección, fueron caracterizados los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas, mediante la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR. Estas mediciones fueron realizadas en un equipo Bruker de 15 T en las instalaciones del Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. Asimismo, se comparó la variabilidad de las clases de especies HC, S1, N1 y O1 de los fondos de vacío y sus productos

líquidos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, con el propósito de comprender a profundidad lo que ocurre (a nivel molecular) en los procesos de conversión. Con la técnica APPI FT-ICR MS se determinó un orden de abundancia por clase de especies como HC>S1>N1>O1>S2. Asimismo, las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío con el incremento de la presión de extracción, revelaron incrementos en el contenido de compuestos con grupos multifuncionales como N1O1, N1S1 y O1S1.

En condiciones de hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno se obtuvieron mayores rendimientos de especies de hidrocarburos HC, en el intervalo de temperatura de reacción en comparación a las pruebas realizadas sin catalizador. Además, los fondos de vacío, las fracciones extraíbles y los productos líquidos mostraron estrechas diferencias en el intervalo de pesos moleculares m/z, pero la abundancia de estos constituyentes afecta significativamente las propiedades de las muestras. Por otra parte, en condiciones de reactividad, los líquidos mostraron disminución en la abundancia de las especies con múltiples heteroátomos, debido a la presencia de reacciones hacia hidrocarburos más simples tipo HC, S1, N1 y O1. Sin embargo, con el incremento de la temperatura se observó una disminución en el contenido de estas especies, y a su vez se evidenció una disminución de las cadenas alquílicas, que se puede atribuir a las reacciones de radicales libres y de rechazo de carbono. Los valores calculados del límite planar, lograron corroborar que el aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de especies aromáticas con mayor grado de aromaticidad en las clases de especies.

Finalmente, considerando el potencial de la técnica FT-ICR MS se ajustaron correlaciones de análisis multivariable de mínimos cuadrados parciales MCP, para relacionar el rendimiento y calidad de los productos obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando información consolidada de grupos de DBE por clase de

especies. Los resultados mostraron tendencias satisfactorias entre los valores calculados y experimentales. A la luz de los resultados, se logró establecer que es posible relacionar la información obtenida por APPI FTIR-ICR MS, a partir de información consolidada por grupos de DBE en los procesos de conversión.

Las metodologías desarrolladas en esta investigación de fraccionamiento de fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas y de reactividad en condiciones de operación en un microreactor batch a escala laboratorio, con el acompañamiento de técnicas complementarias de caracterización como FT-ICR-MS, RMN, TGA, FTIR y cromatografía de gases, entre otras; son de significativa importancia científica y de relevancia práctica, dado que contribuyen a la información básica para comprender el comportamiento de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno.

1. Fraccionamiento de fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas

1.1 Introducción

La importancia del fondo de vacío en la industria del petróleo ha venido mostrando gran interés, debido al aumento de la producción de crudos pesados. Por tanto, frente a este panorama y al uso de nuevas dietas de crudos, las refinerías están aumentando la producción de fracciones residuales tales como residuos atmosféricos (punto de ebullición inicial, IBP > 340 °C) y fondos de vacío,

(punto de ebullición inicial, IBP > 525 °C) (Mohan et al., 2007, AlHumaidan et al. 2013). Con el propósito de poder aprovechar al máximo estas fracciones residuales hacia la demanda de combustibles de alta calidad, existe la necesidad de ampliar los estudios de caracterización, teniendo en cuenta que es un factor clave para el entendimiento sobre el comportamiento de estas cargas complejas en los procesos de los nuevos esquemas de refinación, los cuales tienen impacto en la sostenibilidad y rentabilidad de las industrias del petróleo. De igual manera, un adecuado procesamiento de estas cargas influye en el rendimiento y calidad de los productos de valor agregado (Juárez et al. 2014, Stratiev et al. 2016).

Para cumplir con estas expectativas, se han venido implementando nuevos estudios y herramientas en los procesos convencionales para la refinación de crudos pesados y fondos de vacío, en donde el proceso de desasfaltado con solventes parafínicos no ha sido ajeno a esta necesidad (Miyabayashi et al. 2008, Altoé et al. 2014, Moo et al. 2014). De igual forma, debido al alto rendimiento de fondos de vacío se han implementado tecnologías de conversión en las que se incluyen los procesos térmicos por rechazo de carbono y de adición de hidrógeno. Desde esta perspectiva, el propósito principal de estos procesos son disminuir el punto de ebullición, la viscosidad, el contenido de metales y azufre, y aumentar la relación H/C, entre otros (Filipo et al. 2009, Castañeda et al. 2012, Gupta et al. 2015).

Los fondos de vacío al igual que el mismo petróleo se pueden considerar como la mezcla más compleja de los líquidos complejos (Gray et al. 1990, Boduszynski et al. 2002). Además, estas cargas son más difíciles de procesar debido a sus altos contenidos de Resinas, asfaltenos, heteroátomos y metales como Vanadio y Níquel (Behrenbruch et al. 2007, Cindy-Xing et al. 2009). Asimismo, los fondos de vacío están constituidos por un gran número de componentes que no han

sido identificados en su totalidad y su tratamiento está íntimamente relacionada con la estructura química de sus especies (Wiehe et al. 1996, Asgharzadeh et al. 2011).

En forma general, se puede indicar que existe amplia información sobre la caracterización de los fondos de vacío, en donde se ha mostrado que su composición y naturaleza juega un rol importante en los procesos de refinación. Sin embargo, también existe la necesidad en representar estas cargas complejas en familias o por clases de compuestos, lo cual permitirá comprender y ampliar el conocimiento de la caracterización de la región más pesada del petróleo a partir de datos medibles, con base en fracciones más simples.

Por tanto, con el propósito de interpretar el comportamiento de las fracciones representativas de los fondos de vacío, es necesario realizar un estudio más detallado en el fraccionamiento de estas cargas y del perfil de distribución de sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, realizar una amplia caracterización y estimación de propiedades fisicoquímicas no es una tarea fácil debido a que obtener cantidades significativas de estas fracciones implica una labor complicada con los métodos tradicionales como es el método de separación SARA, el cual permite cuantificar las fracciones pesadas del petróleo en cuatro grupos de familias conocidas como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Riazi et al, 1996, León et al. 2008, Standard Test Method D-2549, 2012).

Existen otros métodos analíticos como la destilación destinadas al fraccionamiento de productos por grado de volatilidad; por ejemplo la destilación simulada por cromatografía gaseosa de acuerdo a la norma ASTM D-7213¹ y D-6352, es aplicable para obtener altos porcentajes en peso de fracciones con puntos de ebullición hasta 615 y 700 °C, respectivamente. Por otra parte, la destilación simulada de acuerdo a la norma ASTM D-7169, es aplicable para obtener fracciones a partir de residuos atmosféricos y de vacío con puntos de ebullición extendidos hasta los 720 °C.

Sin embargo, estas técnicas están limitadas en el rendimiento de extracción, debido a la naturaleza de las cargas.

Para mejorar esta dificultad y poder incrementar el rendimiento de extracción de fracciones, a partir de crudos pesados y fondos de vacío para posteriores estudios analíticos, varios autores han desarrollado metodologías de separación aplicando la técnica de extracción con diferentes fluidos en condiciones supercríticas (Deo et al. 1992, Keng et al. 1997, Scott et al. 2001, Caniaz et al. 2014, Magomedova et al. 2017, Rudyk et al. 2017). En general, la técnica de extracción con fluidos supercríticos se asemeja a los procesos de extracción líquido - líquido y líquido - sólido, con la particularidad de aplicar un fluido en condiciones cercanas o por encima de su punto crítico. Por tanto, las nuevas propiedades adquiridas para estos líquidos hacen que su poder de solvencia se aproxime a un proceso selectivo, el cual es precedido por los cambios de temperatura y presión (McHugh, 1986, McNally, 1992).

Los fluidos supercríticos presentan densidades cercanas a los líquidos pero su viscosidad es cercana a los gases. Asimismo, la ventaja de utilizar estos fluidos supercríticos se debe a que estos fluidos mantienen sus propiedades de alta difusividad, características de un gas, en tanto que las transferencias de masa y calor se asemejan a las de un líquido (McHugh, 1986, Esequivel et al. 2007). Por estas razones, cuando la densidad del solvente se aproxima a la de un líquido la extracción es efectiva, en caso contrario la extracción es deficiente. La densidad de un fluido supercrítico aumenta significativamente con el incremento de la presión a temperatura constante, pero al aumentar la temperatura a presión constante su densidad disminuye. Por tanto, esta propiedad convierte a estos fluidos en medios ideales para la transferencia de masa, y del mismo modo la solubilidad varía exponencialmente con la densidad (Eckert et al. 1986).

De esta manera, los fluidos en condiciones supercríticas pueden variar sus propiedades de selectividad, debido a que estos fluidos son capaces de disolver sustancias poco volátiles como lo realizan los solventes líquidos tradicionales y pueden penetrar en matrices sólidas como los gases, teniendo en cuenta que su solubilidad varía con las condiciones de extracción. Por otra parte, se puede indicar que unas condiciones apropiadas en los fluidos supercríticos influyen directamente sobre la velocidad y capacidad de extracción. Además, los fluidos supercríticos ofrecen extractos más limpios con mayores rendimientos en comparación a los procesos convencionales.

El poder de solvencia de los fluidos en condiciones supercríticas también se puede asociar al parámetro de solubilidad; siendo este un parámetro que provee información sobre el comportamiento de miscibilidad en una mezcla de componentes. La solubilidad para componentes puros o mezclas en condiciones próximas o superiores al punto crítico pueden determinarse experimentalmente utilizando autoclaves para visualizar sus fases. Asimismo, la predicción de la solubilidad también se puede determinar a partir de diagramas de fases empleando ecuaciones de estado (Guigard et al. 1998, Zeng et al. 2008, Laurie et al. 2004).

En este sentido, se puede establecer que los compuestos que presentan valores cercanos en el parámetro de solubilidad son miscibles entre sí. Por otra parte, para el estudio de estabildades de mezclas de hidrocarburos en condiciones moderadas de presión y temperatura, varios estudios sobre la solubilidad han sido propuestos basados en el modelo de parámetro de solubilidad de Hildebrand. El modelo es frecuentemente usado cuando las interacciones entre las moléculas son dominadas principalmente por las fuerzas de dispersión (Prausnitz, 2000, Rai et al. 2007, Zhao et al. 2005).

En términos generales, la solubilidad en un sistema de componentes depende en gran manera de las características del soluto, naturaleza del solvente y de las condiciones de operación. En

relación a las mezclas de hidrocarburos se puede indicar que las condiciones y naturaleza del solvente puede afectar la solubilidad y estabilidad entre sus componentes, especialmente en las interacciones entre los maltenos y asfaltenos (Mutelet et al. 2004, Redelius et al. 2004).

En relación al tipo de estructura molecular que presentan las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), se puede indicar que la naturaleza química de estas fracciones constituye un efecto importante sobre la variabilidad de la solubilidad para este tipo de moléculas frente a diferentes solventes. Además, la estabilidad de las mezclas de crudos y sus fracciones es un fenómeno que está relacionado con todos los componentes y no puede asociarse de manera individual (Hemmati et al. 2013, Ashoori et al. 2017).

La extracción con fluidos supercríticos se ha desarrollado con resultados satisfactorios en diferentes sectores de la industria, muchos autores han evaluado la influencia que ejercen las variables de temperatura, presión, tiempo, flujo y naturaleza del solvente; como por ejemplo en la extracción de esencias naturales (McHugh, 1986 ^[29]), plaguicidas a partir de residuos sólidos (García, 1995) y refinado de aceites usados (Casanova, 2003), y en la industria agroalimentaria entre otras, siempre buscando las mejores condiciones de separación por solubilidad, las cuales son únicas para cada sistema de interés. En forma general la técnica de extracción con fluidos supercríticos FSC ha sido introducida en gran parte en los diferentes sectores de la industria química.

En el sector de la industria del petróleo, en especial en el sector de crudos pesados, autores como Keng et al. 1997 y Magomedova et al. 2017, estudiaron la técnica de extracción supercrítica en residuos de petróleo y crudos pesados de diferente naturaleza, para obtener cortes libres de fracciones asfaltenicas y metales utilizando como solventes n-pentano, metanol, etanol, acetonitrilo, acetona, acetato de etilo, tolueno y o-xileno. Como consecuencia, con la variación del

solvente y condiciones de extracción lograron obtener altos rendimientos de extracción con remoción de metales pesados alrededor de 95 %.

Sheng-Li et al. 1984, propusieron un nuevo proceso de desasfaltado de fondos de vacío y crudos pesados con propano, butano y pentano en condiciones supercríticas. En la misma línea de investigación varios autores como Subramaniam et al 1998, Yang et al. 1999, Zhao et al. 2005, Zhang et al. 2009, Parra et al. 2010, en trabajos diferentes desarrollaron metodologías de fraccionamiento a partir de bitúmenes, crudos pesados, fondos reducidos y fondos de vacío, con rendimientos de extracción entre 71,7 y 90 % en peso. De este modo, con los resultados reportados en los trabajos anteriores se puede indicar que la selectividad de los fluidos supercríticos facilita la obtención de una variedad de fracciones con cantidades significativas y permite ampliar los estudios de caracterización de una carga de forma más detallada. Además, conocer las propiedades fisicoquímicas de un fondo de vacío en un amplio rango de extracción, ofrece una amplia ventaja en la clasificación, valoración y planificación de su refinación.

En los trabajos reportados sobre el fraccionamiento de cargas pesadas se ha logrado establecer que a medida que incrementa la presión de extracción las fracciones extraíbles de una misma muestra se hacen más pesadas y su complejidad aumenta en orden creciente para cada corte consecutivo. Además, la técnica de extracción con solventes en condiciones supercríticas tiene la ventaja de poder recuperar las fracciones por descompresión y libres de trazas de solvente sin ningún tipo de alteración durante su recuperación.

Por otra parte, Zhao et al. 2005, Akrami et al. 1997, Mohammad et al. 1999, Kejing et al. 2013, formularon estructuras químicas representativas para las fracciones pesadas del petróleo con base en parámetros moleculares promedio, usando la información de caracterización de las fracciones extraíbles en condiciones supercríticas y los resultados de caracterización de técnicas como FTIR,

$^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$. En la misma línea de investigación Linzhou Zhang et al. 2012, determinaron la composición molecular de un fondo de vacío típico y sus respectivas fracciones por clases de heteroátomos (N, S, O), mediante el uso de las técnicas de extracción fluida supercrítica y espectrometría de masas de alta resolución FT-ICR-MS.

Debido a la gran importancia que representan los fondos de vacío en Colombia como materia prima para los procesos no convencionales, en este trabajo se pretende desarrollar una metodología de fraccionamiento y caracterización detallada, sobre la estructura molecular promedio y el perfil de distribución de las propiedades en los fondos de vacío a partir de fracciones más simples. Por tanto, para realizar una amplia caracterización de estas cargas, en la presente investigación en convenio con Ecopetrol S.A se ha considerado la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas a nivel de planta piloto, con el acompañamiento de técnicas complementarias como destilación simulada y análisis por espectrometría RMN, entre otras.

Considerando los resultados de los trabajos referenciados en esta investigación, se puede indicar que la técnica de extracción con fluidos supercríticos es una técnica ideal para el fraccionamiento de fondos de vacío de crudos típicos de Colombia, teniendo en cuenta que con el ajuste de sus condiciones de temperatura y presión es posible obtener altos rendimientos de fracciones extraíbles con diferencias significativas en sus propiedades fisicoquímicas.

1.2 Metodología experimental

Para cumplir con los objetivos propuestos para la realización de este trabajo, se ajustaron las condiciones operacionales para el desarrollo de la metodología de fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas para un set de fondos de vacío. El propósito de esta fase, consiste en

optimizar el número de fracciones obtenidas, teniendo en cuenta como criterio la mayor diferencia posible en las propiedades fisicoquímicas entre los cortes consecutivos, a partir de las tendencias del perfil de distribución de propiedades tales como densidad, contenido de azufre y carbón conradson, análisis composicional SARA y curva de destilación, entre otras.

Posteriormente, con la metodología establecida a partir de las mejores condiciones de separación, se sometieron al proceso de fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas dos fondos de vacío obtenidos a partir de crudos típicos de Colombia, los cuales fueron seleccionados para el estudio de reactividad a partir de sus fracciones extraíbles, en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, como se menciona en los próximos capítulos.

En relación a los dos fondos de vacío seleccionados para los posteriores estudios de reactividad y sus fracciones extraíbles, fueron caracterizados mediante técnicas complementarias como MALDI TOF y espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C . Posteriormente, se establecieron correlaciones generalizadas para representar el perfil de propiedades y la distribución de los puntos de ebullición de las curvas de destilación, las cuales fueron ajustadas previamente con funciones de probabilidad (Ver anexo A.1). Dentro del análisis, las propiedades de los fondos de vacío y sus respectivas fracciones, así como los parámetros obtenidos para el ajuste de las funciones de probabilidad fueron correlacionadas, usando información de la composición química a partir de los parámetros moleculares promedio PMP obtenidos por RMN ^1H y ^{13}C .

1.2.1 Materiales Se seleccionaron dos fondos de vacío (CDX y FVU150) y un DMO (aceite demetalizado obtenido en la unidad de desasfaltado) provenientes de la refinería de

Barrancabermeja, buscando cubrir un intervalo amplio de composiciones para el desarrollo de la metodología de fraccionamiento en condiciones supercríticas. Adicionalmente, se escogieron dos fondos de vacío más, a partir de crudos típicos de Colombia, los cuales fueron procesados en la unidad de destilación continua UDC ubicada en el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. El n-hexano fue usado como solvente en el proceso de extracción en condiciones supercríticas y este se obtuvo en la refinería de Barrancabermeja.

1.2.2 Fraccionamiento de fondos de vacío con fluidos supercríticos Esta sección presenta la información de proceso de extracción de fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas a nivel de planta piloto. El proceso consta de dos etapas: en la primera, el solvente realiza la extracción en condiciones de operación de presión y temperatura por encima del punto crítico del solvente. En la segunda etapa, se efectúa la separación del n-hexano usado como solvente de la fracción recuperada mediante reducción de presión. Durante esta última etapa se recupera el solvente por condensación para luego ser recirculado en forma continua. En forma general, el procedimiento consta de funciones principales como acondicionamiento del fondo de vacío e inyección del solvente, fraccionamiento del fondo de vacío, recuperación del solvente, tratamiento y caracterización de las fracciones extraíbles.

En la figura 1 se presenta el diagrama general del proceso de extracción, usado como referencia para facilitar el entendimiento de las etapas llevadas a cabo para procedimiento de extracción. Inicialmente, el fondo de vacío o fracciones pesadas del petróleo se acondiciona a una temperatura entre 130 y 200 °C en el tambor de carga (1) para facilitar su transporte hacia la torre principal de fraccionamiento (4) mediante la bomba de carga (2). El calentamiento del tambor de carga (1) como la torre de fraccionamiento (4), es realizado mediante resistencias eléctricas, las cuales son

ajustadas con el setpoint para mantener la temperatura de proceso requerida. La temperatura en el tambor de carga (1), es ajustada de acuerdo a la viscosidad o naturaleza de la muestra a procesar. Asimismo, en esta etapa se calienta el cabezal de la bomba de carga (2) entre 180 y 220 °C. Simultáneamente el solvente es adicionado a la torre de fraccionamiento (4) por medio de la bomba de solvente (5).

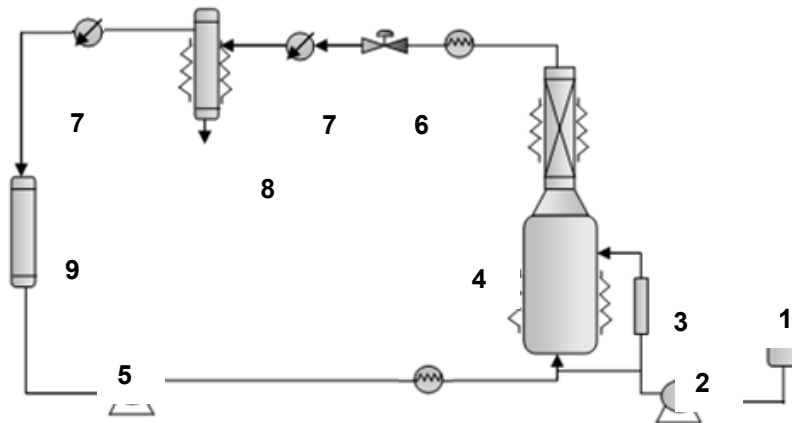


Figura 1. Diagrama del proceso de extracción supercrítica

Una cantidad de solvente previamente calentado en las líneas de solvente se mezcla posteriormente en el mezclador estático (3), con una cantidad comprendida entre 900 y 1000 gramos de carga (fondo de vacío). Adicionalmente, en la etapa de acondicionamiento de la planta piloto para el proceso de extracción, las 5 zonas de la torre de fraccionamiento (4), son previamente precalentadas a 220 °C. Del mismo modo, las resistencias en estas secciones son reguladas por controladores de temperatura.

Luego de adicionar la carga por la línea que comprende el mezclador estático 3, se alinea o acondiciona el solvente por el fondo de la torre de fraccionamiento, en donde se adicionan entre 2.5 y 3 litros más de solvente (n-hexano), los cuales son medidos por el indicador y totalizador de la planta. Luego, las resistencias de la torre de fraccionamiento (4), son ajustadas para lograr

condiciones de temperatura de proceso en el rango entre 250 y 290 °C. Posteriormente, se ajusta el setpoint de presión de la torre de fraccionamiento (4) y el porcentaje de apertura de la válvula de control (6), para establecer la condición de presión deseada para cada corte consecutivo extraíble dentro del intervalo de presión entre 550 y 1250 psi, respectivamente.

Cuando se estabiliza la torre de fraccionamiento (4), de acuerdo a las condiciones iniciales para obtener la primera fracción, se inicia la inyección continua de solvente mediante la bomba (5) a razón de un flujo constante cercano a 40 ml/min. La extracción del corte se obtiene por separación flash del solvente, asimismo la fracción se recolecta en los tambores flash (8), en forma continua durante un periodo de 90 minutos. Estos tambores flash se mantienen a una temperatura constante cerca de 120 °C, con el propósito de mantener el solvente en condiciones de fase vapor. Finalmente, el solvente es recuperado por condensación en el condensador (7) y almacenado en los respectivos tanques de solvente (9). Luego, la cantidad de fracción recuperada en los tambores flash es drenada en un Erlenmeyer.

Luego del tiempo de extracción del primer corte, se ajusta el setpoint de presión de la torre de fraccionamiento con un gradiente de presión deseado, para continuar con la extracción de las siguientes fracciones. El proceso de extracción se detiene cuando se obtiene la máxima cantidad de muestra extraída con respecto a la cantidad usada en la prueba, o el máximo valor de presión establecido para la prueba. Por otra parte, las demás fracciones extraíbles fijadas dentro de las condiciones de presión son recolectadas en los tambores flash (8) y drenados, de la misma manera como se realizó para la primera fracción. Después de obtener las fracciones extraíbles para diferentes condiciones de presión, se obtienen los residuos asfaltenicos por el fondo de la torre de fraccionamiento (4) una vez terminada la prueba. Posteriormente, las fracciones extraíbles y el residuo asfaltenico son tratados por el procedimiento de roto evaporación para extraer el mayor

contenido de solvente. Finalmente, las fracciones son purificadas con nitrógeno con un flujo controlado para eliminar las trazas de solvente y realizar la respectiva caracterización y balance de masa.

1.2.2.1 Estimación de las condiciones de extracción Para el desarrollo de la metodología de extracción y fraccionamiento, las pruebas con n-hexano se programaron en condiciones de temperatura y presión establecidas en los intervalos comprendidos entre 250 a 265 °C, y de 550 a 1250 psi, respectivamente. Con el propósito de optimizar y obtener un menor número de cortes a partir de fondos de vacío con diferencias significativas entre sus propiedades fisicoquímicas, fue necesario estudiar el efecto de la temperatura y el incremento de la presión de extracción en dos secciones: en la primera, se ajustó la condición de temperatura del proceso. En este sentido, se realizaron pruebas de fraccionamiento sobre los fondos de vacío CDX, FVU150 y el DMO obtenidos en la refinería de Barrancabermeja, bajo condiciones de temperatura de 250 y 265 °C, en el intervalo de presión comprendido entre 550 a 1250 psi con incrementos de presión de 100 psi.

En segundo lugar, se realizaron pruebas de fraccionamiento sobre el DMO y dos fondos de vacío obtenidos a partir de crudo típicos de Colombia en el rango de presión comprendido entre 650 a 1100 psi con incrementos de presión de 150 psi, usando la temperatura óptima ($T_{\text{óptima}}$) seleccionada en la primera sección. Las condiciones óptimas para el fraccionamiento de fondos de vacío se realizaron sobre los fondos de vacío Rubiales y Palagua, siendo estos dos fondos de vacío las cargas de interés en los estudios de reactividad. En la tabla 1 se reportan las condiciones de las pruebas de fraccionamiento realizadas en la validación de las metodologías propuestas.

Para establecer la metodología de fraccionamiento en condiciones supercríticas, en cada una de las fases se comparó el perfil de distribución de propiedades como densidad, azufre, CCR y análisis SARA, entre las fracciones extraíbles obtenidas en las diferentes pruebas a partir de la misma carga. Para cumplir con este propósito, fue necesario garantizar como punto de referencia la mayor diferencia posible en las propiedades y punto inicial de ebullición de las curvas de destilación, entre las fracciones extraídas en orden consecutivo con el incremento de la presión.

Tabla 1.

Condiciones de operación en las pruebas de extracción supercrítica

Prueba	Fase	Carga	Temperatura, °C	Rango de presión, psi	Incremento de presión ΔP , psi	Tiempo de extracción, min
1	1	CDX	250	550 a 1250	100	90
2		CDX	265	550 a 1250	100	90
3		FV150	250	550 a 1250	100	90
4		FV150	265	550 a 1250	100	90
5		DMO	265	550 a 1250	100	90
6	2	DMO	Toptima (T_{opt})	650 a 1100	150	90
7		Rubiales	Toptima	650 a 1100	150	90
8		Palagua	Toptima	650 a 1100	150	90

1.2.3 Caracterización de las fracciones obtenidas por extracción supercrítica Los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas mediante extracción con n-hexano en condiciones supercríticas fueron caracterizadas siguiendo los procedimientos establecidos en el Instituto Colombiano del Petróleo ICP, con base en las normas ASTM reportadas en la tabla 2.

Tabla 2.

Normas para caracterización fondos de vacío y sus fracciones extraíbles

Propiedad	Método
Densidad y Gravedad API	ASTM D-4052
Destilación Simulada	ASTM D7169
Contenido de Azufre	ASTM D4294,
Residuo de Carbón Conradson	ASTM D 4530
Viscosidad	ASTM D 4402
Análisis SARA	ASTM D-2007

1.2.3.1 Destilación simulada por cromatografía gaseosa La técnica de cromatografía en fase gaseosa es un método de separación en el cual las especies o moléculas de una mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y una fase móvil gaseosa o gas portador como helio, hidrogeno, argón. Nitrógeno, etc. El solvente usado como diluyente y la muestra a analizar se inyectan en la cabeza de la columna, en donde su superficie interior tiene un recubrimiento (polixiloxano) que actúa como fase estacionaria. Los compuestos migran a lo largo de la columna manteniendo un equilibrio de partición entre la fase móvil y la fase estacionaria, y por tanto el tiempo de retención depende de la afinidad de los compuestos con la fase y de la temperatura de vaporización.

La técnica de cromatografía en fase gaseosa tiene un gran poder de separación y se relaciona por analogía con la destilación (destilación simulada), considerando el número de platos teóricos. Este método se aplica según la norma ASTM D7169 para muestras con puntos de ebullición hasta 720 °C equivalente a la parafina externa con carbono 100. Esta norma permite obtener la distribución de puntos de ebullición verdaderos de crudos pesados, extra pesados, fondos atmosféricos y de vacío, entre otros. Para el análisis se pesaron cerca de 0.2 gramos de muestra en 10 ml de CS₂ aproximadamente. Luego, se tomó una alícuota de 1.5 ml de la solución anterior en un vial, el cual era ubicado en el portamuestras de un cromatografo de gases HP 6890.

1.2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear RMN La técnica de Resonancia Magnética Nuclear por ^1H y ^{13}C permite analizar las muestras de interés mediante un campo magnético y la inducción de ondas de radiación de radiofrecuencia. El principio básico de la técnica consiste en perturbar los espines magnéticos de los átomos que se encuentran en estado de equilibrio en una molécula con un intenso campo magnético, y una vez excitados se registra el periodo que toman las moléculas para volver a su estado inicial o en equilibrio como resultado del desdoblamiento de los niveles de energía inducidos por el campo.

Con los tiempos de relajación obtenidos y la intensidad de absorción es posible obtener información única para identificar grupos funcionales y la configuración estructural de los grupos en cada especie analizada, a partir del registro de señales en un gráfico conocido como decaimiento libre de magnetización. Posteriormente, estas señales son decodificadas aplicando transformada de Fourier para obtener el espectro de Resonancia Magnética (Douglas Skoog, 2001, Simpson et al. 2011, Singh et al. 2016). La técnica de espectroscopia de RMN de protones y ^{13}C proporciona información acerca de la periferia y estructura de las moléculas, los cuales pueden ser usados para obtener datos cuantitativos sobre la composición y variación estructural promedio de muestras complejas como los hidrocarburos, fondos de vacío y sus fracciones (ASTM D5292 – 99 (2009), Hauser et al. 2013¹, Sanchez et al. 2013).

Los hidrocarburos y sus fracciones están constituidos por un amplio número de compuestos, lo que hace imposible determinar la presencia de un compuesto en particular usando la técnica de espectroscopia RMN. Sin embargo, es posible realizar una caracterización química de los principales grupos o estructuras a partir de regiones específicas de los espectros. Entre tanto, el estudio de la combinación de estas regiones con datos de caracterización de análisis elemental provee información relevante para determinar los parámetros moleculares promedio considerando

las correlaciones propuestas por varios autores (O'Donnell et al. 1980, Qian et al. 1984, Poveda et al. 2012). Por tanto, el enfoque del análisis RMN para analizar estas mezclas es identificar y cuantificar las estructuras más comunes a partir de parámetros estructurales promedio tales como f_a , n_H , $\%C_a$, $\%C_{al}$, C_{ArAA} , C_{ArAAA} , entre otros.

Procedimiento: Los análisis de resonancia magnética nuclear RMN 1H y ^{13}C , se realizaron en un equipo Bruker AVIII, 400 MHz con campo de 9.4 T. Para los espectros RMN 1H se diluyeron los fondos de vacío y sus respectivas fracciones en cloroformo deuterado $CDCl_3$ y TMS (tetrametilsilano) a una concentración aproximada de 4 % en peso (% w/w). Para los espectros RMN ^{13}C las muestras se disolvieron con una solución de $CDCl_3$ a una concentración aproximada de 15 % con $Cr(acac)_3$ 0,05 M como reactivo de relajación. Los espectros obtenidos por RMN 1H y ^{13}C fueron integrados usando el programa Mestre 3.0 para obtener las áreas de las bandas necesarias para calcular los parámetros moleculares promedio.

1.2.3.3 Análisis elemental C, H, N Se realizó análisis elemental de C, H para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles usando un analizador elemental Perkin Elmer 2400 CHNS/O Series II System (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer, PerkinElmer, University of Kansas). El reporte de los resultados del análisis CHN/O se obtienen por combustión en presencia de oxígeno puro (CO_2 , H_2O , NO_x , y SO_2), los cuales son medidos con un detector de conductividad térmica TCD. Las pruebas fueron realizadas usando patrón estándar acetanilida (C: 71.09 %, H: 6.71 %, N: 10.36 % y O: 11.84 % en peso).

1.2.3.4 Espectrometría de masas La técnica de espectrometría de masas permite obtener iones en fase gaseosa, a partir de moléculas complejas como hidrocarburos, fondos de vacío y sus

fracciones extraíbles. Las moléculas se ionizan en una variedad de fragmentos debido al efecto inducido por el método de ionización, el cual genera un patrón de fragmentación único que puede ser usado como información útil para el análisis de un compuesto o mezcla de interés.

La ionización se realiza sobre una mezcla constituida por la muestra de interés y una sustancia usada como matriz, la cual es depositada sobre la superficie de spot del target, en donde se logra la cocrystalización de la muestra cuando el solvente es evaporado. Luego, la muestra es sometida a pulsos de laser al vacío, lo que provoca que la absorción de energía sea convertida como energía de excitación, dando lugar a la formación de especies cargadas en fase gaseosa.

La espectrometría de masas MALDI TOF/TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight) es una técnica que ha logrado evaluar sustancias en un amplio rango de masas moleculares, a partir de la fragmentación generada por la ionización de las especies debido a la absorción de la longitud de onda del láser. Los iones generados son acelerados y separados de acuerdo con su relación masa / carga (m/z) por la acción de un campo eléctrico pulsante y su registro es adquirido por el analizador de tiempo de vuelo con base en su relación m/z . De esta manera, los iones son representados en un espectro de masas de acuerdo a la intensidad o abundancia generada en función de la relación m/z (Millan et al. 2005, Eide et al. 2005, Zheng et al. 2015, Fergoug et al. 2016).

El peso molecular es una propiedad importante en las sustancias, sin embargo, en la mezcla de hidrocarburos se puede definir esta propiedad como el promedio de una distribución de pesos moleculares. La verdadera distribución del peso molecular de las fracciones pesadas del petróleo como los fondos de vacío y sus cortes es muy difícil de determinar. Los métodos más comunes para medir esta propiedad hacen uso de solventes que pueden inducir a la formación de asociaciones (Osmometría de presión de vapor VPO, cromatografía de permeación en gel GPC),

los cuales proporcionan efectos considerables sobre el peso molecular promedio (León et al. 2010). Para mejorar este problema, varios autores han considerado que la técnica de espectrometría de masas puede determinar pesos moleculares promedio más cercanos a la realidad (Redelius et al. 2015, Palacio et al. 2016).

Procedimiento: Las muestras fueron disueltas en tolueno a una concentración de 2000 ppm, a continuación se tomó una alícuota de 1 μ l y se ubicó en el spot del target (porta muestras). Para la toma de espectros se utilizó una mezcla de péptidos como agente de calibración, el cual es depositado junto con la matriz en el spot del target. Los espectros de masa MALDI TOF-TOF fueron adquiridos con el software Flexcontrol en el equipo ultraflex extreme de Bruker Daltonics, usando como fuente de iones un analizador TOF con láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd: YAG, 355nm), con rango de masas de hasta 500.000 Da con precisión de 1ppm.

Posteriormente, los espectros adquiridos con el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo fueron procesados y suavizados con el software flexianalysis 3.3, en el rango de masas comprendido entre 100 y 3500 Da. Finalmente, el peso molecular promedio se calculó con la siguiente expresión:

$$PM = \frac{\sum I_i PM_i}{I_i} \quad 2.1$$

Siendo PM el peso molecular promedio, I_i la intensidad y PM_i el peso molecular para cada especie m/z.

1.3 Resultados y analisis

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo experimental para cumplir con los objetivos propuestos en esta investigación. En la tabla 3, se muestran los resultados de caracterización de los fondos de vacío y el DMO previamente seleccionados para el desarrollo de la metodología de fraccionamiento y caracterización de fondos de vacío, usando la técnica de extracción en condiciones supercríticas.

Tabla 3.

Caracterización de fondos de vacío

Propiedad	CDX	U150 (FVU150)	DMO	Rubiales (FVRB)	Palagua (FVPal)
Densidad, gr/ml @ 15 °C	1.0115	0.9987	0.9633	1.0577	1.0251
Residuo Carbón Micro, % Peso	19.8	16.13	6.38	34.6	19.5
Azufre leco, % Peso	1.85	1.548	1.317	2.12	1.85
Nitrógeno, % peso				0.47	0.79
Saturados, % Peso	13.46	19.3	25.63	12.85	11.63
Aromáticos, % Peso	49.98	47.5	61.7	40.77	46.34
Resinas, % Peso	25.76	28.4	12.67	20.02	37.12
Asfaltenos, % Peso	10.8	4.8		26.36	4.91
Níquel, mg/kg	102.1	45.96	9.55	84.4	143
Vanadio, mg/kg	196.4	140.02	9.911	379	150
5	450.4	269.4	421.1	523.0	518.1
10	500.3	334.3	481.7	539.3	542.3
20	549	514.1	530.6	571.3	573.0
30	584.3	588.4	559.9	607.1	599.6
40	617.9	634.9	582.5	651.5	629.8
50	654.1	671.3	603.8	706.8	662.8
60	695.5	697.6	626.2		699.3
70	716.6		651.5		
80			685.3		
Recuperado, % Peso	67	71	89.2	52.6	67.0

1.3.1 Extracción fluida supercrítica de fondos de vacío con n-hexano El propósito de esta sección consiste en optimizar el número de fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío mediante extracción supercrítica, teniendo en cuenta como criterio de optimización la diferencia significativa en las propiedades fisicoquímicas entre los cortes obtenidos. En la figura 2 se muestra el diagrama experimental de la **metodología 1** para el fraccionamiento de los fondos de vacío CDX y FVU150 con n-hexano en condiciones supercríticas a 250 y 265 °C para el intervalo de presión entre 550 y 1250 psi.

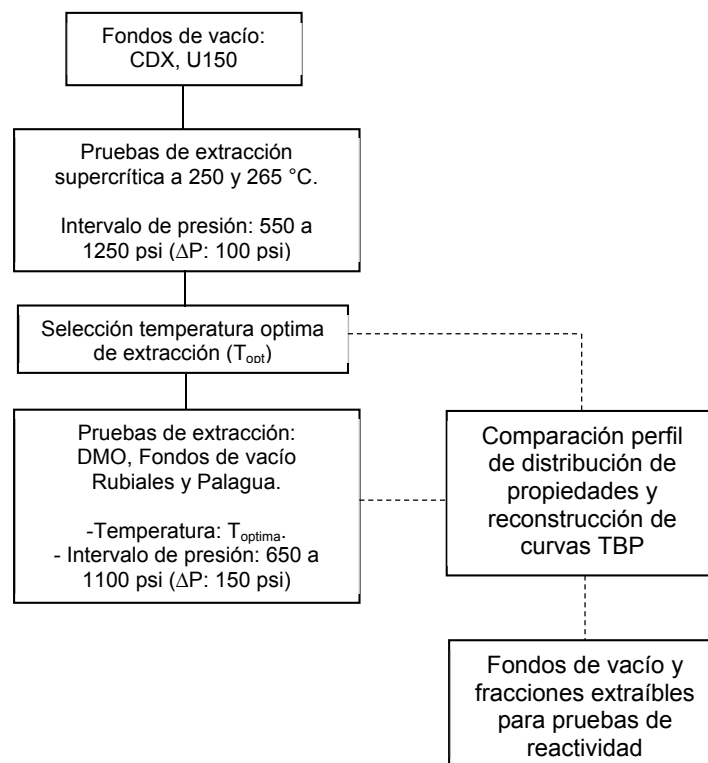
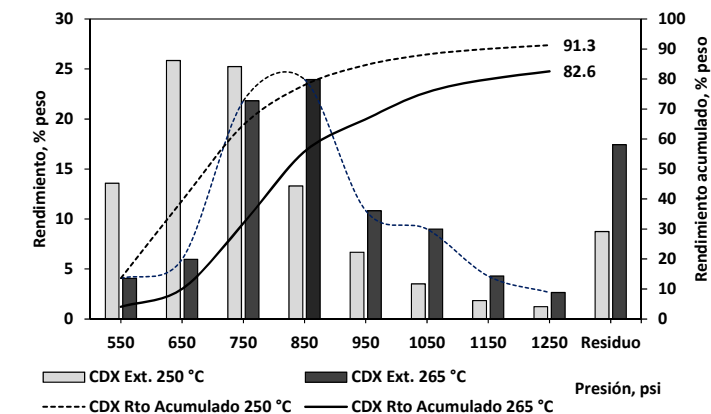


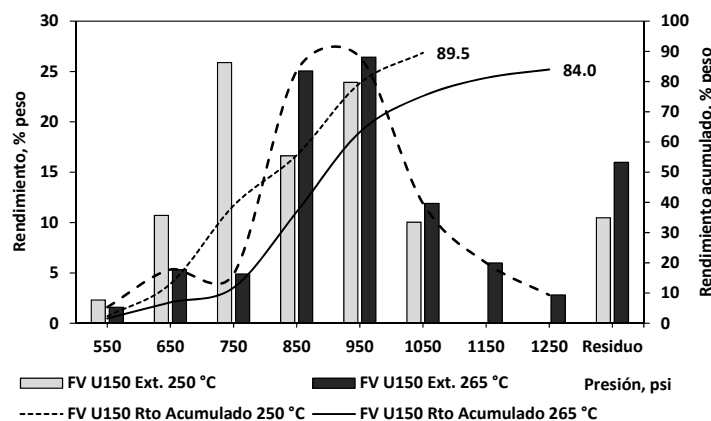
Figura 2. Diagrama metodología experimental para el fraccionamiento de fondos de vacío

En la figura 3 se reportan los resultados del rendimiento en peso de las fracciones obtenidas a partir de diferentes cargas. La tendencia de distribución de rendimiento en peso muestra que para una misma presión al aumentar la temperatura disminuye la cantidad de fracción extraída. Además,

para una misma temperatura el incremento de la presión también favorece la extracción hasta un valor máximo, a partir del cual la cantidad extraída se mantiene prácticamente constante aunque se aumente la presión, debido a la disminución de carga dentro de la columna principal. Una posible explicación a estos resultados, es debido a que el poder disolvente de un fluido aumenta al hacerlo su densidad; y para un fluido en condiciones supercríticas su densidad aumenta si aumenta la presión a temperatura constante y/o si disminuye la temperatura a presión constante (McHugh, 1986, Eckert et al. 1986, Sapkale et al., 2010).



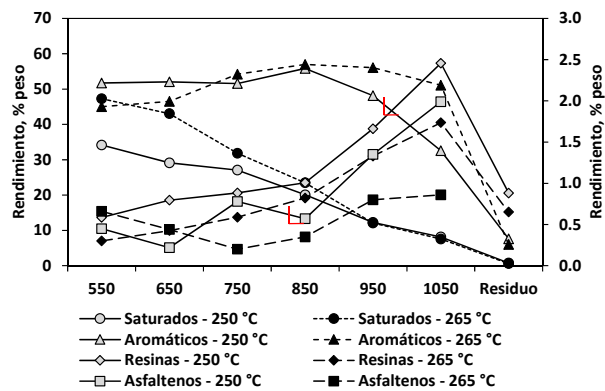
a



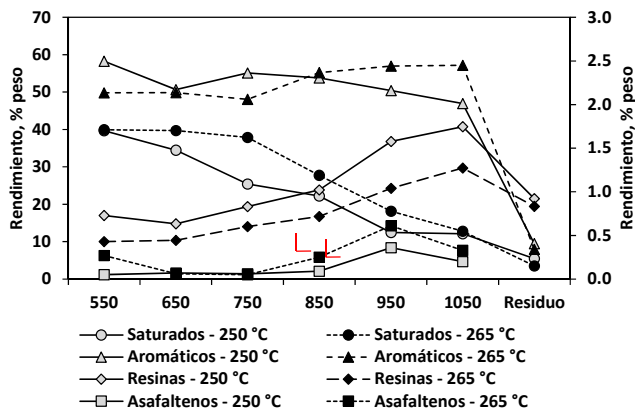
b

Figura 3. Distribución de rendimientos obtenidos por extracción supercrítica: a-CDX y b-FV U150

Los resultados muestran que el rendimiento acumulado para el fondo de vacío CDX para las pruebas a 250 y 265 °C es mayor en comparación con el fondo de vacío FVU150, a pesar que este último tiene mayor contenido de maltenos. Lo anterior puede ser debido a que el flujo promedio de n-hexano para las pruebas con el fondo de vacío a 250 y 265 °C fue de 42 y 41.2 ml/min, mientras que para el fondo de vacío U150 fueron de 41.5 y 40.6 ml/min, respectivamente. Lo anterior indica, que un mayor flujo de solvente en condiciones supercríticas para un tiempo constante de prueba favorece la transferencia de masa de los componentes de los fondos de vacío. Además, los resultados muestran que a 250 °C el solvente presenta mayor selectividad en la extracción en el intervalo de presión entre 650 y 950 psi. Sin embargo, las pruebas realizadas a 265 °C muestran una distribución más uniforme y con rendimientos significativos en el intervalo de presión comprendido entre 550 y 1250 psi.



a



b

Figura 4. Distribución composicional SARA de fondos de vacío obtenidos por extracción supercrítica: a-CDX y b-FV U150

En la figura 4 se muestra el perfil de distribución de la composición SARA de los fondos de vacío a partir de sus fracciones extraíbles. La fracción de saturados se concentra en las primeras fracciones y disminuye a medida que incrementa la presión de extracción. Los resultados muestran que a 265 °C, las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío presentan mayores contenidos de saturados en comparación con las fracciones extraíbles a 250 °C. Por otra parte, a 265 °C la concentración de saturados tiende a ser mayor para las fracciones extraíbles del fondo de vacío FVU150 en todo el intervalo de presión, en comparación a las fracciones del fondo de vacío CDX.

De la misma manera, el contenido de saturados a 250 °C para las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío U150 tiende a ser mayor en relación con las fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío CDX. En este sentido, se puede decir que las fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío FVU150 presentan mayor contenido de saturados, debido a su mayor composición y relación de compuestos saturados en el fondo de vacío inicial.

En relación con las resinas, su contenido incrementa en las fracciones a medida que aumenta la presión de extracción. Además, los resultados muestran que las fracciones extraíbles a 250 °C, a partir de los dos fondos de vacío presentan mayores contenidos de resinas en comparación con las fracciones obtenidas a 265 °C. A pesar que el fondo de vacío FVU150 tiene mayor contenido de resinas, solo las fracciones extraíbles entre 550 y 850 psi tienden a contener mayores concentraciones en comparación con las fracciones del fondo de vacío CDX. En este sentido, se puede decir que el n-hexano bajo estas condiciones presenta mayor selectividad para extraer resinas del fondo de vacío FVU150. Asimismo, es posible que el fondo de vacío U150 presente mayor contenido de resinas de menor complejidad.

Entre tanto, los resultados muestran que a 265 °C el contenido de aromáticos para las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío CDX aumenta a medida que incrementa la presión de extracción hasta un valor máximo de 850 psi, pero luego tiende a disminuir su contenido para mayores presiones de extracción. Además, su contenido es menor en las fracciones obtenidas a 265 °C en el rango de presión entre 550 a 850 psi, pero luego se invierte el contenido de aromáticos en comparación con los valores encontrados en la prueba de extracción a 250 °C.

Por otra parte, el contenido de aromáticos en las fracciones obtenidas a 250 °C a partir del fondo de vacío FVU150 tiende a disminuir con el incremento de la presión. Sin embargo, cuando la prueba se realiza a 265 °C su contenido de aromáticos tiende a aumentar con el incremento de la presión. Los resultados obtenidos a partir de los fondos de vacío CDX y FVU150 muestran que a pesar de tener valores cercanos en el contenido de aromáticos y resinas, se puede indicar de acuerdo a su distribución por solubilidad que su naturaleza y composición química es diferente. Asimismo, se puede decir que la distribución composicional de los maltenos en las fracciones obtenidas por extracción supercrítica depende de la naturaleza de las cargas.

En cuanto al contenido de asfaltenos, los resultados muestran que estas especies se concentran en su mayor porcentaje en la fracción residual. Lo anterior puede ser debido a la diferencia en los parámetros de solubilidad entre los asfaltenos y el solvente (Marufuzzaman et al. 2015). Por tanto, cuando los asfaltenos se mezclan con el n-hexano tienden a precipitar en el fondo de la torre de fraccionamiento durante el periodo de estabilización para la extracción de la primera fracción. Además, a medida que se extraen los maltenos con el aumento de la presión, los asfaltenos tienden a precipitar con mayor facilidad debido al exceso de solvente.

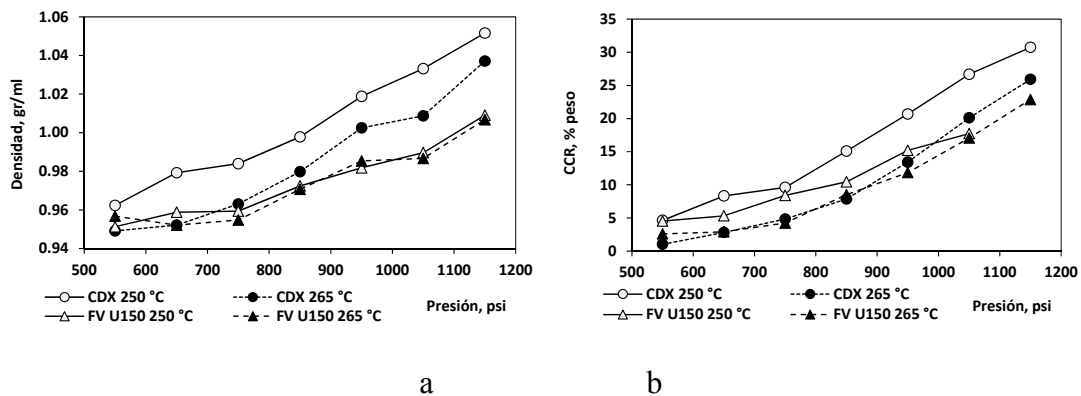
Por otra parte, se puede indicar que los maltenos son totalmente solubles en n-hexano en condiciones líquidas, pero a medida que aumenta la presión en condiciones supercríticas a temperatura constante, el parámetro de solubilidad del n-hexano incrementa y por tanto, esta propiedad facilita la separación de los componentes de los maltenos de menor a mayor complejidad en aromaticidad (Marufuzzaman et al. 2015, Mohan et al. 2013). Lo anterior se puede esclarecer considerando los resultados obtenidos por Alboudwarej et al. 2003 ^[73], Akbarzadeh et al. 2004 ^[74], Nikookar et al. 2008 ^[75], en donde lograron establecer que los parámetros de solubilidad de las fracciones SARA en crudos pesados y fondos de vacío en solventes parafínicos en condiciones supercríticas presentan un orden creciente como saturados < aromáticos < resinas < asfaltenos.

En relación al contenido de asfaltenos, se observa que su contenido es poco significativo en las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío U150, en donde su valor promedio está cerca del 0.14 y 0.26 % en peso en condiciones de temperatura de extracción a 250 y 265 °C, respectivamente. En cuanto a las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío CDX a 265 °C el contenido de asfaltenos oscila entre 0.2 a 0.85 % en peso. Sin embargo, para una temperatura de extracción de 250 °C se obtiene un aumento en el contenido de asfaltenos que oscila entre 0.4 a 1.99 % en peso, a medida que incrementa la presión de extracción.

Lo anterior puede ser debido a que la solubilidad de los asfaltenos de menor complejidad depende en gran medida de las fuerzas intermoleculares entre los aromáticos, resinas y el mismo solvente; entre tanto, bajo estas condiciones de extracción el aumento del parámetro de solubilidad de estas fracciones es cercano al parámetro de solubilidad del solvente el cual aumenta al hacerlo la presión a temperatura constante. Asimismo, el mayor contenido de asfaltenos en las fracciones a partir del fondo de vacío CDX también se debe al mayor contenido de asfaltenos en el fondo de vacío inicial en comparación con el fondo de vacío FVU150.

En resumen, al relacionar el rendimiento de extracción con el análisis composicional SARA, se puede observar que en las pruebas de extracción realizadas a 250 °C se obtienen mayores rendimientos de extracción en comparación con las pruebas realizadas a 265 °C, pero este incremento es compensado en cada fracción obtenida por el incremento del contenido de resinas. Además, los resultados permiten evidenciar que el rendimiento de extracción está limitado por la naturaleza de los compuestos y su porcentaje composicional SARA.

En la figura 5, se muestran los resultados de las tendencias de la densidad, contenido de azufre y contenido de carbón conradson para las fracciones obtenidas a partir de los fondos de vacío en cada una de las pruebas realizadas.



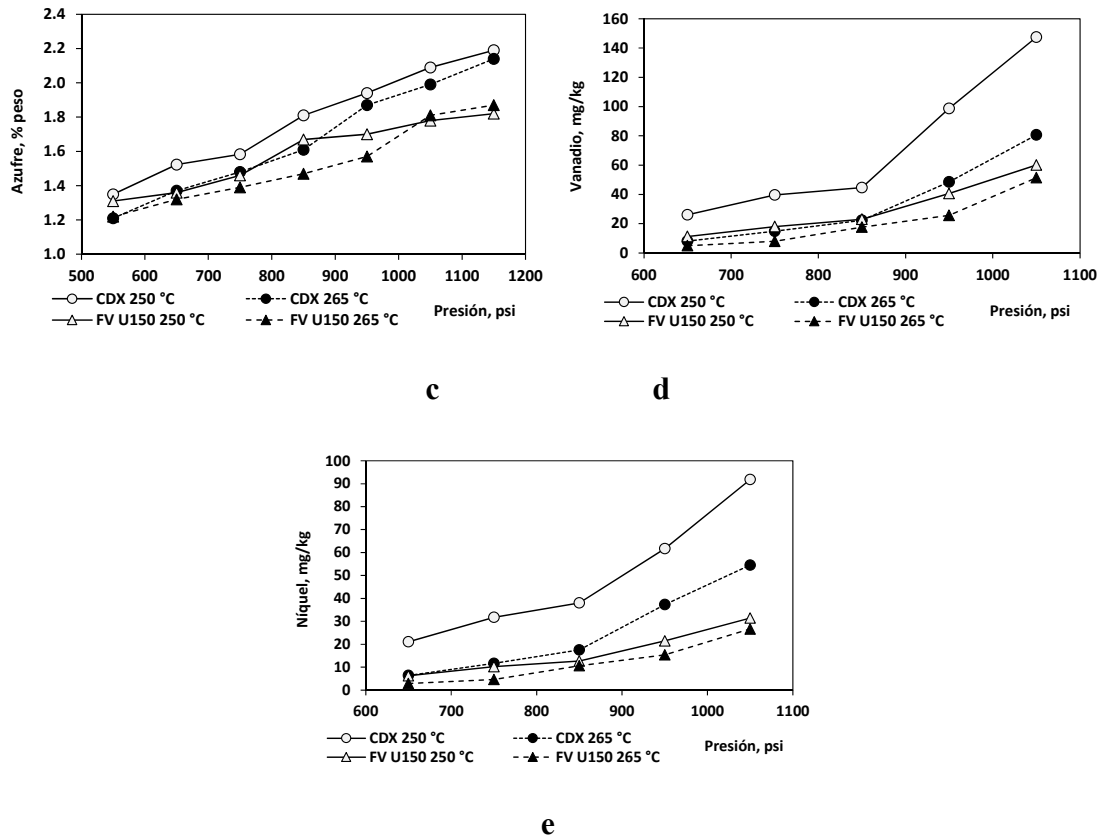


Figura 5. Distribución de propiedades de fondos de vacío obtenidos por extracción supercrítica: a-Densidad, b-CCR, c-Azufre, d-Vanadio y e-Níquel

Por ejemplo, en la figura 5a se observa que el perfil de densidad de las fracciones obtenidas para un mismo fondo de vacío incrementa con el aumento de la presión de extracción a temperatura constante. De este modo, los resultados muestran que las densidades para las fracciones obtenidas a 250 °C a partir del fondo de vacío CDX son mayores en comparación con las densidades obtenidas a 265 °C. Ese aumento de densidad en las fracciones se debe principalmente a la pérdida de sus fracciones más livianas, dejando como resultado una concentración de fracciones más pesadas en los cortes consecutivos.

En la figura5b se observa que el contenido de CCR incrementa en las fracciones obtenidas a partir de los dos fondos de vacío con el incremento de la presión de extracción. Asimismo, para

condiciones de temperatura de 250 °C el contenido de CCR en las fracciones es mayor en comparación con las fracciones extraíbles a 265 °C para los dos fondos de vacío. En forma general, el contenido de CCR en las fracciones extraíbles está asociado en gran medida con el aumento en el contenido de aromáticos, resinas y asfaltenos en los cortes extraídos. Lo anterior se puede esclarecer teniendo en cuenta que la formación de CCR en la prueba de análisis ASTM 4530 se realiza a altas temperaturas, por tanto las moléculas de gran tamaño se rompen y forman radicales libres para generar compuestos más livianos y especies poliaromáticas que tienden a promover la formación de coque, mediante múltiples reacciones de condensación (Alvarez et al. 2011, Kok et al. 2013, Mikhail et al. 2016).

Es importante tener en cuenta que a medida que las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío adquieren mayor complejidad con el incremento de la presión de extracción, también existen altas probabilidades en que estas fracciones adquieran mayor contenido de estructuras con heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno. Por ejemplo, en trabajos similares Zhao et al. 2005, han reportado que las especies dominantes en las fracciones obtenidas a partir de residuos de petróleo son de tipo tiofenos y sulfuros, y cantidades no significativas de sulfoxidos y sulfonas. Además, con los resultados obtenidos lograron evidenciar que a medida que las fracciones se hacen más pesadas y complejas aumenta el contenido de tiofenos y sulfuros.

Por otra parte, en la figura 5d y 5e se observa que el contenido de níquel y vanadio aumenta a medida que las fracciones obtenidas se hacen más pesadas. Asimismo, el contenido de metales distribuidos en cada fracción, a partir de diferentes fondos de vacío, está asociado o es proporcional a la naturaleza de los constituyentes y al contenido de metales en el fondo de vacío de partida. De esta forma, en estudios similares se ha logrado establecer que el incremento del contenido de

heteroátomos, níquel y vanadio se encuentran distribuidos en especies con aumento de anillos poliaromáticos (Shi et al. 1997, Mullins, 2007, Zhao et al. 2007).

El contenido de CCR, azufre, metales y densidad en las fracciones extraíbles a partir de los fondos de vacío Rubiales y Palagua manifiestan una tendencia similar en sus formas. Por otra parte, los resultados indican que la disminución de la temperatura del proceso a 250 °C incrementa el rendimiento de extracción y distribución de especies más complejas, lo cual permite que el perfil de distribución de las propiedades sean mayores en comparación con las tendencias obtenidas a 265 °C.

En la figura 6 se comparan las propiedades tales como densidad, contenido de azufre y CCR, y contenido de metales, entre las fracciones consecutivas para cada fondo de vacío entre 550 a 1150 psi con incrementos de progresivos de 100 psi. Los resultados permiten evidenciar que las fracciones extraíbles en orden consecutivo con el incremento de la presión a temperatura constante de 265 °C, en los dos fondos de vacío muestran diferencias significativas con respecto a las fracciones extraíbles bajo las mismas condiciones de presión a 250 °C. En este sentido, se puede indicar que las fracciones obtenidas con el incremento de la presión de extracción para diferentes temperaturas de proceso adquieren un incremento de complejidad. Sin embargo, se deja en evidencia que las fracciones extraíbles con incremento consecutivos de 100 psi a 265 °C presentan mayor variabilidad en sus propiedades y composición.

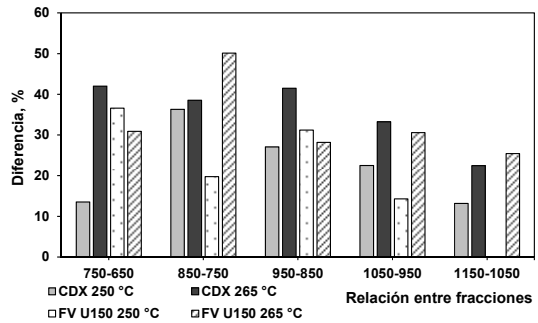
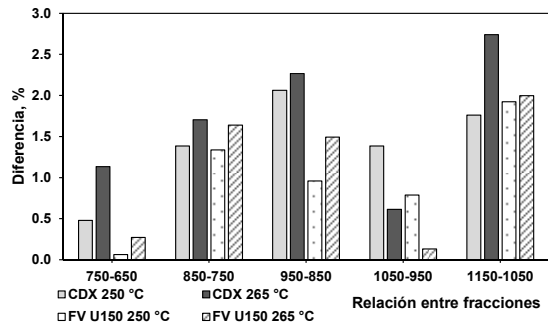
En cuanto a las curvas de destilación, en la figura 2.7 se ilustran los datos de destilación simulada de las fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío CDX. En las gráficas se observa que las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío muestran un aumento en el punto inicial de ebullición con el incremento de la presión a temperatura constante. Al comparar la tendencia de las fracciones obtenidas a 650, 850 y 1150 psi, se puede observar una mayor

diferencia en los puntos iniciales de ebullición de las fracciones extraíbles a 265 °C en relación con las fracciones obtenidas a 250 °C.

Por otra parte, los puntos iniciales de ebullición entre los cortes consecutivos obtenidos a 250 y 265 °C no presentan una gran diferencia posiblemente a las trazas de componentes livianos de las fracciones SARA que se pueden distribuir en todas las fracciones, como consecuencia de los efectos de solubilidad entre los componentes de los maltenos con el solvente en todo el rango de presión de extracción. Lo anterior se puede esclarecer al considerar que la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas se realiza por diferencias de solubilidad entre el solvente y las fracciones a extraer.

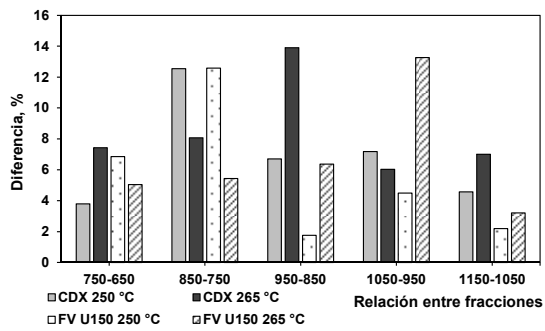
En forma general, considerando la diferencia de las propiedades, la tendencia de las curvas de destilación simulada en las fracciones extraíbles y la distribución de los rendimientos en forma gaussiana, se puede establecer que la temperatura de 265 °C puede ser usada como temperatura óptima de extracción, teniendo en cuenta que para esta temperatura es posible obtener una distribución de fracciones con propiedades y cantidades significativas.

Cuando se realizan extracciones con incremento de presión de 100 psi a 265°C, se obtienen fracciones con rendimientos considerables en todo el intervalo de presión en comparación con los rendimientos obtenidos a 250 °C. Por tanto, esta observación es de significativa importancia teniendo en cuenta que la caracterización y los posteriores ensayos de reactividad se podrían limitar, debido a la cantidad requerida para los análisis tanto de las fracciones como de los productos obtenidos en la reactividad por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico con catalizador disperso.

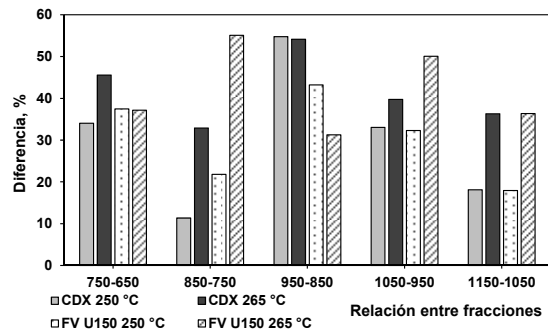


a

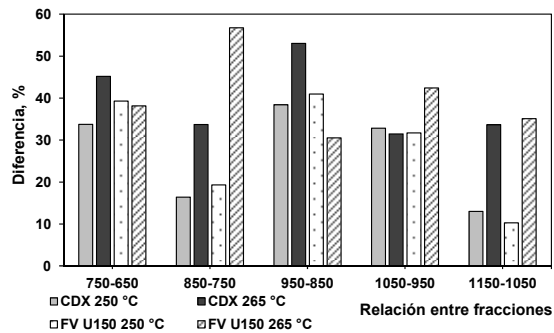
b



c



d



e

Figura 6. Diferencia porcentual en las propiedades de los cortes consecutivos: a-Densidad, b-CCR, c-Vanadio, d-Níquel y e-Azufre

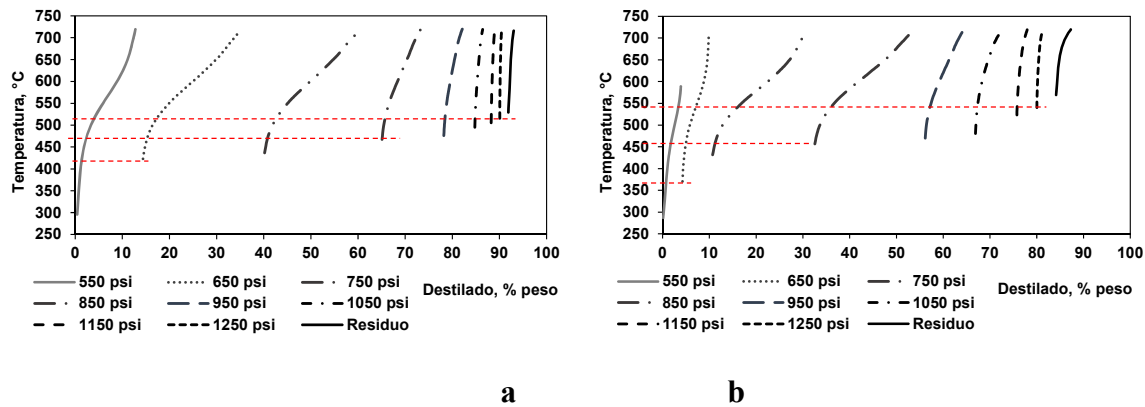


Figura 7. Distribución de curvas de destilación de las fracciones extraíbles a partir de fondos de vacío: a-CDX a 250 °C y b-CDX a 265 °C

Teniendo en cuenta esta limitante y considerando los resultados obtenidos anteriormente, para el desarrollo de la **segunda metodología** se ajustó el proceso de extracción a 265 °C, con el propósito de obtener cuatro fracciones representativas para los fondos vacío Rubiales y Palagua.

Para cumplir este propósito, se seleccionó el DMO proveniente del proceso de desasfaltado de la refinería de Barrancabermeja como referente, el cual fue sometido al fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas, usando presiones de extracción de 650, 800, 950 y 1100 psi. Para corroborar la veracidad de los resultados, estos fueron comparados con los resultados obtenidos en la prueba de fraccionamiento a 265 °C en el intervalo de presión comprendido entre 550 a 1250 psi.

En la figura 8 se muestran los rendimientos de extracción de las fracciones obtenidas para las dos pruebas realizadas a 265 °C, para los intervalos de presión de 550 a 1250 psi y entre 650 a 1100 psi, respectivamente. Como se describió anteriormente, la densidad del solvente por encima del punto crítico es una propiedad clave para el control de la solubilidad, el cual puede ser afectado tanto por la temperatura como por la presión.

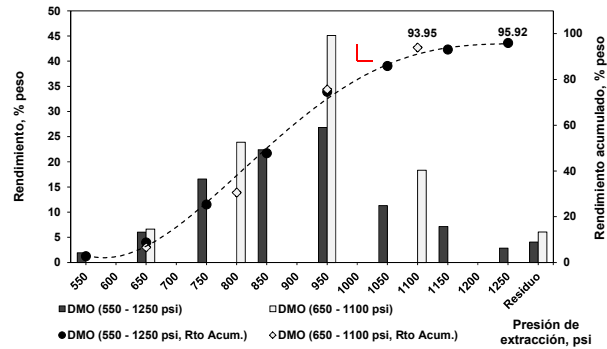


Figura 8. Comparación del rendimiento de las fracciones obtenidas a partir del DMO

Los resultados muestran que un incremento gradual de 150 psi en el intervalo de presión de 650 a 1100 psi, aumenta la solubilidad de los componentes y proporciona rendimientos significativos para las fracciones extraíbles en todo el intervalo presión. Además, el rendimiento acumulado es cercano al valor obtenido con las fracciones extraídas en el intervalo de presión de 550 a 1250 con gradientes de presión de 100 psi. En la figura 9 se comparan los resultados de caracterización de las fracciones extraíbles con incrementos de progresivos de presión de 100 y 150 psi.

A la luz de los resultados se puede evidenciar que las fracciones extraíbles en el intervalo de presión de 650 a 1100 psi muestran mayores diferencias entre cada corte consecutivo en comparación con las fracciones obtenidas entre 550 y 1250 psi con incremento lineal de 100 psi, especialmente en las primeras y últimas fracciones. Por otra parte, en la figura 2.10 se muestran las curvas de destilación de las fracciones extraíbles a partir del DMO a 265 °C, bajo diferentes condiciones de presión. Es importante destacar que las fracciones extraíbles a 650, 800, 950 y 1100 psi presentan diferencias superiores a los 50 °C sobre el punto inicial de ebullición en cada corte consecutivo, y sus valores son mayores en comparación con los resultados de las fracciones extraíbles en el intervalo de presión de 550 a 1250 psi.

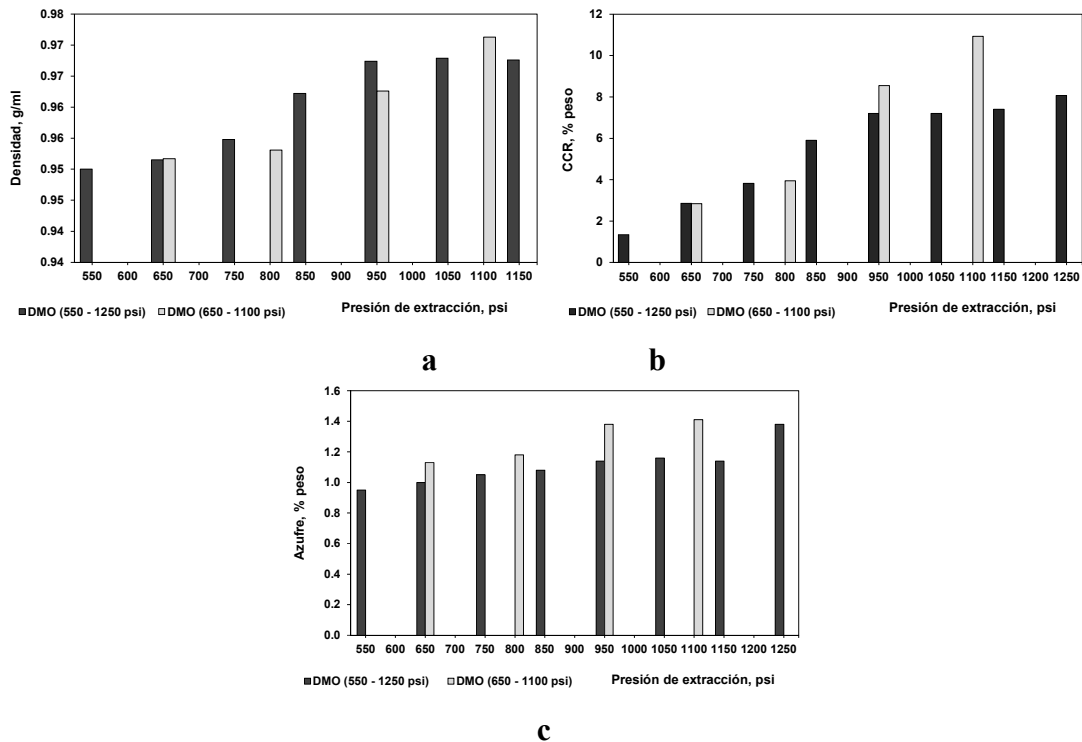


Figura 9. Distribución de propiedades del DMO por extracción supercrítica a 265 °C: a-Densidad, b-CCR, c-Azufre

En este sentido, los resultados indican que el n-hexano en condiciones supercríticas es selectivo y su poder de solubilidad incrementa con la presión, lo cual favorece la extracción de fracciones con aumento de complejidad a medida que incrementa la presión.

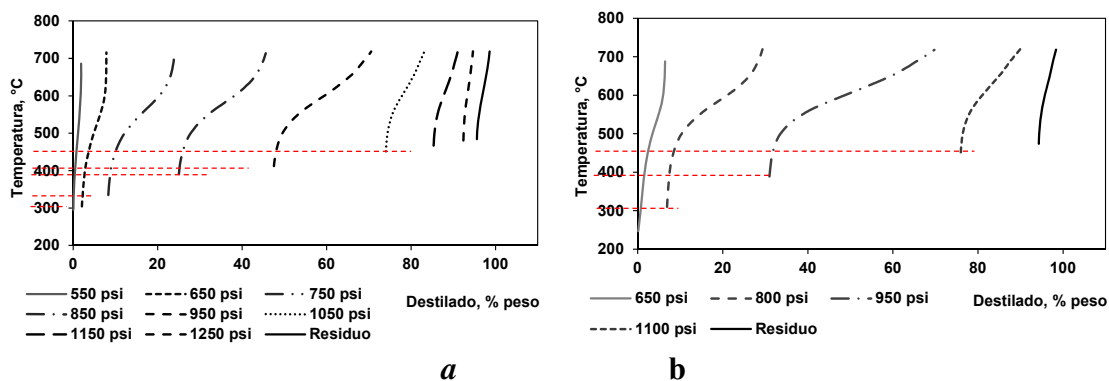


Figura 10. Distribución de curvas de destilación de las fracciones extraíbles a partir del DMO a 265 °C: a- ΔP 100 psi y b- ΔP 150 psi

En resumen, los resultados obtenidos en esta parte de la investigación indican que la metodología 2 desarrollada para obtener 4 fracciones a partir de un mismo fondo de vacío, en el proceso de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C y presiones de extracción de 650, 800, 950 y 1100 psi, permite obtener fracciones con cantidades y propiedades bien diferenciadas entre sí. A continuación se muestran los resultados de caracterización de las fracciones extraíbles a partir de los fondos de vacío Rubiales y Palagua, usando n-hexano en condiciones de temperatura a 265 °C en el rango de presión comprendido entre 650 a 1100 psi.

1.3.2 Propiedades y composición de fondos de vacío de crudos típicos de Colombia Dos fondos de vacío de crudos típicos de Colombia fueron sometidos al proceso de fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas y fueron separados en 4 fracciones livianas y una fracción no extraíble clasificada como residuo (residuo asfaltenico). En esta sección, se caracterizaron las fracciones usando análisis de espectrometría de masas MADI TOF / TOF y resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C , con el propósito de comprender la variación en la composición de las fracciones obtenidas a partir de cada fondo de vacío. En la tabla 4 se muestra el resumen de caracterización de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

La figura 11 muestra los resultados sobre la distribución de pesos moleculares m/z , para los dos fondos de vacío y sus respectivas fracciones extraíbles en condiciones de extracción supercrítica. En relación a los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, se observa que sus constituyentes cubren un amplio intervalo de pesos moleculares de acuerdo a la relación m/z . Asimismo, se observa que el fondo de vacío Rubiales presenta mayor abundancia en el rango de masa entre 550 y 2500 m/z . Mientras el fondo de vacío Palagua muestra mayor abundancia en el rango de masa de 220 a 550 m/z , aproximadamente.

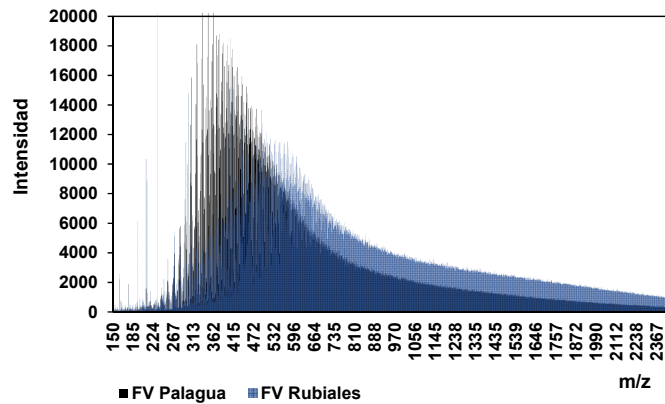
Tabla 4.

Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones mediante RMN 1H y 13C

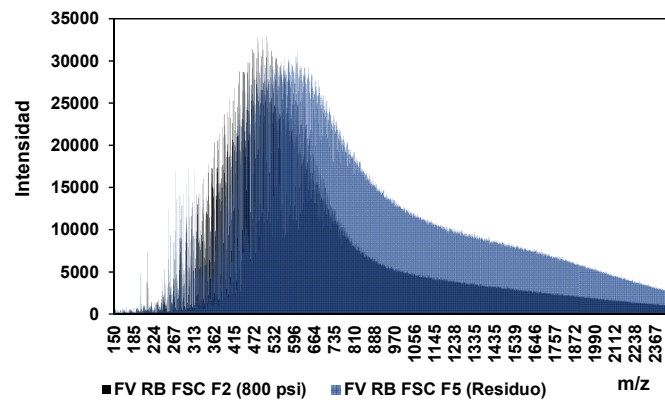
Propiedades	FV RB	FVRB FSC F2 800 psi	FVRB FSC F3 950 psi	FVRB FSC F5 Residuo o	FV Pal.	FV Pal. FSC F1 650 psi	FV Pal. FSC F2 800 psi	FV Pal. FSC F3 950 psi	FV Pal. FSC F4 1100 psi	FV Pal. FSC F5 Residuo
Rendimiento, % peso	100	17.68	22.29	44.04	100	12.57	22.38	23.74	14.49	26.82
Nitrógeno, % peso, KU	0.47	0.29	0.26	0.87	0.79	0.39	0.51	0.56	0.76	1.12
Peso molecular, MALDI	771	969	---	1108	743	---	---	1092	1192	1220
H gamma (Hy)	41.09	41.76	40.12	39.96	35.65	42.56	35.24	35.81	38.77	37.65
H beta (Hb)	43.90	47.10	48.58	41.55	50.35	44.76	52.92	51.63	45.41	43.87
H alfa (Ha)	9.43	7.07	7.58	9.29	9.91	8.95	9.75	9.87	10.86	11.28
Hdar + Hmar	5.58	4.07	3.72	9.20	4.09	3.72	2.09	2.69	4.96	7.20
Car-ch3	3.36	4.70	3.97	2.78	3.96	5.86	5.06	3.92	4.09	3.08
Car-H + Cp	19.88	9.32	11.52	25.05	12.97	8.38	8.08	9.91	12.12	21.24
Car-aa	12.66	5.88	6.97	16.06	8.72	6.24	5.85	6.67	7.66	13.48
Car-n	6.76	3.11	3.82	8.80	5.03	3.58	3.42	3.71	4.27	7.56
Car-alk	9.18	2.00	3.93	9.82	7.86	5.41	4.34	4.68	4.43	8.77
Cal	41.99	64.77	60.37	32.64	52.76	60.15	62.92	60.19	57.43	39.39
Car	45.21	21.59	26.14	54.42	33.09	25.14	22.98	24.44	27.74	46.49
Caa	6.56	1.47	2.11	10.04	3.36	1.84	1.57	1.93	2.49	7.30
Caaa	16.83	7.63	9.58	21.11	10.74	6.73	6.74	8.13	9.86	17.66
C/H	0.80	0.69	0.70	0.96	0.73	0.64	0.74	0.74	0.75	0.88
Ra	12.70	5.55	6.85	16.58	8.05	5.29	5.15	6.03	7.17	13.48
Fa	0.52	0.25	0.30	0.63	0.39	0.29	0.27	0.29	0.33	0.54
nH	10.01	13.57	12.70	9.77	9.68	10.75	10.04	9.86	8.75	8.22
φ	0.81	0.90	0.86	0.83	0.78	0.80	0.83	0.83	0.85	0.83

La distribución de los iones en los espectros de masas y el peso molecular promedio calculado a partir de sus intensidades de las gráficas de la figura 11, revelan que las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío se hacen más pesadas y complejas conforme incrementa la presión de extracción a temperatura constante.

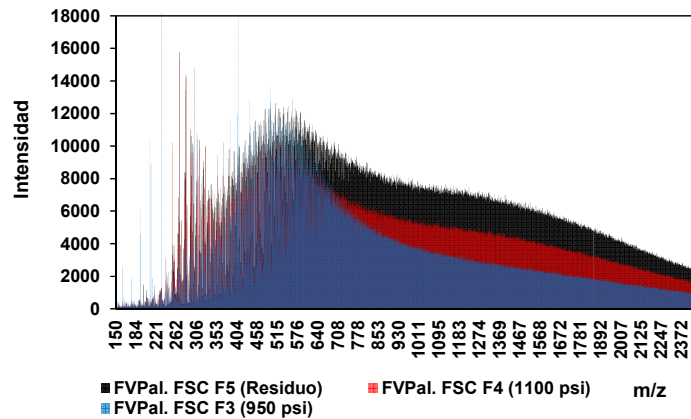
Por otra parte, las gráficas de las figuras 11 b y 11 c indican que el uso de la técnica de extracción y fraccionamiento en los fondos de vacío permite identificar una mayor abundancia de las especies de mayor relación m/z. Es muy probable que las especies más abundantes de las fracciones SARA del fondo de vacío inicial tienden a solapar las especies menos abundantes.



a



b



c

Figura 11. Distribución m/z por MALDI TOF/TOF: a- FV Rubiales (FVRB) y FV Palagua (FVPal), b- Fracciones FV RB, c- Fracciones FV Pal

Por tanto, el fraccionamiento de fondos de vacío con *n*-hexano en condiciones supercríticas muestra que las especies de mayor masa con menor abundancia en cierto grado pueden pasar con el material más abundante sin ser detectado. Estas observaciones son comparables con los resultados obtenidos por Millan et al. 2005, y Trejo et al. 2007, en el estudio de crudos pesados y asfaltenos, en donde han logrado evidenciar una variabilidad en las intensidades de iones con alta relación m/z cuando estas muestras son analizadas como una sola mezcla y cuando se analizan por fracciones obtenidas a partir de cromatografía de exclusión por tamaños SEC.

En forma general, la caracterización muestra que los fondos de vacío Rubiales y Palagua por sus valores de densidad de 1.0577 y 1.0251 se clasifican como fracciones extra pesadas del petróleo, debido a sus valores de API inferiores a 10, siendo de 2.3 y 6.5, respectivamente. Además, estos fondos de vacío tienen altos contenidos de azufre y nitrógeno con valores de 2,12-1.85, y de 0.709-0.905 % en peso. Por otra parte, los parámetros moleculares promedio como C_{aa} , C_{aaa} , y el factor de aromaticidad f_a , permiten evidenciar diferencias significativas en las muestras teniendo en cuenta que estas cargas contienen el mayor porcentaje de especies de aromáticos,

resinas y asfaltenos de mayor complejidad provenientes del crudo de partida. Asimismo, los resultados muestran, de acuerdo a la composición SARA y parámetros moleculares, que el fondo de vacío Rubiales presenta mayor carácter aromático.

A pesar que los fondos de vacío presentan bajos valores API, los resultados de fraccionamiento ratifican que la técnica empleada de extracción en condiciones supercríticas es una herramienta que tiene la ventaja de poder separar cargas complejas y pesadas en comparación a otras técnicas. De esta manera, los resultados de la tabla 4 muestran que las fracciones extraíbles presentan diferencias en su composición química como lo expresa el aumento de la relación C/H con el incremento de la presión de extracción, en donde los constituyentes de las fracciones SARA juega un papel importante.

En este sentido, en la figura 12 se puede observar un mayor rendimiento de extracción en las fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío Palagua, debido a su mayor contenido de maltenos (saturados, aromáticos y resinas) que corresponde al 95.09 % en peso, en comparación con el contenido de maltenos del fondo de vacío Rubiales, el cual presenta un contenido de maltenos de 73.64 % en peso.

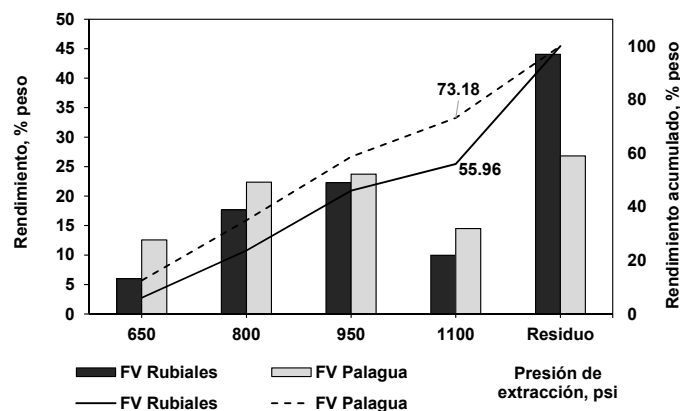


Figura 12. Distribución del rendimiento de fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío

La figura 13 muestra la distribución SARA en los fondos de vacío Rubiales y Palagua; la fracción de saturados disminuye a medida que las fracciones se hacen más pesadas, pero su concentración es mayor en los dos primeros cortes, siendo mayor en las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Rubiales. Sin embargo, el balance de masa se compensa con el incremento del contenido de resinas en cada corte consecutivo.

Por otra parte, el contenido de aromáticos aumenta a medida que las fracciones se hacen más pesadas. Por ejemplo, el contenido de aromáticos en las dos primeras y dos últimas fracciones del fondo de vacío Rubiales está en el promedio del 49 y 60 % en peso. Mientras en el fondo de vacío Palagua la primera fracción contiene el 50.7 % en peso, pero en los últimas fracciones su contenido está en un valor relativamente constante cerca del 58.5 % en peso. La fracción residual de los dos fondos de vacío está conformada principalmente por asfaltenos y su valor promedio corresponde cerca del 50 % en peso. En resumen, los resultados presentados demuestran que la separación de los fondos de vacío por extracción con n-hexano en condiciones supercríticas, está gobernada por la solubilidad, el contenido y composición química de las fracciones SARA del fondo de vacío inicial.

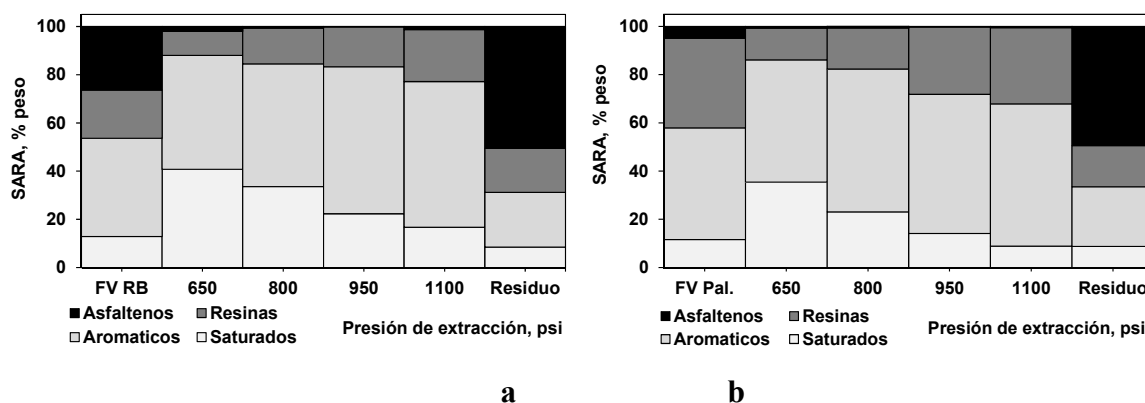
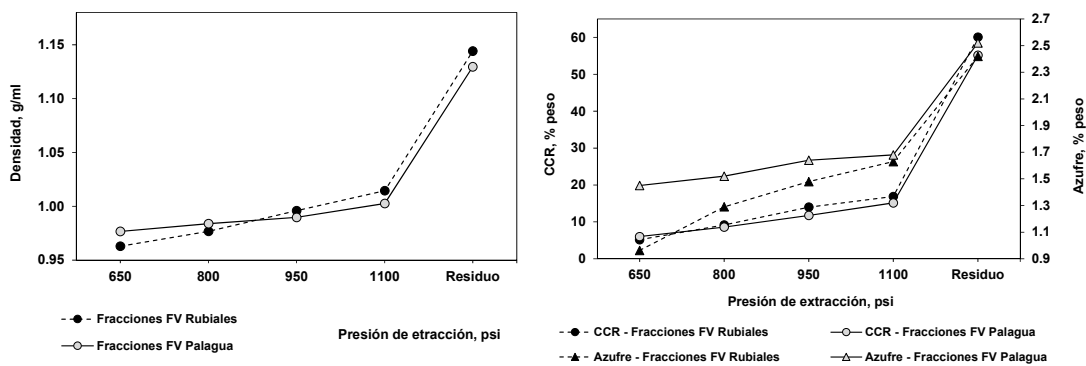


Figura 13. Distribución del análisis composicional SARA en fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a-FV Rubiales (FV RB) y b- FV Palagua (FV Pal)

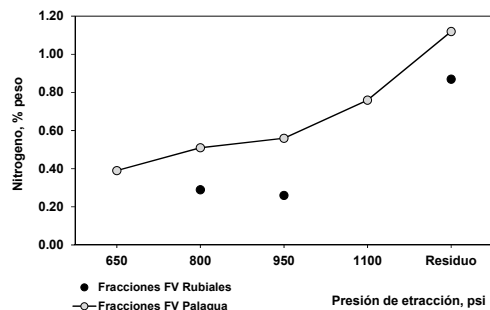
Los resultados de la figura 14 muestran que las fracciones obtenidas por extracción supercrítica tienen incrementos en las propiedades como densidad, contenido de azufre y CCR con el incremento de la presión de extracción. En relación con el contenido de CCR se observa que las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío presentan tendencias de formación con diferencias poco significativas.

Sin embargo, la fracción residual del fondo de vacío Rubiales muestra una leve diferencia en la formación de CCR con respecto a la fracción residual del fondo de vacío Palagua. Lo anterior se puede atribuir a la diferencia en la composición química de los componentes de las fracciones SARA, teniendo en cuenta que su contenido en las fracciones residuales presenta diferencias poco significativas. Por ejemplo, el contenido de resinas y asfaltenos para la fracción residual del fondo de vacío Rubiales es de 18.3 y 50.6 % en peso, mientras que el contenido de estas especies en la fracción residual del fondo de vacío Palagua es de 17.1 y 49.4 % en peso. De esta forma, los resultados del análisis composicional SARA en las fracciones residuales permiten esclarecer que en las fracciones residuales de cada fondo de vacío se concentra el mayor contenido de especies poliaromáticas con alta relación C/H, las cuales tienden a promover la formación de CCR.



a

b



c

Figura 14. Distribución de propiedades en fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a- Densidad, b- Contenido de azufre y CCR, y c-Contenido de nitrógeno

En cuanto a la distribución de azufre, se puede decir que su concentración aumenta a medida que las fracciones son más pesadas y complejas. Sin embargo, se observa una diferencia significativa en el contenido de azufre y nitrógeno entre las fracciones extraíbles a partir de cada fondo de vacío. Por ejemplo, se observa que las fracciones del fondo de vacío Rubiales presentan mayor contenido de azufre en todas las fracciones extraíbles, pero al mismo tiempo estas fracciones presentan menor contenido de nitrógeno en comparación a las fracciones extraíbles del fondo de vacío Palagua. Lo anterior se puede atribuir a que el fondo de vacío Palagua presenta una relación de 0.87 y 1.68 en el contenido de azufre y nitrógeno con respecto al fondo de vacío Rubiales. De la misma manera, los resultados muestran un aumento en el contenido de metales a medida que las fracciones se hacen más pesadas. Sin embargo, el contenido de metales se concentra con mayor preferencia en las fracciones residuales de cada fondo de vacío.

A pesar que las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío tienen una tendencia particular respecto a su composición, los resultados muestran que estas fracciones presentan propiedades diferentes. Lo anterior está probablemente relacionado con la distribución y composición química de los constituyentes del fondo de vacío. Para esclarecer lo anterior, en la

tabla 2.4 se muestra que la espectroscopia RMN ^1H y ^{13}C proporciona información valiosa mediante el uso de parámetros moleculares promedio PMP para la caracterización de estas mezclas complejas. Es importante destacar que esta técnica ha sido ampliamente utilizada, y ha demostrado ser una herramienta útil y de gran interés para el análisis del petróleo y sus derivados como son los fondos de vacío (Avid et al. 2004, Kapur et al. 2005, Sharma et al. 2008, Hauser et al. 2014). Con la información obtenida por RMN y análisis elemental, se reporta un número de parámetros moleculares promedio tales como contenido de carbón alifático C_{al} y aromático C_{ar} , longitud de cadena alquílica n_{H} , factor de aromaticidad f_{a} , contenido de carbón catacondensado C_{aa} y pericondensado C_{aaa} , número de anillos aromáticos R_{A} e índice de condensación ϕ , entre otros.

En relación al contenido de carbón alifático y longitud de cadenas alquílicas, se puede decir que estos parámetros disminuyen en las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío. Entre tanto, los resultados muestran que las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua presentan un contenido de carbón alifático con valor cercano a 60 %, aunque la longitud de cadenas alquílicas presentan una disminución en cada fracción consecutiva, sus valores tienden a ser menores con respecto a las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales.

El incremento de los PMP como C_{aa} , C_{aaa} , R_{a} y f_{a} muestran que el grado de condensación de las fracciones extraíbles aumenta a medida que las fracciones se hacen más pesadas. Además, los resultados indican que las fracciones del fondo de vacío Rubiales están constituidas por componentes de mayor grado de aromaticidad y condensación en relación a las fracciones extraíbles del fondo de vacío Palagua. Por otra parte, se puede indicar que las fracciones del fondo de vacío Rubiales presentan cerca del doble de número de carbón aromático sustituido por cadenas alquílicas en comparación a las fracciones del fondo de vacío Palagua. De la misma manera, se puede observar que las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales presentan una

disminución de grupo metilo C_{ar-CH_3} , lo cual indica que estas fracciones tienen un mayor número de anillos poliaromáticos unidos entre sí por cadenas alquílicas. En resumen, se puede decir que las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas muestran diferencias significativas. De esta forma, a medida que las fracciones se hacen más livianas su estructura molecular es menos compleja.

En la figura 15 se ilustran los datos de destilación simulada de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C. Los resultados muestran que las fracciones obtenidas a partir de un mismo fondo de vacío presentan un aumento en el punto inicial de ebullición con el incremento de la presión de extracción a temperatura constante. Adicionalmente, con la metodología empleada se observa una diferencia significativa entre los puntos de ebullición de cada corte consecutivo.

La curva de destilación para los dos fondos de vacío se reconstruyó a partir de sus fracciones respectivas, usando trazadores cúbicos y regla de mezclas para cada temperatura de ebullición. Al comparar las curvas de destilación se observa que el porcentaje de destilado final recuperado es mayor para las curvas de destilación reconstruidas, en comparación con los datos de las curvas de destilación de los fondos de vacío obtenidos por la norma ASTM D7169.

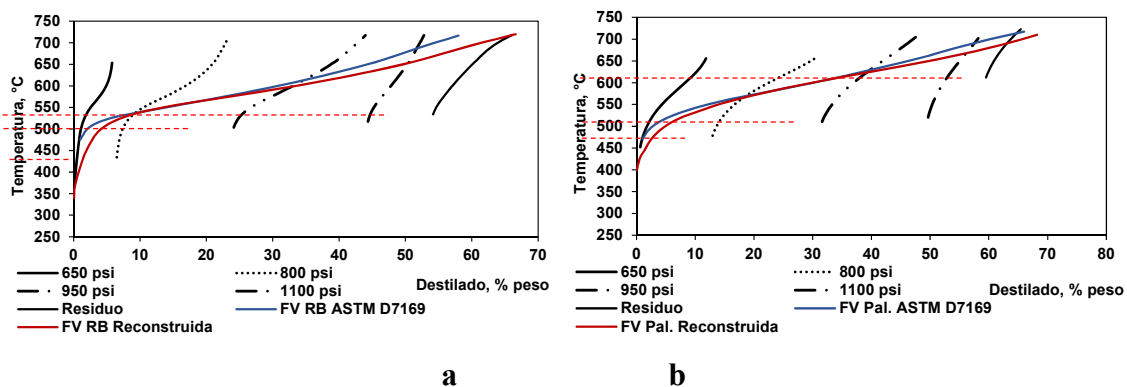


Figura 15. Curva de destilación simulada de las fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío: a- Rubiales y b- Palagua

Lo anterior posiblemente está relacionado con el efecto del cambio de solubilidad que experimenta el solvente en el proceso de extracción en condiciones supercríticas con el aumento de la presión, lo cual hace que las interacciones moleculares entre los componentes cambien significativamente de una fracción a otra, debido a los incrementos de aromaticidad. Por tanto, el alto contenido de saturados y la variación composicional de especies aromáticas en las fracciones extraíbles afecta sus interacciones y de la misma manera sus puntos de ebullición.

En relación al parámetro de solubilidad, este puede determinar la relación de miscibilidad entre los componentes de una mezcla. Por ejemplo, para estimar las diferencias del parámetro de solubilidad entre los fondos de vacío y sus respectivas fracciones extraíbles, se utilizó la expresión propuesta por Zhao et al. 2005 [38], como se indica a continuación:

$$\delta = 16. PM^{0.028} \left(\frac{\rho}{H/C} \right)^{0.6293} \quad 2.2$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad ($\text{MPa}^{0.5}$), PM es el peso molecular, ρ es la densidad (g/cm^3), y H/C la relación atómica entre el contenido de hidrógenos y carbón total. En la figura 2.16 se reportan los parámetros de solubilidad calculados para los dos fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, con base en la expresión anterior y la información disponible en las tablas 2.3 y 2.4.

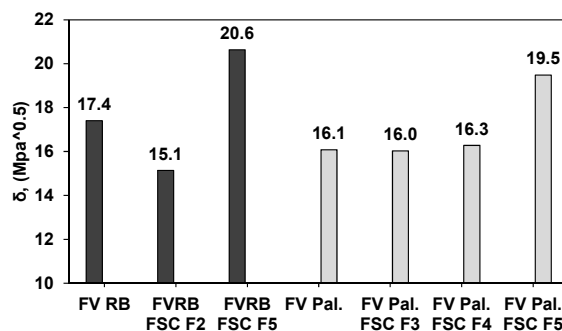


Figura 16. Parámetros de solubilidad para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles

Con los valores estimados de los parámetros de solubilidad, se puede establecer que las fracciones extraíbles son más solubles en n-hexano en condiciones supercríticas en comparación con las fracciones residuales FSC F5 obtenidos para los dos fondos de vacío. Lo anterior, se atribuye a que estas fracciones presentan un valor cercano al parámetro de solubilidad del hexano que es de $14.9 \text{ Mpa}^{0.5}$ (Prausnitz, 2000). Por tanto, el parámetro de solubilidad de las fracciones más complejas como son los asfaltenos es un factor influyente en la menor solubilidad de estas fracciones en presencia de n-hexano. Los valores obtenidos son cercanos y sus tendencias son consistentes con los valores del parámetro de solubilidad en fracciones extraíbles a partir de fondos de vacío, bitúmenes y crudos reportados por Zhao et al. 2005, Da Silva et al. 2013 y Zubair et al. 2015.

1.3.3 Correlación de propiedades de fondos de vacío y sus fracciones En los resultados expuestos anteriormente se ha logrado establecer que la técnica de fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas ha mostrado ser una técnica alterna para ampliar la caracterización de los fondos de vacío. En este sentido se puede indicar que las propiedades de estas cargas dependen de la naturaleza química de sus constituyentes o fracciones.

Por tanto, para relacionar las propiedades de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con la composición se desarrollaron correlaciones generalizadas, con el propósito de determinar el perfil de distribución de propiedades como densidad, CCR, contenido de azufre y análisis composicional SARA. Además, se realizó un estudio de las funciones de probabilidad para estimar la distribución real de los puntos de ebullición de los fondos de vacío y sus fracciones respectivas. De esta manera, para el desarrollo de correlaciones aceptables se consideraron los análisis

estadísticos por regresión múltiple en términos de parámetros moleculares promedio PMP, usando el Software Statgraphics Centurion XV.II.

Es importante considerar que las funciones de probabilidad permiten calcular la curva de destilación en todo el intervalo de ebullición. Sin embargo, para cumplir este propósito fue necesario evaluar un conjunto de funciones de probabilidad para seleccionar aquella función con mayor representación con respecto a la tendencia de los datos experimentales. El estudio del ajuste de las funciones de probabilidad se realizó en dos etapas: en la primera etapa se compararon los resultados experimentales de los puntos de ebullición de los fondos de vacío Rubiales y Palagua, y sus fracciones extraíbles, con los resultados calculados con las funciones de probabilidad Weibull extreme, Weibull normal, Kumaraswamy y Riazi, respectivamente (Anexo A.1). En la segunda etapa, para seleccionar la función de probabilidad con mayor ajuste a los datos experimentales, se consideró el coeficiente de variabilidad R^2 y los parámetros estadísticos AIC (Akaike Information Criterion) y BIC (Bayesian Information Criterion).

En la figura 17 se presentan las curvas de destilación extendidas hasta el 95 % de destilado, calculadas con las cuatro funciones de probabilidad para el fondo de vacío Palagua, con base en los datos disponibles del rango de ebullición proveniente de la técnica de cromatografía empleada. La tendencia de las curvas indica que las funciones de probabilidad presentan tendencias satisfactorias en el rango de ebullición obtenido por la norma ASTM D7169. En este sentido, la tabla 2.5 reporta el resumen de los parámetros estadísticos para clasificar las funciones de probabilidad para el set de muestras en estudio.

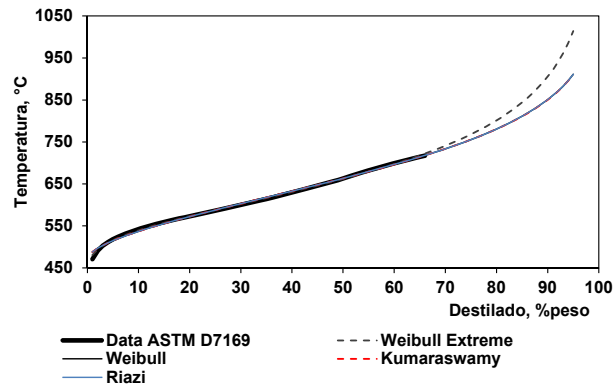


Figura 17. Comparación de las funciones de probabilidad en la extensión de curvas de destilación para el fondo de vacío Palagua

Los resultados muestran que la función de probabilidad de Weibull Extreme presenta un coeficiente de variabilidad R^2 mayor a las demás funciones de probabilidad para todas las muestras en estudio.

Tabla 5.

Parámetros estadísticos para las funciones de probabilidad

Muestra	Weibull Extreme			Kumaraswamy			Weibull			Riazi		
	SCE	RMS E	R^2	RMS E	SCE	R^2	RMS E	SCE	R^2	RMS E	SCE	R^2
FV RB	613.2	2.2	0.997	3.3	1326.1	0.994	3.3	1309.9	0.994	3.3	1309.9	0.994
FV RB FSC F1	9985.7	8.2	0.978	9.4	11275.4	0.975	9.4	11276.1	0.975	9.5	11484.4	0.974
FV RB FSC F2	5673.4	6.1	0.986	6.9	6804.9	0.983	6.9	6802.8	0.983	6.9	6802.8	0.983
FV RB FSC F3	717.0	2.2	0.998	2.8	1241.9	0.996	2.8	1241.4	0.996	2.8	1241.4	0.996
FV RB FSC F4	584.1	2.1	0.998	2.4	902.4	0.997	2.4	901.8	0.997	2.4	901.8	0.997
FV RB FSC F5	920.4	4.2	0.993	4.6	1009.6	0.993	4.6	1009.5	0.993	4.6	1009.5	0.993
FV Pal	394.0	2.2	0.998	3.2	888.1	0.997	3.2	885.6	0.997	3.2	885.6	0.997
FVPal. FSC F1	172.6	0.9	1.000	1.0	311.7	0.999	1.0	312.1	0.999	1.1	313.6	0.999
FVPal. FSC F2	17.5	0.2	1.000	0.3	30.5	1.000	0.3	30.5	1.000	0.5	50.7	1.000
FVPal. FSC F3	464.1	1.9	0.999	2.4	693.2	0.998	2.4	692.8	0.998	2.4	692.8	0.998
FVPal. FSC F4	552.4	2.2	0.998	2.7	749.6	0.998	2.7	749.3	0.998	2.7	749.3	0.998
FVPal. FSC F5	2010.5	8.4	0.981	8.9	2459.2	0.976	8.9	2459.3	0.976	9.0	2517.1	0.976

Entre tanto, debido a la diversidad de la naturaleza de las muestras y el rendimiento en peso de recuperado en la prueba de destilación, fue necesario evaluar el conjunto de muestras con los indicadores estadísticos AIC y BIC. De esta manera, en la figura 18 se ilustra la tendencia de estos indicadores.

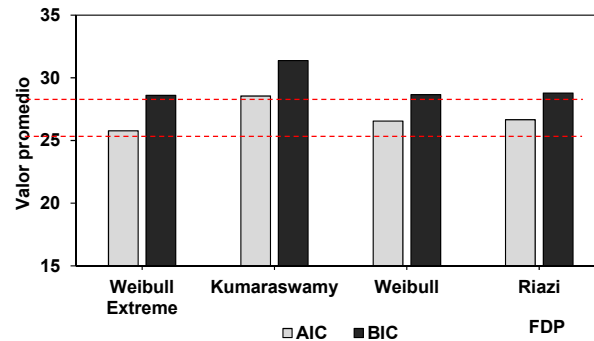


Figura 18. Comportamiento de los Parámetros AIC y BIC

En vista de los resultados reportados e ilustrados en la tabla 2.5 y figura 2.18, se puede indicar que la función de probabilidad Weibull extreme presenta mejores resultados de predicción. Teniendo en cuenta este reporte se determinó que la función Weibull Extrema se encuentra en el primer lugar, y le siguen las funciones de Weibull normal, Riazi y Kumaraswamy. Con los resultados obtenidos se determinó en esta investigación que la función de probabilidad de Weibull Extreme es la función apropiada para predecir el ajuste de las curvas de destilación para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas. En la figura 2.19, se comparan los datos de la curva de destilación experimental del fondo de vacío Palagua con la curva de destilación reconstruida a partir de las fracciones extraíbles en condiciones supercríticas, usando la función de probabilidad de Weibull extreme hasta un valor de rendimiento destilado del 95 % en peso.

En términos generales, la extensión de la curva experimental (ASTM D7169) con la función de probabilidad Weibull Extreme alcanza una temperatura de ebullición cerca de 1000 °C para un 95 % en peso de destilado, mientras la curva de destilación reconstruida para el mismo rendimiento de destilado alcanza una temperatura cerca de 950 °C. Desde esta perspectiva, es interesante resaltar que a partir de las fracciones extraíbles del fondo de vacío es posible predecir la tendencia de la curva de destilación de la región más pesada de un crudo, a partir de datos medibles.

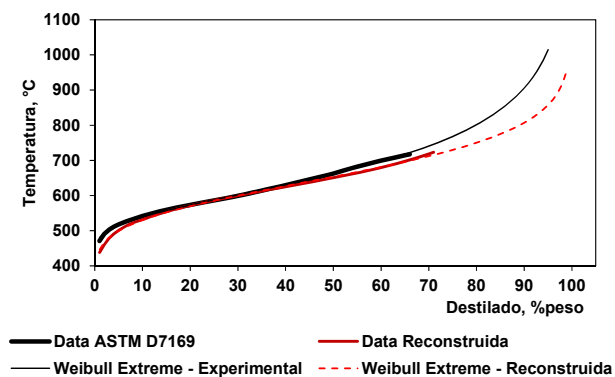


Figura 19. Comparación de las curvas de destilación del fondo de vacío Palagua

En relación a la extensión de curvas de destilación de fracciones pesadas del petróleo, es muy frecuente suponer un punto de ebullición máximo de temperatura para un máximo valor de rendimiento acumulado. Por ejemplo Riazi, 2005, Tarifa et al. 2008, saytro et al. 2009, en sus trabajos han establecido como punto final de referencia de temperatura un valor aproximado a 1100 °C para un rendimiento aproximado al 100 % en peso recuperado. Por lo tanto, los resultados obtenidos permiten evidenciar consistencia en la predicción de la curva de destilación del fondo de vacío reconstruido por fracciones hasta 720 °C y su extensión hasta una temperatura máxima para un máximo valor de rendimiento destilable.

A continuación se muestran las correlaciones generalizadas para las propiedades de caracterización y los parámetros de la función de probabilidad de Weibull Extreme para estimar las curvas de destilación en el rango de 5 al 95 % peso destilado, empleando análisis de regresión multivariable con la información de los parámetros moleculares promedios adquiridos del análisis RMN 1H y 13C, y análisis elemental. Las correlaciones generalizadas fueron seleccionadas con base en el coeficiente de correlación R^2 y el parámetro P-value, los cuales representan el nivel de significancia de las variables independientes dentro de un intervalo de confianza. La tendencia de los resultados por regresión lineal múltiple para cada correlación se ajustó con la siguiente expresión generalizada:

$$\text{Variable Independiente} = \beta_0 + \sum_{i=2}^n \beta_i \cdot \text{PMP}_i \quad 2.3$$

Donde β_0 , y β_i son los coeficientes de las correlaciones para cada parámetro molecular promedio PMP seleccionado. La tabla 2.6 muestra los parámetros estadísticos de las mejores correlaciones ajustadas para cada propiedad dependiente con respecto al número de parámetros moleculares promedio representativos como variables independientes.

Tabla 6.

Resumen de los parámetros estadísticos del ajuste lineal múltiple

Propiedad	R^2	Const. β_0	Caralk	Caa	Caaa β_i / (P-value)	nH	fa
Parámetros WE	A	97.7	-1014.87 (0.0013)	81.95 (0.0019)	-271.39 (0.001)	136.01 (0.001)	37.32 (0.012)
	B	98.3	1708.17 (0.001)	-86.37 (0.001)	259.23 (0.0011)	-114.02 (0.001)	-53.97 (0.002)
	C	93.7	29.91 (0.021)	-1.41 (0.020)	5.01 (0.032)	-2.66 (0.028)	-0.61 (0.045)
	D		0.875				
Densidad	98.9	0.85 (0.001)	-0.0066 (0.046)				0.55 (0.001)
CCR	97.3	-33.67 (0.001)	-3.92 (0.0301)				202.64 (0.001)
Azufre	96.7	1.44				-0.06	2.56

Propiedad	R ²	Const. β ₀	Caralk	Caa	Caaa	nH	fa	
		(0.001)				(0.001)	(0.021)	
Peso molecular	96.4	2799.1 (0.001)	-179.81 (0.002)	107.66 (0.002)		-126.45 (0.001)		
SARA	Saturados	-70.33 (0.015)	-6.17 (0.013)		-10.97 (0.022)	5.66 (0.003)	489.91 (0.021)	
		Aromáticos	97.3	159.55 (0.006)	7.05 (0.033)		10.53 (0.001)	-3.3 (0.021)
	Resinas	94.6	100.61 (0.005)			6.27 (0.043)	-5.09 (0.011)	-261.30 (0.042)
	Asfaltenos	98.6	13.57 (0.043)		11.15 (0.001)			-118.37 (0.003)

Teniendo en cuenta que la composición tanto de los fondos de vacío como sus fracciones extraíbles es compleja, se logró determinar con base en relación de los parámetros moleculares promedio PMP, a partir de correlaciones generalizadas que el perfil de propiedades de estas cargas depende de la composición y estructura química. De esta forma, los resultados muestran que los parámetros moleculares promedio PMP con mayor efecto en el análisis de regresión de datos fueron C_{aralk} , C_{aa} , C_{aaa} , f_a y n_H .

Lo anterior permite indicar que es posible relacionar las propiedades de las muestras con su naturaleza alifática y aromática. En este sentido, la figura 2.20 muestra tendencias satisfactorias entre los valores experimentales vs calculados, para las propiedades de caracterización y puntos de ebullición de la curva de destilación en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

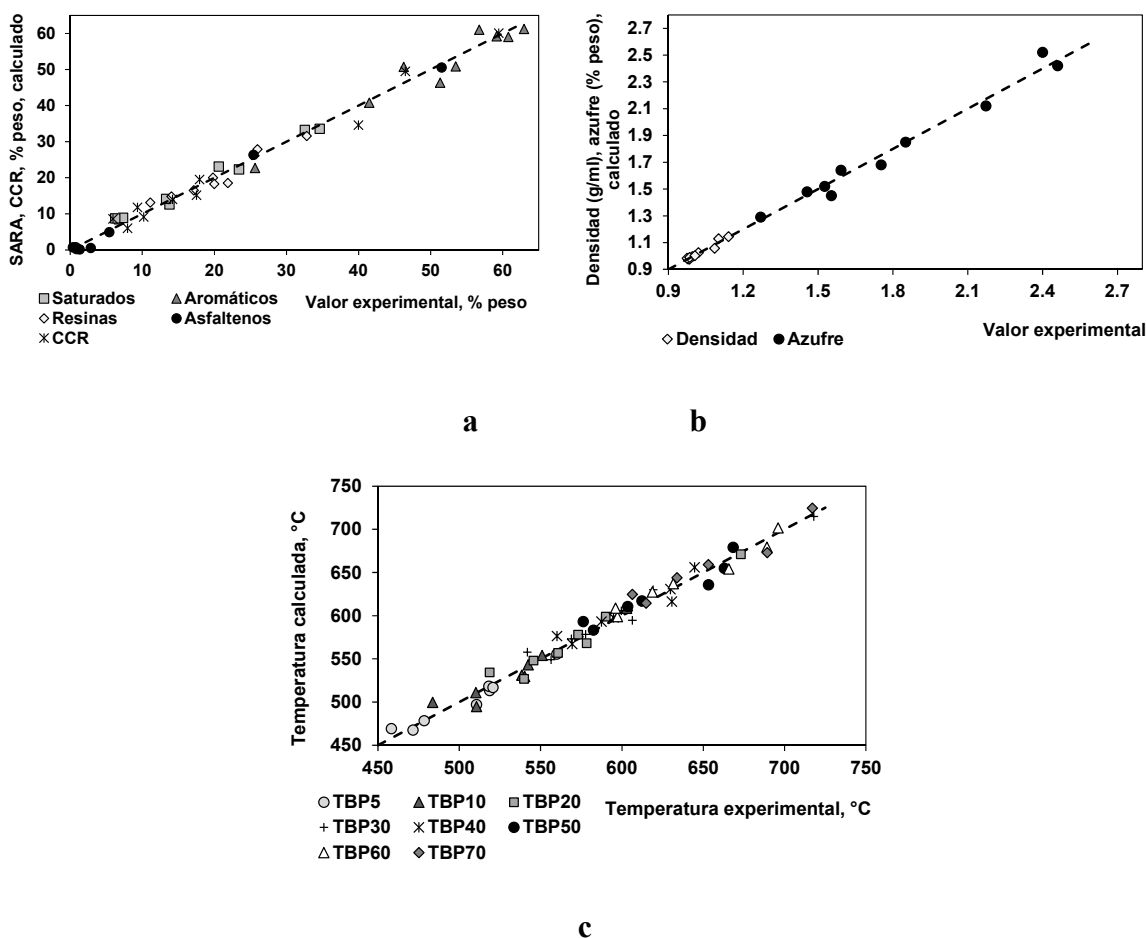


Figura 20. Comparación de las propiedades experimentales vs calculadas para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles: a- Contenido SARA – CCR, b- Contenido de azufre – Densidad, c- Distribución puntos de ebullición

Teniendo en cuenta que la información de caracterización de fracciones obtenidas a partir de fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas es escasa, es importante destacar que la extensión de las curvas de destilación a partir de las correlaciones generalizadas de los parámetros de la función de probabilidad Weibull Extreme con parámetros moleculares promedio PMP, son comparables con los trabajos propuestos por Behrenbruch et al 2007 y Hataim et al. 2011, los cuales lograron validar las funciones de probabilidad Gamma y Riazi para predecir las curvas de destilación de crudos y productos obtenidos por craqueo térmico a partir de gasóleos

pesados, usando la densidad de estas cargas para el ajuste de los parámetros de cada función de probabilidad. En resumen, se puede indicar que la metodología propuesta para predecir la curva de destilación en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en este trabajo, usando la función de probabilidad de Weibull Extreme e información de parámetros moleculares obtenidos por RMN es satisfactoria.

En forma general, la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas permite separar un fondo de vacío en fracciones de menor a mayor complejidad con diferencias significativas en sus propiedades y composición química con el incremento de la presión de extracción, debido al efecto de solubilidad que aumenta con el incremento de la presión de extracción a temperatura constante. De esta manera, se deja en evidencia que la metodología empleada para separar fondos de vacío en un número de cuatro (4) fracciones extraíbles y una fracción residual, con n-hexano a 265 °C y gradientes de presión de 150 psi entre los cortes consecutivos es satisfactoria. Por lo tanto, estas condiciones establecidas permiten obtener fracciones con propiedades y cantidades significativas a partir de un mismo fondo de vacío.

Finalmente, es importante destacar que la metodología de fraccionamiento y caracterización de fondos de vacío con la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas, es una técnica de separación única, la cual permite obtener muestras representativas ideales para los posteriores estudios de reactividad.

1.4 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en esta sección se pueden deducir las siguientes conclusiones:

Se ha estudiado la técnica de extracción supercrítica a nivel de planta piloto para el fraccionamiento de fondos de vacío procedentes de crudos típicos de Colombia, utilizando como solvente n-hexano en condiciones de temperatura de 250 y 265 °C para un rango de presión comprendido entre 550 a 1250 psi. Se realizaron pruebas previas de extracción con el propósito de determinar las condiciones adecuadas para obtener fracciones a partir de un mismo fondo de vacío con cantidades significativas y propiedades bien diferenciadas. Por tanto, se elige finalmente utilizar una temperatura de 265 °C y un intervalo de presión entre 650 a 1100 psi, con un gradiente constante de 150 psi para cada fracción extraíble en orden consecutivo.

El rendimiento de las fracciones extraíbles para un mismo fondo de vacío incrementa con el incremento de la presión a temperatura constante, pero el rendimiento disminuye al disminuir la temperatura a presión constante. Lo anterior se atribuye a que el poder del n-hexano en condiciones supercríticas aumenta al hacerlo su densidad. Asimismo, para un fluido supercrítico, su densidad aumenta si incrementa la presión a temperatura constante y/o si disminuye la temperatura a presión constante. En relación a la composición de las muestras, se observó que el incremento de extracción es mayor para los fondos de vacío que presentan mayores contenidos de maltenos. De este modo, se determinó que el contenido de saturados disminuye, mientras que el contenido de resinas aumenta en las fracciones extraíbles en el orden creciente de la presión de extracción a temperatura constante. En cuanto al contenido de asfaltenos, se logró establecer que estas especies se concentran en su mayor parte en la fracción residual. Lo anterior se debe a la diferencia significativa del parámetro de solubilidad entre los componentes de la fracción residual y el n-hexano usado como solvente. Además, a medida que se extraen los maltenos con el aumento de la presión, los asfaltenos tienden a precipitar con mayor facilidad debido al exceso de solvente.

Durante la realización de las pruebas se observó un incremento en las propiedades como densidad, contenido de CCR, azufre, nitrógeno, metales y peso molecular en las fracciones obtenidas en el orden consecutivo de extracción. Esto indica que las fracciones extraíbles se hacen más pesadas y complejas con el aumento de la presión a temperatura constante y/o aumento de la temperatura a presión constante. La caracterización de las propiedades como los resultados obtenidos por RMN ^1H y ^{13}C muestran que el efecto de las condiciones influyen notablemente en la naturaleza y composición química en cada fracción extraíble a partir de un mismo fondo de vacío. Además, los parámetros moleculares promedio PMP, permitieron evidenciar que las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales presentan mayor carácter aromático en comparación con las fracciones del fondo de vacío Palagua. Lo cual indica, que la diferencia en la composición química de las fracciones depende en gran medida de la naturaleza del fondo de vacío de partida.

Los datos de las curvas de destilación experimentales de los fondos de vacío y sus fracciones respectivas fueron representados con buena exactitud, usando la función de probabilidad de Weibull Extreme. También se observó una buena relación entre los parámetros moleculares promedio PMP y las correlaciones generalizadas para describir las tendencias de las propiedades y puntos de ebullición de los fondos de vacío a partir de fracciones más simples. Lo anterior permite indicar que es posible relacionar las propiedades de los fondos de vacío a partir de sus fracciones con la composición y estructura química. Con todo lo anterior, se logró establecer que la metodología desarrollada para fraccionar fondos de vacío con n-hexano en condiciones supercríticas es satisfactoria, y además contribuye al conocimiento de la caracterización de la región más pesada del petróleo, a partir de datos medibles.

2. Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas en condiciones supercríticas en condiciones de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico en un microreactor batch

2.1 Introducción

En los últimos años la industria del petróleo ha mostrado interés en el procesamiento de crudos pesados, con el propósito de aumentar y mejorar la calidad de los productos destilados. A finales de la última década se han reportado cifras de reservas probadas a nivel mundial cercanas a 1.65 BDB (billones de barriles). Dentro de las reservas probadas, el petróleo convencional representa solo el 30% del total de estos recursos, el petróleo pesado y extrapesado conforman aproximadamente el 40 %, correspondiendo el resto a las arenas petrolíferas y el bitumen (Alboudwarej et al. 2006, Boletín estadístico de Minas y Energía 2007, Pasquini, et al. 2007, Shaoping et al. 2007).

Con el panorama de las reservas de los hidrocarburos, la atención de la industria del petróleo ha venido mostrando un gran interés hacia la explotación y mejoramiento de crudos no convencionales (Stratiev et al. 2010, Behrenbruch et al. 2007, Mohan et al. 2007). Con el incremento de la proyección de crudos pesados y la alta demanda de combustibles, nuestras refinerías se han visto obligadas a reformular sus procesos con nuevas dietas con lo que se proyecta un alto incremento en la producción de fondos de vacío, en donde su rendimiento depende de la naturaleza del crudo procesado (Mohammad et al. 2006, Boduszynski et al. 2002). Para cumplir con este propósito, se han venido implementando nuevos estudios y herramientas para mejorar la

eficiencia de los procesos convencionales que utilizan estas cargas pesadas. Después de los procesos físicos de separación tales como destilación y extracción, un número de tecnologías se están implementando en la que se destacan los procesos de conversión térmicos de rechazo de carbono y de adición de hidrógeno. Es importante destacar que estos procesos varían según las condiciones de severidad, presencia de hidrogeno y selectividad del catalizador (Yin et al. 2009, Bridjanian et al. 2011).

Existen otras tecnologías a partir del uso de catalizadores líquidos en el que sobresale el proceso de hidrocrqueo catalítico en fase suspensión (slurry-phase hydrocracking), el cual se considera como una tecnología prometedora para el procesamiento de subproductos del petróleo de menor calidad con alto contenido de asfaltenos, azufre y metales pesados. Los catalizadores en suspensión, se refieren simplemente al uso de catalizadores sólidos distribuidos como pequeñas partículas dispersas dentro de un fluido como medio de reacción (Hedrick et al. 2006, Filippo et al. 2009, Angeles et al. 2014). Además, es común encontrar que las reacciones químicas en los procesos de reactividad suceden como una serie de mecanismos, a partir de etapas elementales con una continua transferencia de masa de hidrogeno y especies, entre las fases gas – líquido y la superficie de las partículas del catalizador en donde sucede cada reacción (Bacaud et al. 2014, Du et al. 2015).

En los fondos de vacío se concentran las especies más complejas como son las resinas y los asfaltenos, las cuales se correlacionan con una serie de problemas de producción y procesamiento en la industria del petróleo, y esto hace que su estudio sea un tema relevante. Por tanto, una de las características más notables de los fondos de vacío es comprender su comportamiento en la reactividad y su influencia en la calidad de los productos obtenidos en los procesos de conversión mencionados. Sin embargo, debido a la gran complejidad de estas cargas y al elevado número de

estructuras presentes, se pueden producir simultánea y secuencialmente un gran número de reacciones químicas de ruptura o descomposición. Por ejemplo, en los compuestos alifáticos las reacciones más probables son por descomposición y deshidrogenación. Por otra parte, los anillos aromáticos y nafténicos con ramificaciones alifáticas por acción del craqueo térmico sufren rompimientos en posiciones al carbono α - β , dando lugar a la formación de parafinas, olefinas y aromáticos con cadenas laterales cortas. Entre tanto, los compuestos aromáticos a altas temperaturas presentan reacciones de condensación, las cuales conducen a núcleos cada vez más complejos hasta formar sólidos insolubles en tolueno como coque (Gray M. 1994, Tissot et al. 1981).

Como punto de partida, los procesos de conversión en presencia de catalizadores sólidos están orientados a mejorar el rendimiento de productos livianos. Sin embargo, su efectividad varía con la composición de las cargas y la formación de productos sólidos, teniendo en cuenta que la eficiencia del catalizador está influenciada por efectos difusionales en los poros y en su superficie. Considerando lo anterior, los catalizadores dispersos con metales de transición (molibdeno, níquel, cobalto y hierro) se han venido mostrando como alternativa en los procesos de hidrocrqueo catalítico, debido a que pueden ser utilizados como agentes promotores de catalizadores activos en el medio de reacción insitu. Esta generalidad es de gran importancia, al considerar que los catalizadores dispersos presentan alta difusividad en fracciones pesadas del petróleo como medio de reacción en atmósfera controlada con hidrógeno, y tienen la ventaja de promover la adición de radicales libres de hidrógeno sobre los radicales libres de hidrocarburos formados durante el craqueo (Du et al. 2015, Bellussi et al. 2013, Nguyen et al. 2013).

Varios autores han realizado estudios para el desarrollo de catalizadores dispersos, con el propósito de lograr un contacto con alta eficiencia entre el catalizador y la especie reaccionante.

En relación a la composición y naturaleza del metal en la fase activa, se puede decir que es un factor importante sobre la conversión y selectividad en la reducción del rendimiento de asfaltenos, gas y coque o insolubles en tolueno. Además, su reactividad con el hidrogeno transferido en el medio de reacción es clave para obtener productos líquidos de bajo peso molecular, mayor relación H/C y menor contenido de heteroátomos y metales pesados (Heon Jung et al. 2004, Mosio et al 2005).

Por ejemplo, Wang et al. 1997, Christine et al. 1989¹ y Panariti et al. 2000, en la misma línea de investigación evaluaron la actividad de los catalizadores producidos a partir de sales de naftenato de Mo, Co y Fe usadas como precursores de sulfuro del metal correspondiente, en la licuefacción de carbón bituminoso y tratamiento de residuos de petróleo a 430 y 460 °C, con presión inicial de hidrogeno de 1000 psi durante 60 min. Los resultados revelaron conversiones hacia líquidos en el orden de Mo > Co > Fe, y su desempeño en la actividad para hidrodesulfuración y hidrodesoxigenación mostraron un efecto similar. Además, los resultados revelaron que el naftenato de molibdeno fue el catalizador más activo para la producción de hidrocarburos livianos con mayor selectividad en la hidrogenación e hidrodesnitrogenación durante las condiciones de reacción.

En estudios similares Panariti et al. 2000 usaron 1-metil naftaleno, 1-naftol y benzotiofeno como moléculas modelo en la reactividad térmica en presencia de catalizadores dispersos. En relación a estructuras aromáticas con el grupo metilo se logró evidenciar bajos rendimientos de hidrogenólisis, lo cual indica que estos catalizadores son poco selectivos para el rompimiento de enlaces C-C debido a la deslocalización del anillo aromático que contiene el grupo metilo. Por otra parte, los resultados de reactividad del 1-naftol mostraron remoción de oxígeno debido a la presencia de reacciones de desoxigenación e hidrogenación. Para el caso de la hidrodesulfuración

todos los catalizadores mostraron completa desulfuración del benzotiofeno, debido a las reacciones involucradas para formar el sulfuro de metal activo.

Ortiz et al. 2014 y Hui Du et al. 2015, Heon Jung et al. 2004 y Don Liu et al. 2013, presentaron una alternativa al uso de catalizadores convencionales en el hidrocraqueo catalítico, a partir de naftenato de molibdeno en fase dispersa (slurry-phase hydrocracking), para el tratamiento de crudos pesados, gasoil de vacío, fondos de vacío, crudos reducidos y asfaltenos. Los resultados revelaron que la conversión incrementa, y de la misma manera se aumenta la producción de destilados medios. Mientras, los productos ligeros como gases y naftas, y productos sólidos disminuye. Asimismo, los resultados de caracterización de los productos líquidos por RMN revelaron que la cantidad de carbono aromático y alquílico de los asfaltenos decrece y el contenido de carbón nafténico aumenta. Por tanto, los resultados lograron corroborar que los catalizadores dispersos en atmósfera con hidrógeno promueven el craqueo de hidrocarburos aromáticos, nafténicos, y compuestos poliaromáticos como las resinas y asfaltenos. De esta forma, los resultados han mostrado una variación en el contenido de aromáticos debido al equilibrio dinámico entre las reacciones de condensación y descomposición, que dan lugar continuamente a la formación de nuevas estructuras aromáticas y resinas. Por último, el contenido de saturados incrementa como consecuencia del rompimiento de cadenas alquílicas y neutralización de los radicales hidrocarburos formados con los radicales de hidrógeno formados durante el proceso de hidrocraqueo catalítico.

De igual forma, Mosio et al. 2005, Ying Tang et al. 1996 y cebolla et al. 1995, realizaron pruebas de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico con naftenato de hierro y molibdeno sobre carbones bituminosos y fondos de vacío para diferentes condiciones de temperatura y presión. Los resultados revelaron mayores conversiones en presencia de estos catalizadores en comparación

con el proceso de craqueo térmico. En condiciones de hidro craqueo catalítico con naftenato de hierro y molibdeno, las conversiones estuvieron en el rango comprendido entre 88 a 96, y entre 89 y 98 % respectivamente. Los resultados permitieron validar que la presencia de naftenato de molibdeno produce un mayor incremento del rendimiento de productos líquidos formados por especies con una amplia distribución del peso molecular.

En forma general, la conversión de los fondos de vacío produce una variedad de especies, que están presentes como subestructuras en los componentes o familias de hidrocarburos de partida, dado que estas estructuras no pueden formarse a partir de las condiciones establecidas en los procesos de conversión. Para esclarecer lo anterior, Wiehe et al. 1994, introdujeron un modelo simple pero útil para la representación de las moléculas más pesadas del petróleo conocido como Pendant-Core building blocks. En este modelo las moléculas pueden ser representadas en términos de combinación de estructuras elementales livianas unidas a núcleos constituyentes de mayor peso molecular. Asimismo, los cambios estructurales y las reacciones que tienen lugar durante los procesos de conversión de fondos de vacío pueden ser representados en términos de un reordenamiento de estas estructuras elementales bajo condiciones suaves de severidad. En este sentido, con el aumento de la temperatura estos building blocks se rompen, generando entre sí grupos más pequeños que contribuyen a la producción de destilados y grandes núcleos de especies aromáticas responsables de la formación de productos insolubles como coque.

Kamiri et al. 2011, Rueda et al. 2013, en sus trabajos lograron identificar las especies constituyentes de un número de muestras de asfaltenos de petróleo, obtenidas a través del rompimiento de puentes de enlace, bajo condiciones apropiadas de hidro craqueo que minimizan la formación de reacciones secundarias, convirtiéndose así en un importante punto de referencia para estudiar la reactividad con la evolución química de las especies constituyentes. Con el uso de

la técnica GC–FI–TOF–HR–MS (Gas Chromatography–Field Ionization–Time-of-Flight High Resolution Mass Spectrometry), determinaron que las especies más abundantes en los destilados son de tipo parafínicas y estructuras constituidas con 1 a 3 anillos aromáticos. Los resultados indican que las estructuras aromáticas obtenidas son representativas en los asfaltenos y su distribución influye en la naturaleza de los mismos.

Referente al análisis de los fondos de vacío, su composición química juega un rol importante en los procesos de conversión y refinación. Si la composición es representada en términos de tipos de compuestos o constituyentes, esto permitirá comprender y ampliar el conocimiento sobre la reactividad de las fracciones más pesadas del petróleo. Por tanto, con el propósito de interpretar el comportamiento de las fracciones representativas de los fondos de vacío, es necesario realizar un estudio más detallado en el fraccionamiento de estas cargas y del perfil de distribución de sus propiedades fisicoquímicas. Para mejorar esta necesidad, en la presente investigación, los fondos de vacío fueron fraccionados en cortes con incrementos de complejidad en composición química, usando la técnica de fraccionamiento de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas, para realizar una amplia separación y facilitar el estudio en forma más detallada a partir de sus fracciones. La selectividad de los fluidos supercríticos facilita la obtención de un gran número de fracciones con cantidades significativas y permite determinar el perfil de distribución de propiedades fisicoquímicas a partir de una misma carga (Keng et al. 1997 ^[33], Chunming et al. 2005 y Parra et al. 2010).

En la actualidad, los procesos de conversión por craqueo térmico y de adición de hidrogeno están direccionadas a la conversión de fondos de vacío y cargas no convencionales en destilados livianos y medios con alta relación de H/C. Para evaluar el comportamiento sobre la reactividad de las fracciones más pesadas del petróleo como son los fondos de vacío y sus fracciones, se

requiere realizar un estudio profundo, para comprender el comportamiento de sus constituyentes. De esta forma se puede determinar la influencia de la naturaleza de las fracciones en las cargas y los cambios significativos en la composición química de los productos tales como destilados y residuos formados. Para cumplir con el propósito anterior, en esta investigación se fraccionaron dos fondos de vacío mediante la técnica de extracción supercrítica con n-hexano en condiciones supercríticas. Luego, tanto los fondos de vacío como las cinco (5) fracciones extraíbles fueron sometidas, bajo diferentes condiciones de severidad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, usando como catalizador naftenato de molibdeno.

Teniendo en cuenta la naturaleza y la cantidad disponible de estas fracciones, fue necesario desarrollar un método experimental para determinar el intervalo de temperatura de reacción mediante técnicas de descomposición térmica, para comparar las condiciones de reactividad por craqueo térmico y adición de hidrógeno en el microreactor a escala laboratorio, el cual fue diseñado y construido para esta investigación, siendo único en su género en Colombia. En este sentido, dentro del análisis térmico se seleccionó el estudio analítico por termogravimetría, con el propósito de fijar el intervalo global de las condiciones de temperatura en el tratamiento térmico de los fondos de vacío y sus fracciones. Es ampliamente conocida la aplicación del análisis térmico por termogravimetría para la determinación de las diferentes etapas de reactividad, las cuales caracterizan los procesos de craqueo térmico de crudos pesados y sus derivados.

Por ejemplo, Kok et al. 1993, 1998, Jabert et al. 2000 y Young et al. 2009, determinaron los parámetros cinéticos de crudos pesados y arenas bituminosas por análisis termogravimétrico para simular los procesos de craqueo en lecho fijo y fluidizado. En los análisis se evidenciaron dos regiones que corresponden a las etapas de vaporización y descomposición por craqueo térmico en los rangos de temperatura comprendidos entre 50 a 400 °C, y 400 a 600 °C, respectivamente. La

tendencia de pérdida de peso en la primera y segunda región, se atribuye a la vaporización de compuestos de mediano peso molecular y a las reacciones que gobiernan netamente el craqueo térmico.

En la misma línea de investigación Guo et al. 2008, Asgharzadeh et al. 2011, Álvarez et al. 2011, y Pankaj et al. 2012, estudiaron la reactividad de fondos de vacío y sus fracciones SARA por termogravimetría con el acompañamiento de técnicas complementarias como espectrometría de masas, destilación simulada y RMN. Los resultados mostraron una jerarquía de actividad en el craqueo térmico en el orden de Parafinas > olefinas lineales > Naftenos > Aromáticos > resinas > asfaltenos. Asimismo, se logró evidenciar que la fracción de saturados son compuestos destilables en su totalidad, y la fracción de aromáticos son fragmentados en compuestos mono, di, tri y tetra aromáticos. Entre tanto, la fracción de resinas provee la formación de alcanos y aromáticos ligeros, y los constituyentes más complejos de las resinas y los asfaltenos participan en reacciones de condensación, dando lugar a la formación de nuevas estructuras poliaromáticas que tienden a formar coque conforme avanza la reacción.

En este capítulo se estudia la reactividad de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas con la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas, a partir de los procesos de conversión por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico, para los cuales se evaluó el efecto de las principales condiciones de operación a nivel de laboratorio con un microreactor batch.

2.2 Materiales y metodos

Se evaluó la reactividad para los dos (2) fondos de vacío con sus fracciones extraíbles en los procesos de craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico, para el cual fue necesario diseñar y

construir un microreactor batch a escala laboratorio, para el desarrollo de la metodología de reactividad sobre las muestras en estudio. El intervalo de temperatura para las pruebas de reactividad fue establecido considerando la temperatura crítica para cada fondo de vacío y sus fracciones, el cual se obtuvo usando la técnica de termogravimetría.

Los productos obtenidos en cada una de las pruebas fueron caracterizados para poder obtener información relevante del producto final, a partir de la descomposición térmica de los fondos de vacío y sus fracciones para diferentes condiciones de reactividad. La caracterización de los gases se realizó por cromatografía de gases. Por último, la distribución de los productos de la fracción líquida se determinó con el análisis de destilación simulada a alta temperatura por cromatografía gaseosa.

2.2.1 Materiales Se seleccionaron dos (2) fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica, buscando cubrir un intervalo amplio de composiciones. Para cumplir con este propósito, se tomaron los fondos de vacío obtenidos en la unidad de destilación continua UDC ubicada en el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. Cada fondo de vacío se separó en 5 cortes en la unidad de extracción con n hexano en condiciones supercríticas a 265 °C, previamente obtenidas en el intervalo de presión entre 650 a 1100 psi, de acuerdo con la metodología desarrollada en el capítulo anterior.

Las reacciones por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico se llevaron a cabo en presencia de naftenato de molibdeno como precursor del catalizador disperso en un microreactor batch. El catalizador naftenato de molibdeno se preparó por reacción entre ácido nafténico (Sigma-Aldrich, P / N 70340) y bis (acetilacetonato) dioxomolibdeno (VI) (Sigma-Aldrich, P/N 227749), como la

han descrito varios autores (Kollar 3362972 (1964), Stanley 3595891 (1969), Boeva et al. 1984¹) (Anexo B1).

2.2.2 Análisis por termogravimetría, TGA El estudio analítico por termogravimetría permite obtener una relación directa de la variación de la masa de una muestra en atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. El análisis termogravimétrico se realizó en una microbalanza sensible acoplada a un horno con la inyección de un gas de arrastre para proporcionar una atmosfera inerte o reactiva. En general, el equipo para el análisis por termogravimetría está diseñado para permitir la recirculación del gas inerte como nitrógeno, o un gas reactivo como oxígeno o aire. Actualmente, los instrumentos modernos para los análisis por termogravimetría están controlados por computación de modo que cada prueba se realiza en forma automática con el ajuste de los valores de calibración de las variables del proceso (Douglas Skoog, 2001, Faraldos 2012).

A manera de ejemplo, en la figura 3.1 se ilustra la curva termogravimétrica de un fondo de vacío típico, la cual representa la pérdida de masa en función de la temperatura (TGA) y su diferencial respecto al tiempo (DTG). La curva TGA representa el comportamiento del porcentaje de pérdida de masa a medida que aumenta la temperatura debido a la descomposición de la muestra. Entre tanto, la curva DTG representa la derivada de la masa con respecto al tiempo y permite obtener un punto máximo de temperatura en donde existe mayor variación o pérdida de masa.

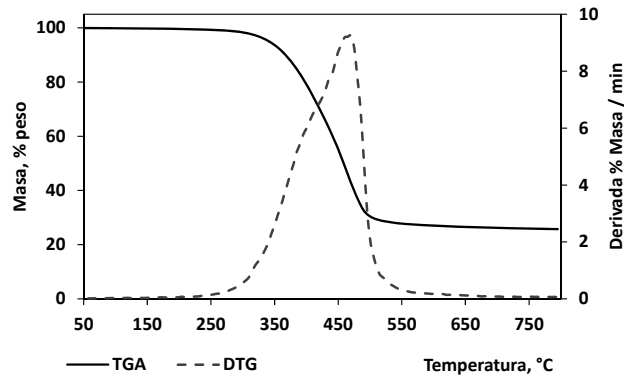


Figura 21. Termograma del fondo de vacío Rubiales en atmósfera con nitrógeno a 50 ml/min con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C/min}$

Es importante enfatizar que la técnica TGA también provee información valiosa para identificar las expresiones cinéticas correspondientes a los procesos de vaporización y descomposición térmica, las cuales se identifican por cambio de pendiente sobre el rango de temperatura de la prueba, como se indica en los trabajos realizados Jaber et al. 2000 y Pelicano et al. 2013.

El concepto de temperatura crítica permite identificar de una manera sencilla las regiones de vaporización y reacción térmica que presentan las muestras de hidrocarburos tales como crudos pesados, fondos de vacío y sus fracciones. Por tanto, los parámetros cinéticos en las dos zonas se pueden asociar a partir de modelos cinéticos establecidos con el uso del método dinámico (anexo B2) (Jaber et al. 2000 ^[38], Versan et al. 2000 ^[50], Turmanova et al. 2008 ^[51]). De esta forma, la temperatura crítica se determina por la intersección de las dos líneas tangentes seleccionadas para cada zona, al graficar la función del parámetro de conversión fraccional $g(\alpha)$ con el inverso de la temperatura ($1/T, \text{K}^{-1}$), como se ilustra en la figura 3.2 (Aijun Guo et al. 2008, Alvarez et al. 2011, Alshareef et al. 2010).

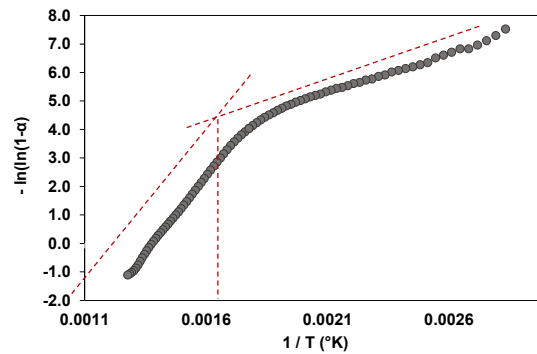


Figura 22. Determinación de la temperatura crítica por TGA para el fondo de vacío Rubiales, $\beta = 15$ °C/min

Es importante destacar, que el intervalo de temperaturas críticas establecidas por el análisis térmico para cada fondo de vacío y sus fracciones extraíbles son de gran importancia para fijar las temperaturas operacionales de reacción en el proceso de reactividad por craqueo térmico en el microreactor batch a escala laboratorio. Además, con las temperaturas establecidas para el proceso de craqueo térmico se evaluaron las condiciones de reactividad térmica con naftenato de molibdeno en presencia de hidrogeno, con el propósito de comparar su efecto en el rendimiento de los productos bajo las mismas condiciones de severidad.

2.2.2.1 Procedimiento análisis por termogravimetría Las pruebas de análisis térmico se realizaron en una balanza termogravimétrica Series Q500. En los ensayos se analizaron cantidades aproximadas a 10 mg, tanto para los fondos de vacío como para sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción con n-hexano a condiciones supercrítica a 265 ° en los intervalos de presión de 650 a 1100 psi. La descomposición térmica se realizó aumentando la temperatura del equipo hasta 800°C a tres velocidades de calentamiento de 5, 10 y 15 °C /min. Las pruebas se realizaron

en atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 ml/min y el procedimiento realizado fue el mismo para todas las muestras.

2.2.3 Pruebas de reactividad en un microreactor batch

2.2.3.1 Prototipo microreactor batch Teniendo en cuenta la limitante de la cantidad disponible de las fracciones obtenidas por extracción supercrítica fue necesario construir un microreactor de 25 cm³ aproximadamente, con diámetros de 1 pulgada nominal con accesorios de acero inoxidable AISI–SAE 316 (Swagelok). En el anexo B.3 se presenta una descripción de las secciones del microreactor tipo batch, para el estudio de pruebas reactividad de fracciones pesadas del petróleo como fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

El cuerpo principal es un tubo cilíndrico de 2 + ½ pulgadas de longitud y en la parte superior tiene una unión reducción macho – hembra conectado a una reducción unión de ¾ x ¼ o 1 a ¼ de pulgadas. Esta sección se conecta a un soporte constituido por un tubing de 1/16 pulgadas (cuello del reactor) y una válvula de aguja de alta presión y temperatura (Bonnet Needle Valve, Female NPT 1/8 in) con un enchufe de acople rápido en su extremo. El cuerpo del reactor se ajusta a una varilla de longitud variable de ½ pulgada de diámetro, la cual esta acoplada al motor de velocidad variable que transmite el movimiento vertical alternativo (figura 3.3).

Los experimentos a realizarse en el microreactor de acero inoxidable se pueden mantener en condiciones isotérmicas, en atmósfera de hidrógeno o nitrógeno en tiempos de reacción definidos. Las condiciones isotérmicas son proporcionadas por un baño de arena fluidizada precalentado a la temperatura de reacción, marca Tecam Fluidized Sand Bath Model No. SBS–4 con controlador

TC-9D. El baño fluidizado está construido a partir de un recipiente lleno de partículas de óxido de aluminio Al_2O_3 .

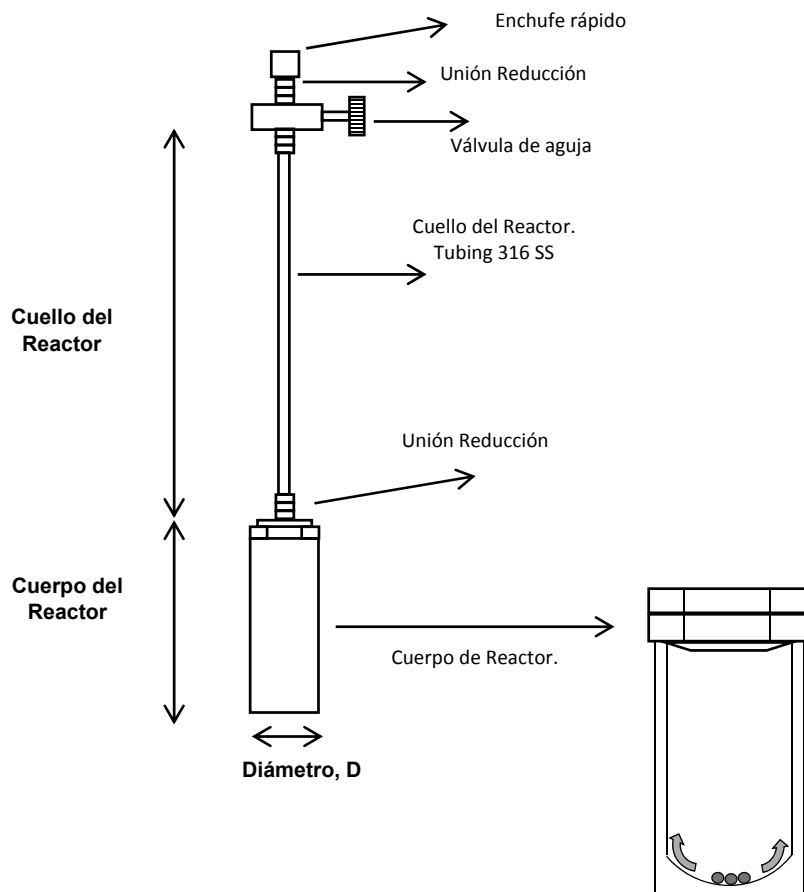


Figura 23. Especificaciones del Microreactor

Cuando se hace pasar un caudal de aire a través de las partículas por una placa porosa de distribución, las partículas son separadas y suspendidas en dicho caudal de aire y dan la apariencia de un líquido en ebullición. Las partículas fluidizadas se caracterizan por una excelente capacidad

de transferir temperatura. Cuando se calientan, el calor se distribuye rápida y uniformemente por todo el baño y es transferido rápidamente al microreactor con la muestra sumergida en el baño. El microreactor está equipado con un sistema de agitación asistido por balines en acero inoxidable AISI–SAE 316 (Swagelok) en el interior del reactor que son agitados por medio del sistema mecánico.

De esta manera la muestra dentro del reactor y los productos formados son agitados y macerados continuamente, con el uso de un conjunto de balines de diferente diámetro (2 balines de 5/16 in, 2 balines de 3/16 in y 1 balín de 1/8 in). El cilindro o microreactor es cóncavo en su interior, lo cual facilita el movimiento de los balines y mantiene el sistema en reacción en forma homogénea. La prueba de fugas y adición de nitrógeno e hidrógeno se realiza conectando el microreactor al sistema de alta presión que dispone de un manómetro digital Omega, el cual puede regular la presión hasta 3000 +/- 0.4 psi. El microreactor es presurizado a la presión deseada con hidrógeno o nitrógeno, y posteriormente es desconectado de la línea de alta presión y sumergido en el baño de arena previamente precalentado.

2.2.3.5 Pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidroconversión en un microreactor batch. Las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico se realizaron en presencia de nitrógeno e hidrógeno, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo en el microreactor batch descrito anteriormente. Para cada prueba se agregaron entre 3.5 y 4 gramos de muestra al cilindro y luego éste se acondicionó con el cuello del reactor. Después de purgar con nitrógeno, el microreactor fue presurizado con nitrógeno a 120 psi a temperatura ambiente para las pruebas de craqueo térmico. Para las pruebas de hidrocraqueo catalítico, se adicionó naftenato de molibdeno con relación de 100 ppm de molibdeno sobre la base de la masa total de la muestra para

la reacción. Seguidamente, el microreactor fue presurizado con hidrogeno a 800 psi a temperatura ambiente. Todas las reacciones se realizaron en un baño de arena fluidizado por un periodo de 20 minutos. Después del tiempo de reacción, el reactor fue enfriado con agua con hielo. El rango de temperatura de operación fue establecido considerando la temperatura crítica promedio (temperatura donde inicia el craqueo de las especies) y la temperatura máxima en donde existe una considerable conversión, a partir del análisis térmico por termogravimetría.

Los productos de la reacción fueron diluidos con tolueno y puestos en reposo por 24 horas, con el propósito de solubilizar y separar la fracción de productos líquidos de la fracción de insolubles en tolueno. En cuanto a la fracción de insolubles en tolueno, se considera que está constituida por altos porcentajes de coque y posibles trazas de material orgánico (Wang et al. 1998). Luego, los líquidos y la fracción de insolubles en tolueno fueron separados por filtración usando papel filtro whatman de celulosa número 42. Posteriormente, el solvente fue separado de los destilados líquidos mediante la técnica de rotoevaporación. Los residuos sólidos fueron purificados mediante extracción soxhlet con tolueno durante 48 horas. Después de esta etapa, los residuos fueron secados en una mufla a 70 °C por un periodo de 12 horas. Luego, la cantidad de insolubles en tolueno se determinó por gravimetría pesando el papel filtro después del tiempo de secado.

Los gases obtenidos fueron almacenados en bolsas recolectoras de gases de 1 lt (Bag-glass de 500 cm³, Restek Multy layer 7''x7'', Polypropylene) para su posterior caracterización, usando como referencia el análisis de gases de refinería. Debido a la mínima cantidad de muestra utilizada en las pruebas y para realizar el respectivo balance de masa, el reporte de la cantidad de gases producidos se calculó con la diferencia de presión entre la presión de carga de gas (nitrógeno o hidrogeno) y la presión final del sistema a temperatura ambiente, considerando la eficiencia del manómetro digital para obtener valores con desviaciones estándar de +/- 0.4 psi.

2.2.4 Caracterización de productos obtenidos en condiciones de reactividad La caracterización del naftenato de molibdeno se realizó con las técnicas de espectroscopia de infrarrojo FTIR - ATR y resonancia magnética nuclear (RMN ^1H y ^{13}C), para verificar la ausencia de la intensidad correspondiente al grupo funcional de los ácidos del ácido nafténico usado como reactivo de partida. Adicionalmente, la sal de molibdeno se caracterizó mediante fluorescencia de rayos X para determinar el porcentaje de molibdeno. Los productos líquidos y gases fueron caracterizados usando la técnica de cromatografía gaseosa usando como referencia los procedimientos de destilación simulada por cromatografía gaseosa y análisis por cromatografía de gases de refinería, respectivamente. La caracterización físico-química de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles se realizó con las técnicas complementarias descritas en el capítulo anterior.

2.2.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo FTIR – ATR La caracterización de los grupos funcionales del ácido nafténico y naftenato de molibdeno mediante espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer GX00, acoplado a una celda ATR (Reflectancia total Atenuada), con punta de diamante y Angulo de incidencia de 45° , el cual tiene un mecanismo de presión para aumentar el contacto entre el cristal y la muestra. Las mediciones de los espectros se realizaron en el rango de número de onda comprendido entre 500 y 4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos o scans. En los ensayos se utilizaron cantidades de las muestras en estudio entre 10 y 15 mg, aproximadamente.

2.2.4.2. Análisis por espectroscopia de fluorescencia de rayos X El análisis cuantitativo para determinar el contenido de molibdeno en el naftenato de molibdeno se realizó por espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Para el análisis fue necesario diluir el naftenato de molibdeno en

hexadecano a una concentración del 0.72 % en peso. En el análisis se emplearon curvas de calibración mediante el método Petro-Quant2 en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER (Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh)).

2.3 Resultados y Discusion

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de acuerdo al orden planteado en el presente capítulo. En la tabla 3.1 se reportan los resultados de caracterización para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción con n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C en el intervalo de presión entre 650 y 1100 psi. En esta investigación se denotaron los fondos de vacío Rubiales y Palagua con las siglas FVRB y FVPal, entre tanto, las 4 fracciones extraíbles a 650, 800, 950, 1100 psi y la fracción residual obtenidas a partir de cada fondo de vacío fueron asignadas como FSC F1, FSC F2, FSC F3, FSC F4 y FSC F5.

Tabla 7.

Caracterización fondos de vacío y sus fracciones

Muestra	FVRB					FVPal						
	FVRB	FSC F1	FSC F2	FSC F3	FSC F4	FSC F5	FVPal	FSC F1	FSC F2	FSC F3	FSC F4	FSC F5
Rendimiento, %peso	6.03	17.68	22.29	9.96	44.04	12.57	22.38	23.74	14.49	26.82		
Densidad, gr/ml @ 15 °C	1.058	0.963	0.977	0.996	1.015	1.144	1.025	0.977	0.984	0.990	1.003	1.130
Residuo Carbón Micro, % Peso	34.60	5.17	9.18	14.00	16.88	60.10	19.50	6.01	8.60	11.77	15.16	55.20
Azufre leco, % Peso	2.12	0.96	1.29	1.48	1.63	2.42	1.85	1.45	1.52	1.64	1.68	2.52
C, % Peso	87.20		86.36	86.51		87.06	85.85	85.29	85.90	84.63	85.17	85.88
H, % Peso	9.04		10.42	10.23		7.57	9.77	11.14	9.62	9.50	9.49	8.11
C/H	0.80		0.69	0.70		0.96	0.73	0.64	0.74	0.74	0.75	0.88
Saturados, % Peso	12.9	40.8	33.6	22.3	16.7	8.5	11.6	35.4	23.1	14.2	8.9	8.7
Aromáticos, % Peso	40.8	47.3	50.9	61.0	60.5	22.7	46.3	50.7	59.2	57.7	59.0	24.8
Resinas, % Peso	20.0	10.0	14.8	16.5	21.6	18.3	37.1	13.1	17.0	27.9	31.6	17.1

Muestra	FVRB					FVPal						
	FVRB	FSC	FSC	FSC	FSC	FVPal	FSC	FSC	FSC	FSC		
	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5		
Asfaltenos, % Peso	26.4	2.0	0.7	0.2	1.2	50.5	4.9	0.7	0.7	0.2	0.6	49.4
T5, °C	523.0	403.0	471.6	518.6	523.4	559.9	518.1	452.2	478.3	510.5	520.6	612.2
T10, °C	539.3	446.4	510.6	538.4	542.4	602.8	542.3	483.6	510.2	540.2	550.8	649.9
T30, °C	607.1	531.3	556.4	577.6	584.0	717.9	599.6	541.7	568.9	606.4	619.2	
T40, °C	651.5	546.8	569.3	594.8	602.4		629.8	560.1	587.3	630.6	644.5	
T50, °C	706.8	559.0	582.4	612.3	622.0		662.8	576.1	603.5	653.2	668.3	
T60, °C		569.9	597.2	631.5	642.2		699.3	591.2	618.7	675.6	691.9	
T70, °C		581.8	614.8	653.0	665.5			606.3	633.8	699.3	717.0	
Recuperado, % Peso	52.6	99.1	99.2	92.8	89.5	30.6	67.0	100.0	99.0	78.0	77.0	27.0
H gamma (Hy)	41.09		41.76	40.12		39.96	35.65	42.56	35.24	35.81	38.77	37.65
H beta (Hb)	43.90		47.10	48.58		41.55	50.35	44.76	52.92	51.63	45.41	43.87
H alfa (Ha)	9.43		7.07	7.58		9.29	9.91	8.95	9.75	9.87	10.86	11.28
Hdar + Hmar	5.58		4.07	3.72		9.20	4.09	3.72	2.09	2.69	4.96	7.20
Car-ch3	3.36		4.70	3.97		2.78	3.96	5.86	5.06	3.92	4.09	3.08
Car-aa	12.66		5.88	6.97		16.06	8.72	6.24	5.85	6.67	7.66	13.48
Car-n	6.76		3.11	3.82		8.80	5.03	3.58	3.42	3.71	4.27	7.56
Car-alk	9.18		2.00	3.93		9.82	7.86	5.41	4.34	4.68	4.43	8.77
Cal	41.99		64.77	60.37		32.64	52.76	60.15	62.92	60.19	57.43	39.39
Car	45.21		21.59	26.14		54.42	33.09	25.14	22.98	24.44	27.74	46.49
Caa	6.56		1.47	2.11		10.04	3.36	1.84	1.57	1.93	2.49	7.30
Caaa	16.83		7.63	9.58		21.11	10.74	6.73	6.74	8.13	9.86	17.66
C/H	0.80		0.69	0.70		0.96	0.73	0.64	0.74	0.74	0.75	0.88
Ra	12.70		5.55	6.85		16.58	8.05	5.29	5.15	6.03	7.17	13.48
Fa	0.52		0.25	0.30		0.63	0.39	0.29	0.27	0.29	0.33	0.54
Nh	10.01		13.57	12.70		9.77	9.68	10.75	10.04	9.86	8.75	8.22
Φ	0.81		0.90	0.86		0.83	0.78	0.80	0.83	0.83	0.85	0.83

Los resultados reportados en la anterior indican que la relación atómica H/C decrece, mientras el contenido de azufre, peso molecular y CCR incrementa gradualmente en las fracciones extraíbles a partir de cada fondo de vacío. Por otra parte, el contenido de saturados disminuye y el contenido de resinas aumenta en cada fracción extraíble con el incremento de la presión. Por otra parte, el contenido de aromáticos no presenta una tendencia regular. Después de obtener las fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas se pudo establecer que el contenido de asfaltenos provenientes de cada fondo de vacío se concentra en la fracción residual FSC F5. En términos generales, los resultados permiten evidenciar que a pesar que las fracciones

extraíbles se obtienen de un mismo fondo de vacío, estas difieren considerablemente en su composición.

2.3.1 Caracterización del Naftenato de molibdeno A continuación se presentan los resultados de caracterización del naftenato de molibdeno siguiendo la ruta de síntesis a partir del ácido nafténico y el Bis-(acetilacetato) de molibdeno, usando las técnicas de espectroscopia de infrarrojo FT-IR con reflexión total atenuada ATR (en sus siglas en ingles), resonancia magnética nuclear ^{13}C RMN y fluorescencia de rayos X.

En la figura 3.4, se ilustran los espectros FT IR (ATR) del ácido nafténico y naftenato de molibdeno. Al realizar los análisis se obtuvieron las bandas características atribuidas a los grupos C=O, OH y de tipo alifático como CH_2 y CH_3 , los cuales se encuentran asociados a la estructura de ácidos nafténicos parafínicos.

En los dos espectros FT IR se puede apreciar una banda ancha entre 2550 y 3300 cm^{-1} atribuida a la vibración por tensión del grupo hidroxilo $-\text{OH}$, y la banda a 935 cm^{-1} que se asocia a la vibración por flexión fuera del plano del enlace $-\text{OH}$. Las señales asignadas a las bandas a 1700 , 1410 y 1260 cm^{-1} están relacionadas con la vibración por tensión del grupo carbonilo C=O, vibración de estiramiento simétrico del grupo funcional carboxílico COO y a la tensión del enlace C-O, respectivamente. Entre tanto, las bandas con número de onda en el rango de 1080 a 1260 y entre 710 a 820 cm^{-1} son bandas características del grupo metilo y metileno.

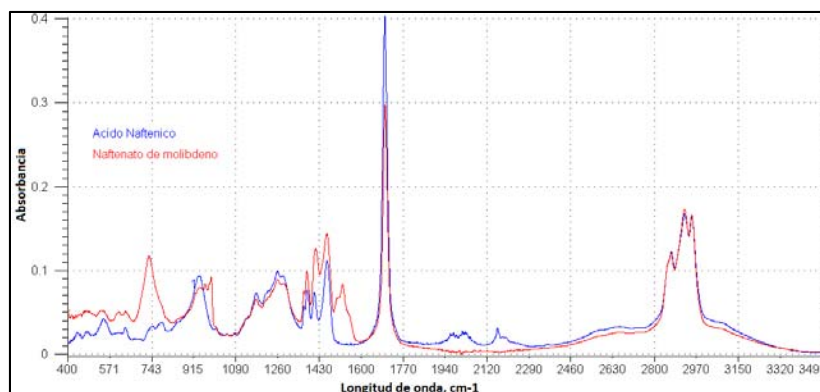


Figura 24. Espectros FTIR-ATR normalizados para el ácido nafténico y el naftenato de molibdeno

Las bandas a 2920, 2870 y 2950 cm^{-1} están relacionadas con el estiramiento asimétrico del grupo metileno (CH_2), y el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo metilo (CH_3). Las bandas de 1460 y 1380 están asociadas con la flexión simétrica R_2CH_2 de anillo cíclico y RCH_3 . Los resultados obtenidos muestran concordancia con los resultados publicados por otros investigadores en el estudio de caracterización de ácidos parafínicos con anillos cicloalcanos (Huong et al. 2006, Santamaria et al. 2006, Maowen Li et al. 2010, Wenbao Jia et al. 2015).

En el espectro FT IR para el naftenato de molibdeno se puede observar un incremento significativo en la intensidad sobre la región comprendida entre 1360 y 1460 cm^{-1} , relacionándose esto con el cambio del grupo ácido carboxílico del ácido nafténico hacia un estado iónico de la sal compleja (Anderson et al. 2013). La banda alrededor de 1280 cm^{-1} muestra la presencia de tensión del grupo CO, mientras que las bandas en el plano OH aparecen en 1460 cm^{-1} . Los resultados muestran que la intensidad de la banda a 1700 cm^{-1} del grupo carboxilo disminuyó significativamente tras su ionización al ion carboxilato COO^- . Además, el modo de deformación o estiramiento asimétrico del ion aislado COO^- se produce alrededor de 1550 cm^{-1} (Jeona et al. 2011). En el espectro se evidencian tres picos agudos que corresponden al estiramiento simétrico

y asimétrico del grupo carboxilato COO⁻ a 1420, 1460 y 1520 cm⁻¹, siendo estas bandas típicas para sales orgánicas (Chehbouni, 1999).

La banda 935 cm⁻¹ del OH del grupo carboxílico es afectada por el complejo de molibdeno Mo, el cual muestra una región de estiramiento entre 890 y 1000 cm⁻¹ (Tempesti et al. 1995, Mirzaee et al. 2017). La banda ancha centrada a 985 cm⁻¹ con un hombro aproximadamente en 978 cm⁻¹ está asociada a especies soportadas con molibdeno y se asocian a la vibración de estiramiento Mo=O del ion terminal del naftenato de molibdeno, debido posiblemente a la presencia de estructura hexavalente (Huong et al. 2006, Sugino et al. 2000). La banda ancha centrada aproximadamente en 962 con un hombro a 940 cm⁻¹ está asociada a la vibración de estiramiento Mo-O del oxígeno terminal en el anión carboxilato COO⁻ (Yongxia et al. 2009). El espectro del naftenato de molibdeno también muestra una fuerte intensidad a 735 cm⁻¹ asociada a la unión de estructuras tipo Mo-O, lo cual corrobora la unión del metal con el oxígeno (Demirel et al. 2000).

La caracterización del ácido nafténico (mezcla de ácidos nafténicos) y la sal de molibdeno se complementaron con las técnicas de ¹H y ¹³C RMN. Las asignaciones de los picos se llevaron a cabo considerando los resultados reportados en otros trabajos (Silverstein et al. 199, Pratap, 2007). El ácido nafténico comercial está conformado por una mezcla de ácidos alifáticos, y por tanto es posible identificar una región atribuida al hidrogeno del ácido carboxílico y señales correspondientes a hidrocarburos alifáticos.

En el espectro RMN ¹H del ácido nafténico de la figura 3.5a se muestran picos entre 0.5 y 3 ppm, los cuales se pueden atribuir a los hidrógenos asociados con los grupos metilo y metileno para especies alicíclicas y cíclicas alifáticas (Baugh et al. 2004, Brandal 2005). Los protones carboxílicos en los espectros RMN ¹H se ubican entre 13.2 y 10 ppm, como resultado de los dímeros formados por los grupos OH. En algunos compuestos el desplazamiento químico de estos

picos se observa con muy poca intensidad posiblemente debido a efectos de concentración (Baugh et al. 2005). Por otra parte, en la figura 3.6a se observa una señal ancha aguda entre 11,3 y 12.2 ppm para el naftenato de molibdeno, las cuales pueden ser atribuidas a los hidrógenos asociados con ácidos carboxílicos. En el espectro RMN ^{13}C de la figura 3.5b se puede observar claramente una intensidad de los picos en la región comprendida entre 10 a 55 ppm, los cuales corresponden a la asignación de los carbonos de los grupos metilo y metileno presentes en el ácido nafténico.

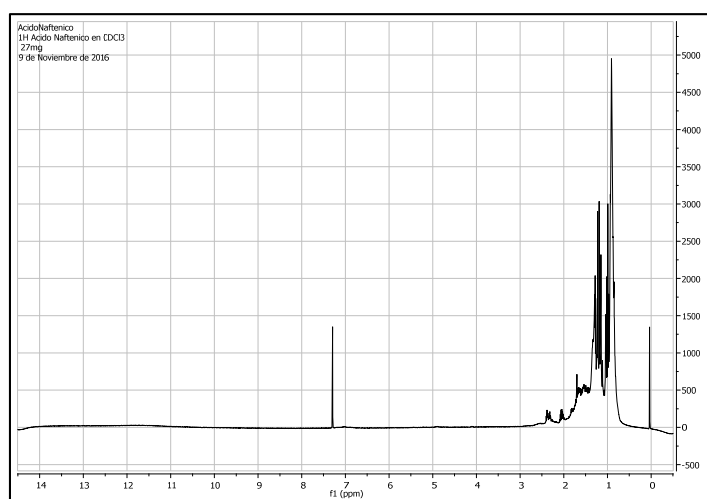
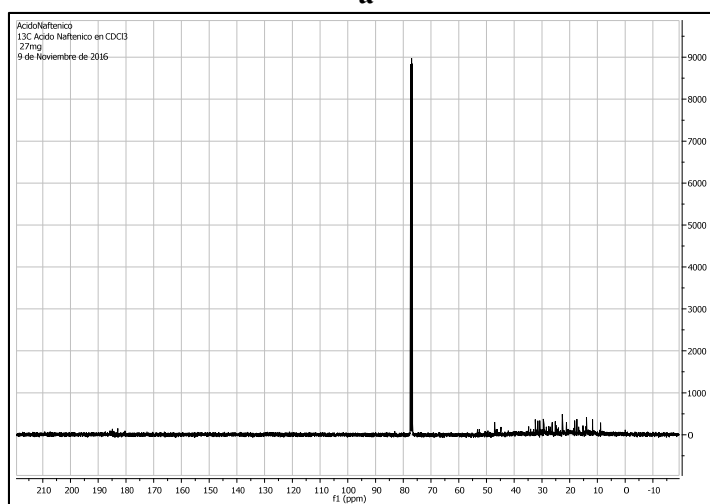
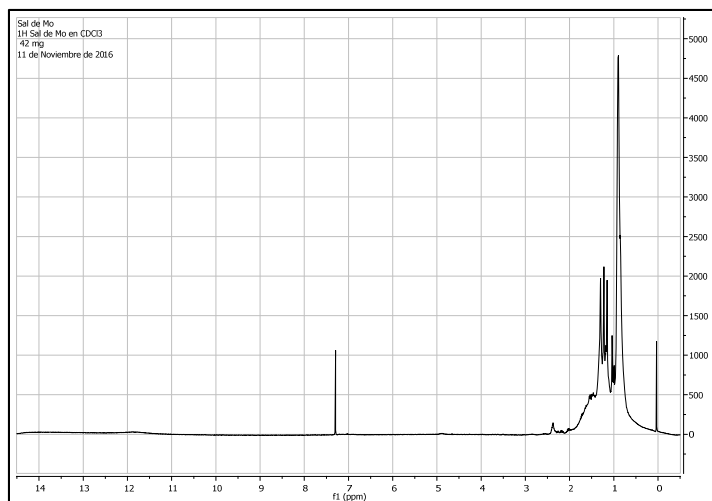
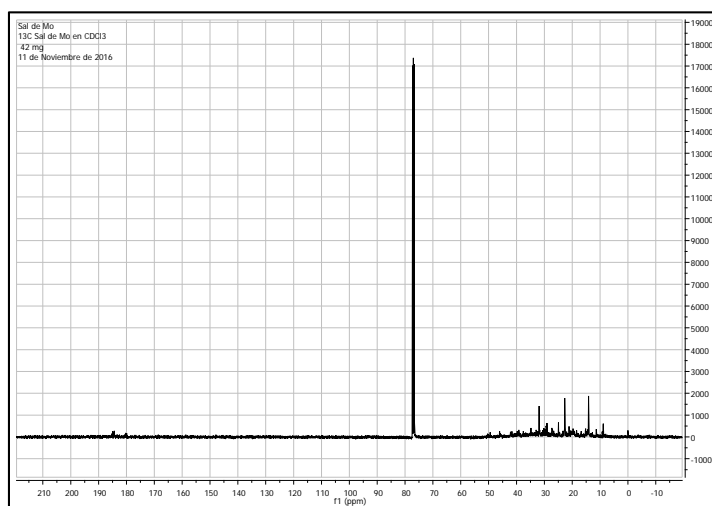
**a****b**

Figura 25. Caracterización del ácido nafténico: a- ^1H RMN y b- ^{13}C RMN



a



b

Figura 26. Caracterización del naftenato de molibdeno: a- ^1H RMN y b- ^{13}C RMN

Los carbonos del grupo metileno se pueden encontrar alrededor de 20 a 35 ppm; sin embargo, esta región es típica para estos grupos por presentar un ambiente químico muy parecido entre ellos. Además, en los espectros se observa el pico ubicado a 186 ppm, el cual corresponde al grupo carbonilo en la mezcla de ácidos orgánicos. La señal ubicada a 77 ppm corresponde al solvente cloroformo deuterado. Los resultados reportados para el ácido nafténico son consistentes con los

resultados reportados en literatura (Pratap, 2007). Los análisis realizados por ^1H y ^{13}C RMN para el naftenato de molibdeno muestran regiones similares con respecto a las reportadas para el ácido nafténico, pero en menor intensidad.

Por ejemplo, en los espectros RMN ^1H y ^{13}C se observa una menor intensidad en las regiones comprendidas entre 0.5 y 3, y entre 10 y 55 ppm. Lo anterior puede ser debido a la disminución de compuestos parafínicos con respecto al ácido nafténico inicial, el cual está asociado a las condiciones de reacción. El espectro ^{13}C RMN para el naftenato de molibdeno de la figura 3.6b muestra una nueva señal con desplazamiento químico a 180 ppm, la cual corresponde al grupo carboxilato (Mohamed Chehbouni et al. 1999, Anderson et al. 2015). Durante el periodo de reacción se obtuvo una cantidad apreciable de condensados y volátiles arrastrados por el nitrógeno con rendimientos del 11.08 y 13.77 % en peso, respectivamente. Considerando los resultados de Melvin et al. 1971, se puede indicar, de acuerdo al análisis por cromatografía líquida, que los condensados están conformados en mayor proporción por acetyl acetona y ácido acético; además, estos condensados contienen agua y acetona en menor proporción. Finalmente, después del proceso de filtración y roto vaporación del n-heptano se obtuvo el naftenato de molibdeno con un rendimiento del 73.77 % en peso.

Por otra parte, los resultados del análisis de espectrometría por fluorescencia de rayos X, lograron establecer que el producto final contiene 6.35 % de molibdeno, lo cual indica que la reacción representa el 77.8 % en peso de rendimiento con base en el molibdeno proveniente del bis acetilacetato de molibdeno empleado. En forma general, en vista de los resultados de caracterización obtenidos a partir de las técnicas de FTIR (ATR), ^1H RMN, ^{13}C RMN y XPS se pudo establecer la correcta realización de la síntesis del naftenato de molibdeno.

2.3.2 Análisis por termogravimetría, TGA El análisis térmico por termogravimetría se utilizó para estudiar el comportamiento térmico de dos fondos de vacío y sus fracciones obtenidas con la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas. En la figura 3.7 se muestran los termogramas de los fondos de vacío Rubiales y Palagua para tres velocidades de calentamiento a 5, 10 y 15 °C / min, siguiendo las condiciones establecidas en la metodología propuesta.

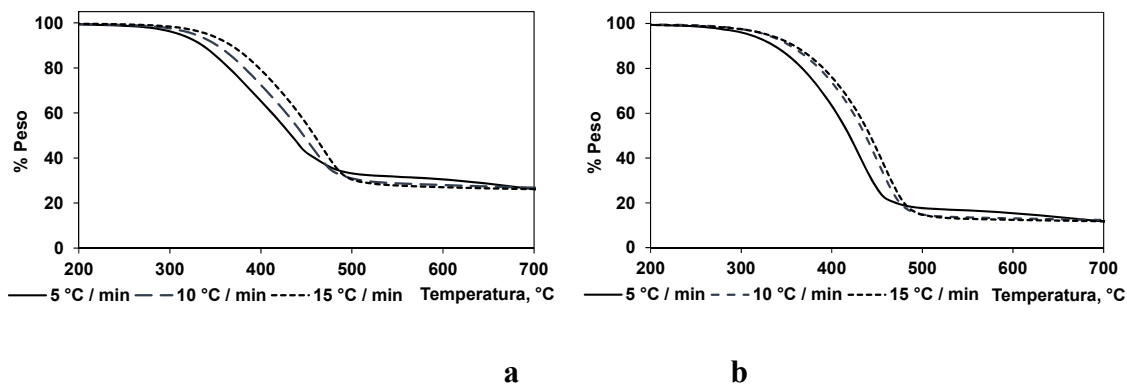


Figura 27 Termogramas con velocidades de calentamiento a 5, 10 y 15 °C/min: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y b- Fondo de vacío Palagua (FVPal)

Los resultados permiten evidenciar que la pérdida de masa se desplaza hacia mayores valores de temperatura, lo cual indica que las velocidades de reacción en el proceso de pirólisis incrementa a mayores velocidades de calentamiento, y por tanto los gases y productos livianos producidos se liberan fácilmente, dando lugar a una mayor pérdida de masa en la muestra. Estas tendencias son similares a los trabajos reportados por Alvarez et al. 2011¹ y Mikhail et al. 2016¹. En la figura anterior se puede observar que la pérdida de masa en todo el intervalo de temperatura para el fondo de vacío Palagua es mayor en comparación con el fondo de vacío Rubiales. Lo anterior se puede atribuir principalmente al efecto de la composición y contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, Estos resultados coinciden con los trabajos propuestos por Mustafa et al. 2013.

En la figura 3.8 se muestra la pérdida de masa frente a la temperatura para una velocidad de calentamiento de 15 °C / min, en el rango de temperatura entre 200 y 700 °C, para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en condiciones supercríticas. Los resultados indican que las primeras cuatro fracciones obtenidas a partir del mismo fondo de vacío (FSC1 a FSC4) presentan mayores pérdidas de masa hasta los 500 °C, debido a que la mayoría de los compuestos de estas fracciones tienden a vaporizarse, como lo indica el rendimiento de destilado obtenido por la norma ASTM D7169 como se ilustra en la tabla 3.1.

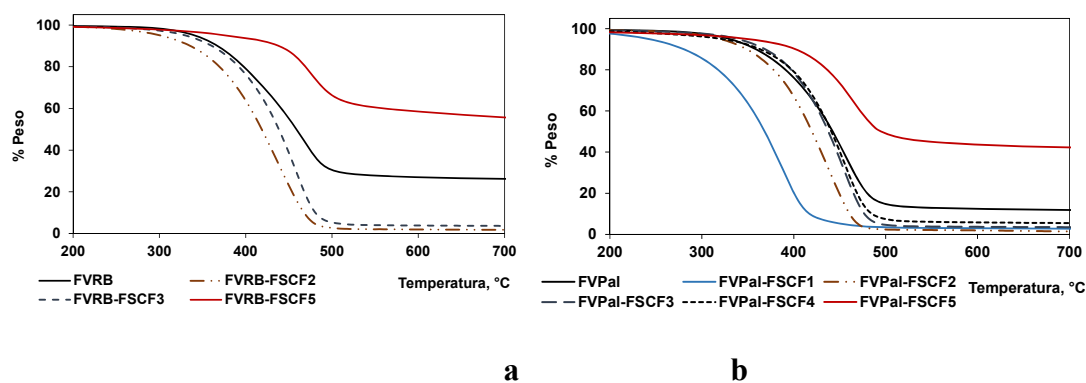


Figura 28. Termogramas con velocidad de calentamiento a 15 °C/min para fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y Fondo de vacío Palagua (FVPal)

Las fracciones más livianas (FSCF1 a FSCF2) obtenidas a partir de los dos fondos de vacío en estudio, presentan cambios prominentes en los rangos de temperatura entre 300 a 380 °C y de 380 a 550 °C. El comportamiento de degradación térmica se debe posiblemente a la vaporización de compuestos livianos tipo alcanos, mono y di aromáticos. Las fracciones obtenidas a partir de los fondos de vacío por extracción supercrítica muestran diferentes formas de las curvas asociadas a

su comportamiento térmico a un cierto grado, debido a la variación composicional de las especies constituyentes en los saturados, aromáticos y resinas.

En términos generales, los termogramas ilustrados en la figura 3.8 muestran una tendencia esperada con respecto a los resultados reportados por varios autores (Aijun Guo et al. 2008, Alvarez et al. 2011, Mikhail et al. 2016), en donde las fracciones con altos contenidos de saturados presentan mayor reactividad aparente en comparación con la fracción de aromáticos, resinas y asfaltenos. En forma general, a medida que incrementa la temperatura continúa la formación de especies livianas provenientes de las cadenas alquílicas y estructuras aromáticas localizadas en la periferia de los compuestos poliaromáticos. Sin embargo, las muestras con mayor grado de aromaticidad como las fracciones residuales FSCF5 participan en reacciones de condensación, dando lugar a la formación de nuevas estructuras poliaromáticas que tienden a formar residuos de mayor peso molecular conforme avanza la reacción.

Los fondos de vacío Rubiales y Palagua presentan pérdidas de masa de 14.9 y 16.5 % peso en el intervalo de temperatura entre 300 a 380 °C, mientras la pérdida de masa incrementa a 51.8 y 64.1 % peso, en el intervalo de temperatura de 380 a 550 °C, respectivamente. Para el conjunto de las fracciones extraíbles en el intervalo de presión entre 650 y 1100 psi, a partir de los dos fondos de vacío presentan mayores pérdidas de masa en el mismo rango de temperatura (300/380 °C y de 380/550 °C) en comparación con el fondo de vacío sin fraccionar. Lo anterior posiblemente está relacionado con el efecto del cambio de solubilidad que experimenta el solvente en el proceso de extracción en condiciones supercríticas con el aumento de la presión, lo cual hace que las interacciones moleculares entre los componentes cambien significativamente de una fracción a otra, debido a los incrementos de aromaticidad. Por tanto, el alto contenido de saturados y la

variación composicional de especies aromáticas en las fracciones extraíbles afecta sus interacciones y de la misma manera sus puntos de ebullición.

Por otra parte, al comparar el comportamiento de los maltenos (DAO) de los dos fondos de vacío se logró determinar que son estables cerca de los 200 °C, pero con el incremento de la temperatura presentan un aumento en la conversión alrededor de 550 °C, y finalmente su descomposición es menor en el intervalo entre 550 a 700 °C (figura B6). Los resultados muestran que el rendimiento de residuos por parte de los maltenos de los fondos de vacío Rubiales y Palagua es de 7.95 % y 10.15 % en peso. Entre tanto, para la misma temperatura de conversión a 550 °C, los asfaltenos de los fondos de vacío de Rubiales y Palagua presentan formación de residuos del 67.83 y 45.76 % en peso, respectivamente.

Aunque los fondos de vacío de Rubiales y Palagua pueden llegar a formar rendimientos de residuos de 29.41 y 14.35 % en peso a 700 °C, los resultados indican que la contribución de sólidos por parte de los asfaltenos en cada fondo de vacío es del 69.2 % y 14.65 % en peso. Con base en estos resultados se puede evidenciar que los maltenos del fondo de vacío Palagua presentan una mayor contribución en el rendimiento de formación de sólidos para un amplio intervalo de temperatura en comparación a los maltenos del fondo de vacío Rubiales. Lo anterior, se puede atribuir a la naturaleza de los constituyentes, especialmente a los constituyentes de la fracción de aromáticos y resinas. La figura 3.9, muestra las curvas de la derivada de la masa respecto al tiempo y temperatura obtenidas para una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. En estas curvas se puede observar la temperatura máxima en donde existe mayor variación de masa para las muestras en estudio.

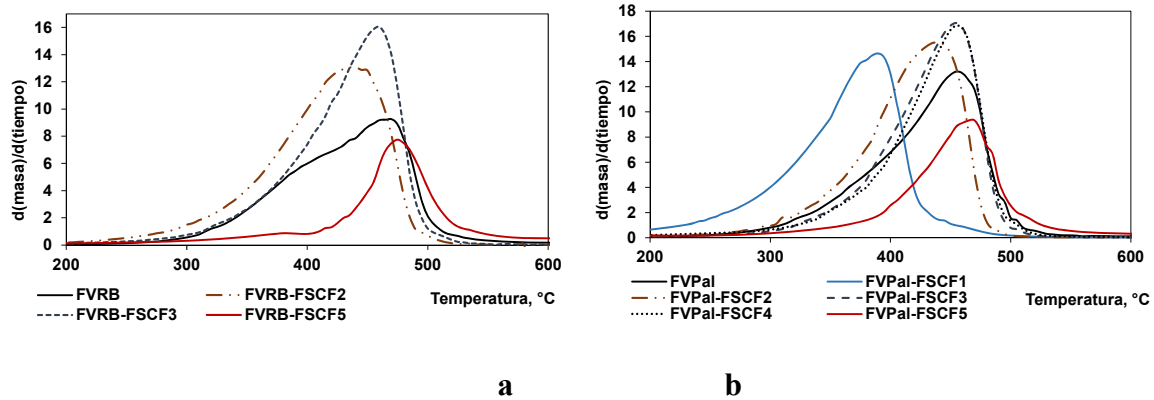


Figura 29. Derivada del peso en función de la temperatura ($\beta=15\text{ }^\circ\text{C/min}$) para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles: a- Fondo de vacío Rubiales y Fondo de vacío Palagua

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de las temperaturas máximas para las muestras en estudio. Los resultados indican que la mayor variación de pérdida de masa para los fondos de vacío Rubiales y Palagua está alrededor de 467 y 450 $^\circ\text{C}$, respectivamente. Entre tanto, la máxima variación de pérdida de masa para los asfaltenos del fondo de vacío rubiales y Palagua se ubica entre 470 y 460 $^\circ\text{C}$. Estos valores son muy cercanos a los reportados por otros autores, a partir de la descomposición térmica de fondos de vacío y sus fracciones SARA (Alvarez et al. 2011, Mikhail et al. 2016, Mustafa et al. 2013, Khulbe et al. 1984, Karacan et al. 1997).

Tabla 8.

Intervalos de pérdida de masa para fondos de vacío y sus fracciones ($\beta = 15\text{ }^\circ\text{C/min}$)

Muestra	Tmax, $^\circ\text{C}$	Temperaturas de referencia		Región 1 % Masa, (30 $^\circ\text{C}$ a T1)	Región 2 % Masa, (T1 a T2)	Región 3 % Masa, (T2 a 600 $^\circ\text{C}$)	% Masa, Total
		T1, $^\circ\text{C}$	T2, $^\circ\text{C}$				
FVRB	467	280	530	1.1	70.6	1.3	73.0
FVRB-DAO	450	250	515	2.6	87.8	1.0	91.4
FVRB-ASF	470	370	560	3.4	28.1	1.5	33.0
FVRB-FSCF2	435	280	505	3.3	94.2	0.5	98.1
FVRB-FSCF3	455	310	510	3.3	92.1	0.8	96.2

Muestra	T _{max} , °C	Temperaturas de referencia		Región 1	Región 2	Región 3	% Masa, Total
		T1, °C	T2, °C	% Masa, (30 °C a T1)	% Masa, (T1 a T2)	% Masa, (T2 a 600 °C)	
FVRB-FSCF5	465	360	540	5.8	41.9	1.8	49.5
FVPal	450	280	505	1.5	84.2	1.9	87.6
FVPal-DAO	450	280	515	3.2	85.9	1.1	90.3
FVPal-ASF	460	360	535	4.0	45.7	2.6	52.3
FVPal-FSCF1	375	240	475	4.8	91.1	1.1	97.0
FVPal-FSCF2	435	290	490	2.5	94.9	0.6	98.1
FVPal-FSCF3	440	320	505	5.0	92.7	0.4	98.1
FVPal-FSCF4	455	330	520	5.6	91.6	0.7	97.9
FVPal-FSCF5	465	365	530	5.6	48.5	2.3	56.4

Las primeras fracciones FSCF2 a FSC3 obtenidas a partir del fondo de vacío Rubiales por extracción supercrítica presentan una temperatura máxima de conversión entre 435 y 455 °C; mientras, la fracción residual SCF5 tiene una temperatura máxima de 465 °C. Para el caso de las 3 primeras fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío Palagua, se observa que la temperatura máxima de conversión incrementa sus valores de 375 °C a 440 °C. Sin embargo, las fracciones restantes SCF4 y SFC5 presentan valores cercanos a 455 y 465 °C. Los resultados de la tabla anterior indican, que la pérdida de masa hasta T1 es poco significativa. Entre tanto, la mayor pérdida de masa se presenta en el intervalo de temperatura establecido para cada muestra entre T1 y T2. Además, los resultados muestran que las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua presentan mayores pérdidas de masa en este intervalo de temperatura en comparación a las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Rubiales.

En la figura 3.10, se observan las curvas al graficar las función generalizada de primer orden $g(\alpha)$ vs $1000/T$ (K⁻¹), para los dos fondos de vacío y sus fracciones extraíbles. En cada una de las curvas se ilustran dos pendientes correspondientes a la zona de vaporización y reactividad térmica,

y el cruce de sus rectas permite determinar el valor medio de la temperatura crítica perpendicular al eje $1/T$ (K^{-1}) (Jaber et al. 2000, Pelicano et al. 2013).

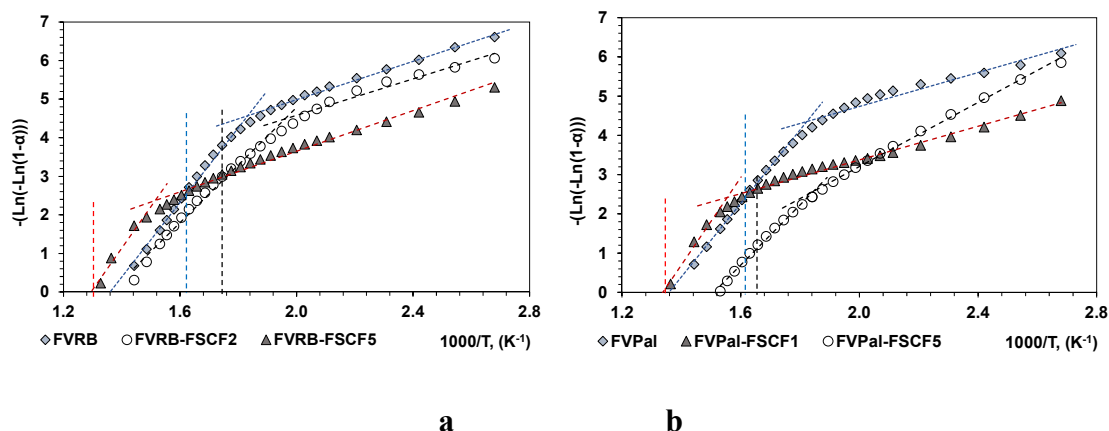


Figura 30. Determinación de las zonas de reactividad por TGA ($\beta=15$ °C/min) para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y Fondo de vacío Palagua (FVPal)

De esta manera, los resultados indican que las temperaturas de reacción en las fracciones de un mismo fondo de vacío cambian significativamente, de acuerdo con los valores establecidos de temperatura crítica. Esto significa que las velocidades de las reacciones de descomposición cambian en un punto de temperatura de una muestra a otra y su comportamiento depende de la composición y la naturaleza de sus constituyentes, como se ha descrito anteriormente.

Por ejemplo, la primera etapa se caracteriza por un aumento significativo en la velocidad de pérdida de masa como consecuencia del proceso de volatilización de compuestos livianos y ésta pérdida de masa es mayor para las fracciones que tienen mayor contenido de saturados. La segunda etapa se caracteriza por una mayor variación en la velocidad de pérdida de masa debido a las reacciones generadas por los incrementos de temperatura, lo que acelera a su vez la formación de residuos. Sin embargo, a medida que se forman nuevas especies con mayor complejidad, de la

misma manera se requieren mayores condiciones para la ruptura de enlaces más fuertes (Alvarez et al. 2011, Kekalainen et al. 2009). Lo anterior se puede esclarecer con la tendencia de la temperatura crítica que presentan las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío como se ilustra en la figura 3.11, en donde su valor incrementa a medida que las fracciones también adquieren mayor complejidad. Lo anterior indica, que el rendimiento de la pérdida de masa y formación de sólidos incrementa con el contenido de aromáticos, resinas y asfaltenos.

En forma general, los mecanismos implicados en el craqueo de las fracciones del petróleo por descomposición térmica por TGA son muy complejos y su comportamiento no se puede describir por una única reacción. Pero la información proporcionada por el análisis TGA permite obtener una idea general acerca de la cinética de reacción para una mezcla de componentes.

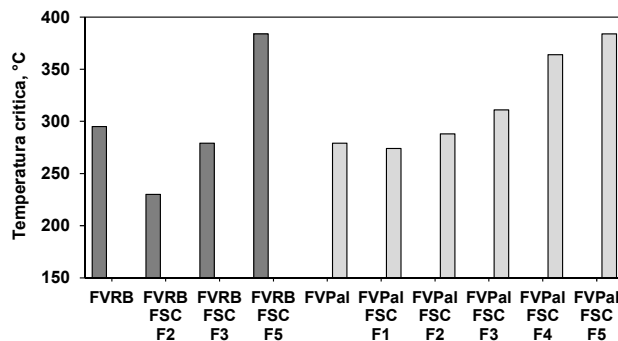


Figura 31. Resultados de parámetros cinéticos para fondos de vacío y sus fracciones, usando velocidad de calentamiento de 15 °C / min

En esta sección se utilizó el método isoconversional de Friedman para analizar los datos obtenidos por TGA. El método proporciona al mismo tiempo la energía de activación y el factor pre-exponencial asumiendo una cinética de reacción de primer orden, sin conocer la cinética individual del conjunto de componentes a medida que avanza el grado de conversión (anexo B2).

En la figura 3.12, se muestran las tendencias de las curvas de Arrhenius de $\ln(dx/dt)$ frente a $1/T$ para las conversiones fraccionadas (α) desde 0.1 hasta 0.8 para los fondos de vacío Rubiales y Palagua. Para todos los factores de conversión se obtuvieron buenos coeficientes de correlación R^2 . En este apartado no se reportan valores de α superiores a 0.8 debido a la dificultad asociada a la obtención de valores exactos de dx/dt cerca de la finalización de la reacción (Kok et al. 1998, Trejo et al., 2010). Las gráficas de Arrhenius a diferentes conversiones para las fracciones extraíbles a partir de cada fondo de vacío presentaron tendencias similares.

Los resultados de las curvas de la figura 3.13 muestran un cambio significativo en la energía de activación a medida que incrementa la conversión, lo cual puede ser atribuido a que a medida que incrementa la conversión se requieren mayores energías de activación debido a la cambiante naturaleza y composición de las muestras conforme avanzan las reacciones. De esta manera, se puede observar que las fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas entre 650 a 950 psi (FSCF1 a FSCF3) presentan menores energías de activación en comparación con la fracción extraíble a 1100 y la fracción residual (FSCF4, FSCF5). La diferencia en las energías de activación en función de la conversión para las fracciones indica que cada grado de conversión está representada por distintos mecanismos de reacción. Por tanto, los resultados muestran que la energía de activación incrementa conforme avanza la conversión de las muestras y sus valores aumentan a medida que las fracciones se hacen más pesadas y complejas.

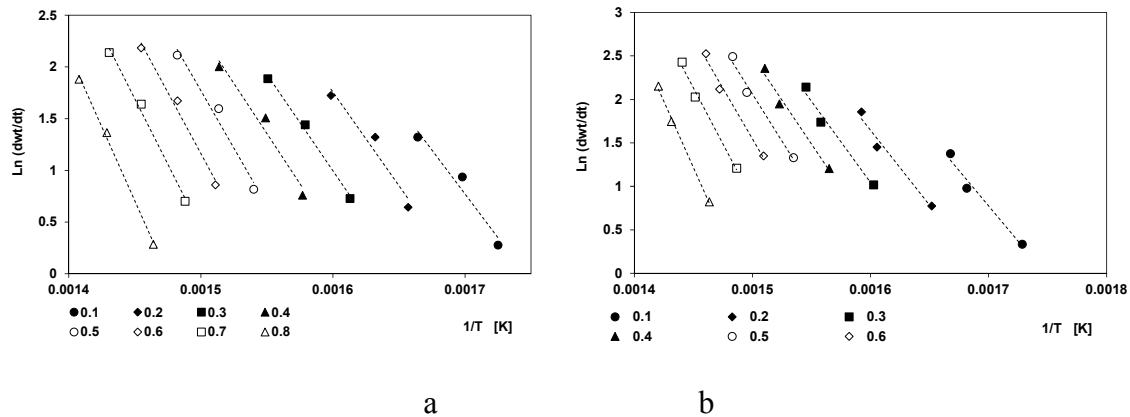


Figura 32. Graficas de Arrhenius a diferentes conversiones: a- Fondo de vacío Rubiales y b- Fondo de vacío Palagua

En resumen, los resultados obtenidos por la técnica de termogravimetría indican que los fondos de vacío muestran transformaciones significativas entre 450 y 465 °C aproximadamente. Entre tanto, las fracciones extraíbles FSCF2 a FSCF5 a partir de los dos fondos de vacío experimentan conversiones y transformaciones considerables a 430, 440, 455 y 460 °C, respectivamente.

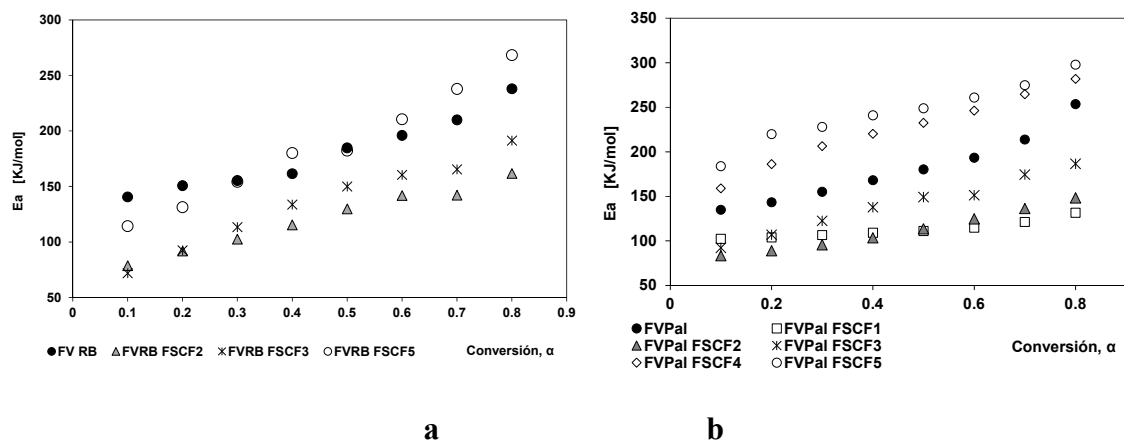


Figura 33. Tendencia de las energías de activación en función de la conversión para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica: a- Fondo de vacío Rubiales y b- Fondo de vacío Palagua

En términos generales, el estudio de análisis por termogravimetría consistió en observar el comportamiento de los fondos de vacío y sus fracciones durante el tratamiento térmico, para establecer el intervalo de temperatura de reacción en el microreactor para la posterior realización de las pruebas de reactividad, y así poder obtener una cantidad de muestra suficiente para su posterior caracterización.

En este sentido, los resultados de las pruebas del análisis de termogravimetría revelaron un intervalo de temperatura entre 430 y 460 °C en donde existe mayor variación de masa para las muestras en estudio. De este modo, se puede inferir que el intervalo de temperatura adecuado para los estudios de reactividad debe estar dentro de este rango de temperatura. Por tanto, para realizar un estudio comparativo sobre el estudio de la reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en un microreactor batch en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles; en este trabajo se seleccionaron tres temperaturas para el tratamiento térmico, considerando los dos puntos de temperatura máxima obtenidos a 430 y 460 °C, y un tercer punto de referencia a partir de la temperatura promedio a 445 °C.

2.3.3 Reactividad térmica de fondos de vacío y sus fracciones A continuación se presentan los resultados del estudio de reactividad en un microreactor batch para fracciones pesadas del petróleo, en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno. Para cumplir con el propósito anterior y obtener una amplia información en la reactividad, se utilizaron dos fondos de vacío provenientes de crudos típicos de Colombia y 8 fracciones obtenidas de estos fondos de vacío, a partir de la técnica de extracción con n-hexano en condiciones supercríticas.

Mediante el procedimiento descrito en la metodología de reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, se sometieron las muestras en estudio bajo las mismas condiciones de temperatura a 430, 445 y 460 °C, durante un periodo de reacción de 20 minutos. Inicialmente se realizaron los ensayos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico por duplicado para el fondo de vacío Rubiales, con el propósito de evaluar la reproducibilidad de los resultados sobre el rendimiento de los productos en el microreactor batch a 430 °C. Los resultados obtenidos fueron comparados con los ensayos realizados en la Universidad de Alberta (Edmonton, Canadá) para el mismo fondo de vacío, usando las mismas condiciones de operación en un reactor batch. En las tablas 3.3 y 3.4 se comparan los resultados del rendimiento de los productos adquiridos en este trabajo con los resultados reportados en la Universidad de Alberta.

Tabla 9.

Rendimiento de productos obtenidos por craqueo térmico para el fondo de vacío Rubiales

Producto	Tesis actual - UIS			Universidad de Alberta		
	Prueba 1	Prueba 2	Promedi o	Prueba 1	Prueba 2	Promedi o
Insolubles en tolueno, % peso	13.9	13.4	13.7	13.7	14.3	14
Destilados, % peso	83.6	83.7	83.7	83.7	84.3	84
Gas, % peso	2.5	2.9	2.7	2.6	1.4	2

Tabla 10.

Rendimiento de productos obtenidos por hidro craqueo catalítico para el fondo de vacío Rubiales

Producto	Tesis actual - UIS			Universidad de Alberta
	Prueba 1	Prueba 2	Promedio	Prueba 1
Insolubles en tolueno, % peso	2.9	3.3	3.1	2.6
Destilados, % peso	95.8	94.7	95.2	95.8
Gas, % peso	1.3	2.0	1.7	1.6

Los resultados reportados en el tratamiento térmico en esta investigación muestran diferencias poco significativas en los rendimientos de los productos tales como líquidos, insolubles en tolueno y gases. Asimismo, los resultados obtenidos son comparables con los datos reportados en la Universidad de Alberta (Department of Chemical and Materials Engineering). Por consiguiente, se puede indicar que las metodologías propuestas para el estudio de reactividad en esta investigación permitirán contrastar y evaluar los estudios de reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

2.3.3.1 Comportamiento de conversión de fondos de vacío y sus fracciones por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico Las figuras 3.14 y 3.15 muestran los resultados del rendimiento de los productos obtenidos para las pruebas de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico con catalizador disperso en el intervalo de temperatura entre 430 y 460 °C. En los resultados se observa que la fracción residual FSC F5 para los dos fondos de vacío son los principales precursores de insolubles en tolueno en ambos procesos, debido a su alto contenido de asfaltenos y resinas en comparación con las fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas (FSCF1 a FSCF4).

Relacionando los resultados del análisis SARA descritos en la tabla 3.1 para las fracciones extraíbles de los fondos de vacío con los rendimientos de insolubles en tolueno adquiridos en los procesos de reactividad, se puede decir que el contenido de resinas también juega un papel principal en las reacciones desarrolladas bajo las condiciones establecidas en este estudio, teniendo en cuenta que su reactividad hacia insolubles en tolueno es mayor que la fracción de aromáticos (Aijun Guo, et al. 2008, Alvarez et al. 2011).

Lo anterior se puede esclarecer teniendo en cuenta que las resinas no solo se transforman en fracciones livianas como saturados y aromáticos de menor peso molecular, sino también se condensan para dar lugar a la formación de nuevos asfaltenos que promueven la formación de especies insolubles en tolueno (Wiehe et al. 1992, Bicáková et al. 2016, Eshraghian et al. 2017). De hecho, los parámetros moleculares descritos en la tabla 3.1, a partir de los análisis realizados por RMN 1H y 13C sobre las fracciones extraíbles, permiten explicar que los componentes de los maltenos en estas fracciones obtenidas a partir del mismo fondo de vacío difieren considerablemente no solo en la concentración, sino también en su composición química, y por tanto su naturaleza promueve diferencias significativas en la reactividad térmica.

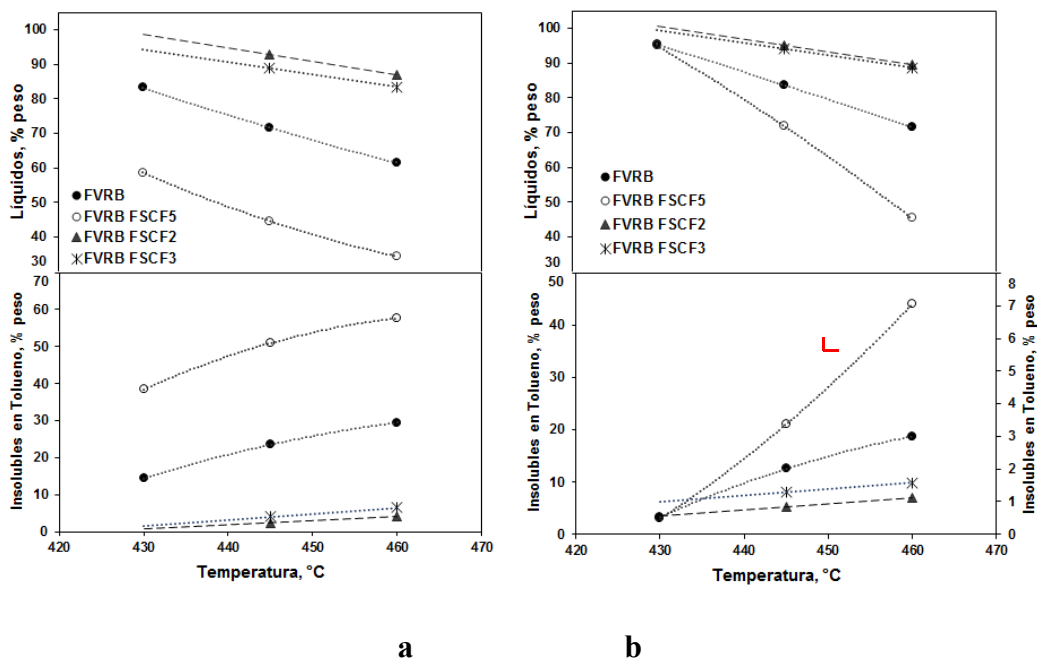


Figura 34. Rendimiento de productos obtenidos por reactividad a partir del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: a- Craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico

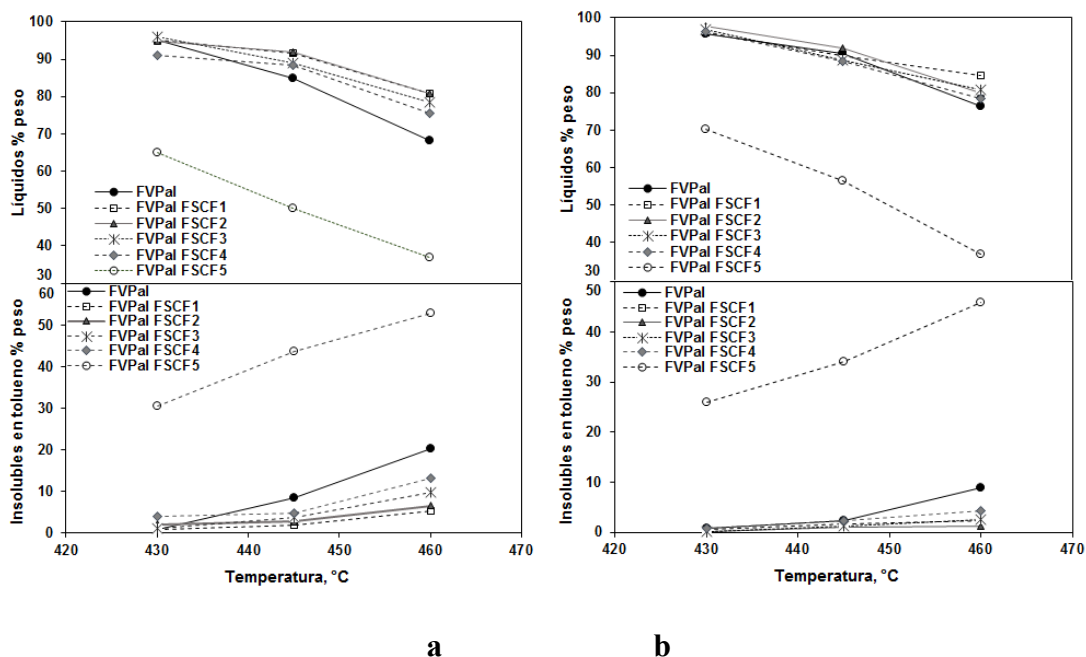


Figura 35. Rendimiento de productos obtenidos por reactividad a partir del fondo de vacío Palagua y sus fracciones: a- Craqueo térmico y b- Hidrocraqueo catalítico

En los procesos de conversión se tiene como propósito principal obtener productos livianos a expensas de producir algo de insolubles en tolueno. Por una parte, el proceso de craqueo térmico permite contribuir a la formación de productos livianos, pero al mismo tiempo el rendimiento de insolubles en tolueno son considerables con el aumento de la temperatura de reacción. En cuanto a los resultados obtenidos en el proceso de hidrocraqueo catalítico, usando las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción, se puede observar un mayor rendimiento en los productos líquidos y gaseosos, en comparación con el proceso de craqueo térmico. Sin embargo, para condiciones de reacción a 460 °C se obtienen rendimientos de insolubles en tolueno con diferencias poco significativas en la fracción más pesadas FSCF5 con y sin adición de catalizador.

Lo anterior puede atribuirse a que a altas temperaturas se produce más consumo de hidrogeno debido a la mayor formación de radicales de hidrocarburos. Está claro que la reactividad inicia con las reacciones de escisión de los enlaces C-C de las cadenas alquílicas en naftenos y

aromáticos, y luego las moléculas de mayor tamaño se rompen para generar moléculas más pequeñas y radicales libres tales como $H\bullet$, $CH_3\bullet$ y $CH_2\bullet$, los cuales pueden existir en un menor tiempo, y en consecuencia pueden reaccionar con otras especies para formar compuestos estables e incluso formar nuevos radicales libres, dependiendo del ambiente de reacción. En este sentido, con base en los resultados obtenidos y de acuerdo con los resultados reportados por Hui Du et al. 2015, Gray 1994¹ y Martinez et al. 1999, se puede afirmar que los mecanismos de reacción por craqueo se generan térmicamente y al mismo tiempo, los radicales generados se estabilizan por hidrogenación catalítica.

Por otra parte, los resultados evidencian que el catalizador naftenato de molibdeno sintetizado en esta investigación presenta efectos favorables en la conversión de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles; además puede actuar como inhibidor de insolubles en tolueno. Sin embargo, es importante destacar que el incremento de contenido de aromáticos, resinas y asfaltenos en las fracciones extraíbles, a partir de un mismo fondo de vacío influyen en el orden creciente sobre la formación de insolubles en tolueno, lo cual indica que la complejidad de sus componentes juega un papel importante en la reactividad y formación de los productos. Lo anterior se puede ratificar teniendo en cuenta que aunque las fracciones extraíbles tienen composiciones similares en aromáticos con incrementos en el contenido de resinas, muestran incrementos hacia la formación de insolubles en tolueno.

Se puede destacar, que las fracciones con mayor contenido de saturados y aromáticos presentan mayores rendimientos hacia líquidos, mientras que las fracciones con mayores contenidos de asfaltenos y resinas tienden a formar menores rendimientos de productos líquidos a temperatura constante de reactividad. Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran tendencias en la formación de productos en procesos de reactividad en comparación con los resultados reportados

por Reza Asgharzadeh et al. 2011, Álvarez et al. 2011 y Ovalles et al. 2013, en donde han logrado establecer que la formación de insolubles en tolueno presenta una jerarquía en el craqueo de hidrocarburos en el orden creciente de saturados < aromáticos < resinas < asfaltenos.

2.3.3.2 Conversión de fondos de vacío hacia productos líquidos Los fondos de vacío se clasifican como la fracción no destilable en condiciones de temperaturas superiores a los 525 °C (Pasquini et al. 2007, Shaoping et al. 2007). Por tanto, es importante evaluar su conversión, con base en el rendimiento del producto líquido producido con respecto al punto de ebullición inferior a 525 °C (525 °C-) durante cada una de las pruebas de reactividad. En la figura 3.16 se comparan las curvas de destilación para los fondos de vacío Rubiales y Palagua con sus respectivos productos líquidos obtenidos a 430 y 445 °C. Las tendencias de las curvas de destilación de los líquidos muestran diferencias significativas con respecto a las condiciones reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.

Las tendencias de las curvas de destilación de los líquidos muestran un incremento de productos líquidos 525 °C- con el aumento de la temperatura de reacción en comparación con los fondos de vacío iniciales. A partir de los resultados de destilación se puede deducir que a mayores temperaturas de reacción se produce un aumento en la cantidad de compuestos con un amplio intervalo en el punto de ebullición en el producto líquido, siendo mayor para el proceso de craqueo térmico.

Los resultados de las tablas 3.5 y 3.6 muestran que el rendimiento referido a los productos líquidos con puntos de ebullición menores a 525 °C (525 °C-), obtenidos a partir de una misma fracción extraíble incrementa con el aumento de la temperatura de reacción. Sin embargo, el

rendimiento de los productos líquidos 525 °C- disminuye en las fracciones obtenidas en el proceso de extracción con el incremento gradual de la presión, a partir de un mismo fondo de vacío.

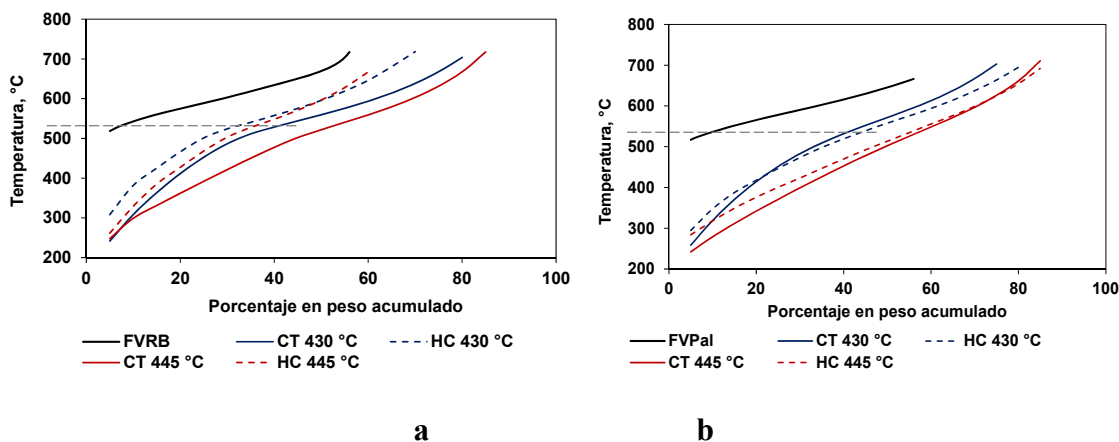


Figura 36. Curvas de destilación simulada para los fondos de vacío y sus productos líquidos: a- Fondo de vacío Rubiales, y b- Fondo de vacío Palagua.

Lo anterior puede ser atribuido a que las fracciones con mayor contenido de saturados y aromáticos producen mayores rendimientos a líquidos 525 °C-, mientras que aquellas con altos contenidos de resinas y asfaltenos conducirán a mayores rendimientos de fracción residual 525 °C+.

Tabla 11.

Rendimientos de productos obtenidos por reactividad, a partir del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones.

Muestra	Temperatura °C	Craqueo Térmico (CT)		Hidrocraqueo catalítico (HC)	
		Líquidos	Producto 525 °C-	Líquidos	Producto 525 °C-
FVRB	430.0	83.0	40.2	95.4	34.5
FVRB	445.0	72.4	51.4	83.6	35.9
FVRB	460.0	58.6	57.7	71.6	57.1

Muestra	Temperatura °C	Craqueo Térmico (CT)		Hidro craqueo catalítico (HC)	
		Líquidos	Producto 525 °C-	Líquidos	Producto 525 °C-
FVRB FSCF2	445.0	92.7	64.2	94.8	61.5
FVRB FSCF2	460.0	86.9	65.2	90.0	74.6
FVRB FSCF3	445.0	88.7	50.0	93.7	60.1
FVRB FSCF3	460.0	83.2	62.0	89.0	63.6
FVRB FSCF5	430.0	59.7	36.8	95.0	36.1
FVRB FSCF5	445.0	46.8	46.1	71.7	46.9
FVRB FSCF5	460.0	36.4	70.8	45.3	58.6

Tabla 12.

Rendimientos de productos obtenidos por reactividad, a partir del fondo de vacío Palagua y sus fracciones.

Muestra	Temperatura °C	Craqueo Térmico (CT)		Hidro craqueo catalítico (HC)	
		Líquidos	Producto 525 °C-	Líquidos	Producto 525 °C-
FVPal	430	95.2	39.1	95.8	42.6
FVPal	445	84.9	55.1	90.5	52.7
FVPal	460	68.2	61.4	76.9	57.4
FVPal FSCF1	430	95.0	63.3	96.1	63.0
FVPal FSCF1	445	91.7	53.9	89.9	74.8
FVPal FSCF1	460	80.8	78.0	84.6	79.9
FVPal FSCF2	430	94.8	57.9	97.8	42.7
FVPal FSCF2	445	91.8	62.8	91.8	56.4
FVPal FSCF2	460	80.8	58.0	80.0	72.7
FVPal FSCF3	430	95.9	44.8	96.8	43.3
FVPal FSCF3	445	89.0	61.7	88.8	59.4
FVPal FSCF3	460	78.5	70.3	80.9	62.9
FVPal FSCF4	430	91.0	41.2	96.3	54.5
FVPal FSCF4	445	88.4	55.7	88.5	ND
FVPal FSCF4	460	75.5	63.0	78.4	ND
FVPal FSCF5	430	65.0	80.2	70.3	2.4
FVPal FSCF5	445	50.0	56.7	56.6	12.3
FVPal FSCF5	460	36.8	46.2	37.0	32.2

ND: No disponible

La conversión se determinó a partir de la relación del contenido de la fracción residual 525 °C+ (Teb. > 525 °C) de las muestras usadas como alimento y sus productos líquidos obtenidos en cada ensayo de reactividad, de acuerdo con la siguiente expresión (Nagaishi et al. 1997):

$$X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+} = \frac{(A \cdot X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+, \text{Entrada}} - L \cdot X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+, \text{Productos}}) \cdot 100}{A \cdot X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+, \text{Entrada}}} \quad 3.1$$

Donde:

A: Alimento (fondos de vacío y fracciones extraíbles)

L: Rendimiento de producto líquido

$X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+}$: Conversión 525 °C+

$X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+, \text{entrada}}$: Fracción residual 525 °C+ en el alimento (% en peso)

$X_{525\text{ }^{\circ}\text{C}+, \text{productos}}$: Fracción residual 525 °C+ en el producto líquido (% en peso)

El cálculo de la conversión de la fracción residual 525 °C+ implica la conversión de todos los cortes como gases, líquidos 525 °C- e insolubles en tolueno. En las figuras 3.17 y 3.18, se ilustra la tendencia de la conversión 525 °C+ para los fondos de vacío con sus respectivas fracciones. Los resultados permiten evidenciar un incremento en la conversión hacia productos ligeros conforme aumenta la temperatura tal como se discutió anteriormente. Además, la fracción FSC F5 obtenido a partir del fondo de vacío Rubiales presenta mayor conversión con el incremento de la temperatura en los procesos de craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico, para el cual se obtuvieron valores máximos de conversión de 89.1 y 80.7 % a 460 °C.

Entre tanto, las fracciones FSC F2 y FSC F3 a partir del fondo de vacío Rubiales mostraron valores máximos de conversión en los procesos de craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico del 69.9 a 62.7 % en peso, y entre 73.5 y 65.42 % en peso a 460 °C, respectivamente. En cuanto al fondo de vacío Rubiales en condiciones de craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico a 460 °C, este presentó valores máximos de conversión del 73.7 y 67.45 % en peso.

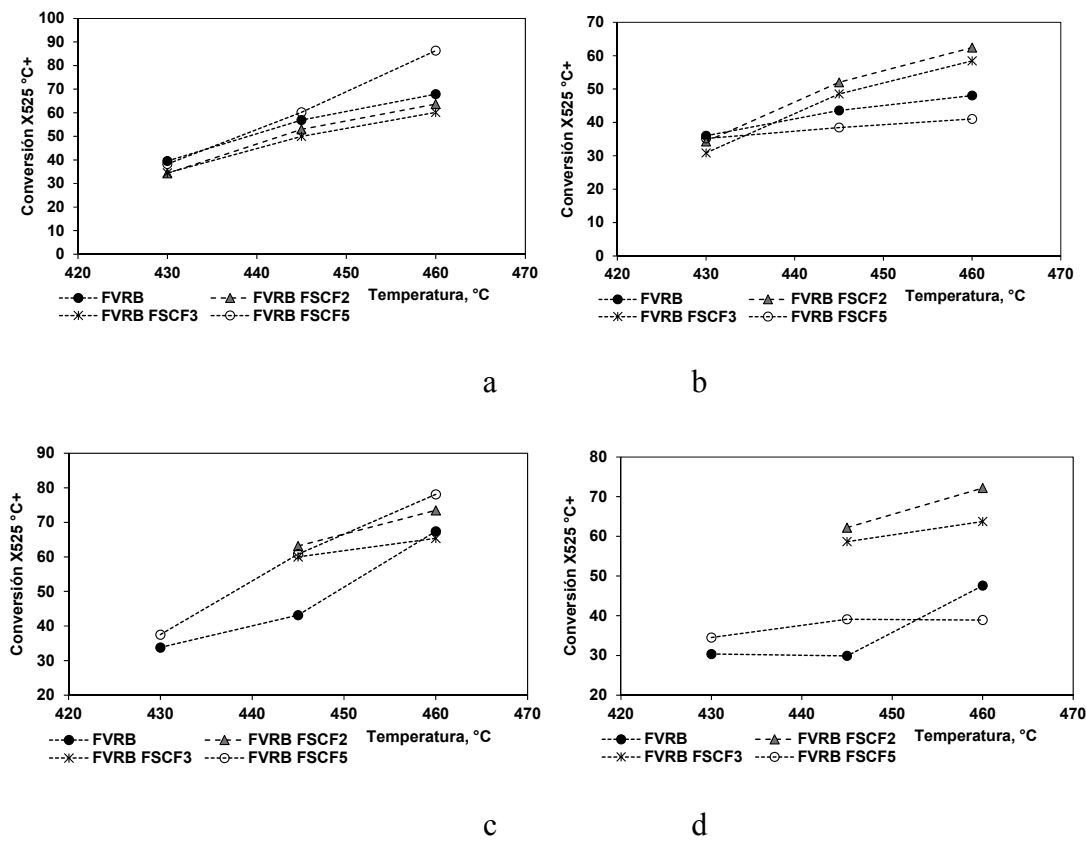
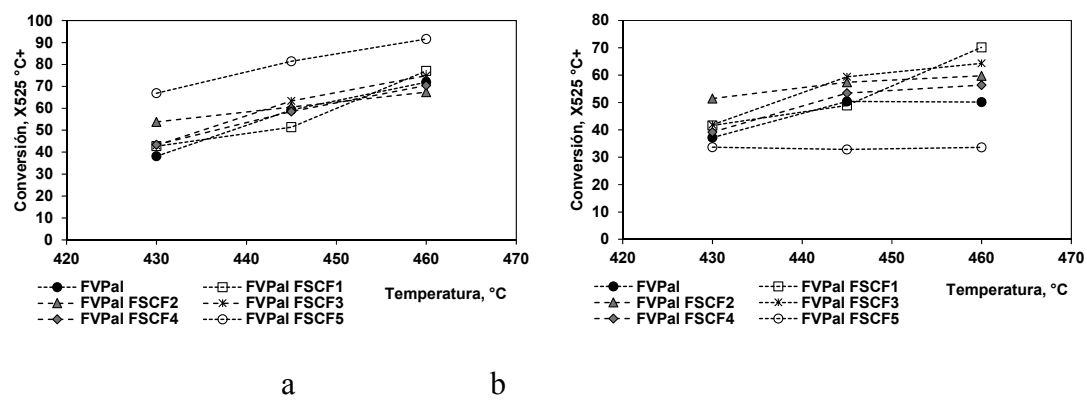


Figura 37. Conversión del fondo de vacío Rubiales: a- Craqueo térmico, b- craqueo térmico (excluyendo los insolubles en tolueno), c- Hidrocraqueo catalítico y d- Hidrocraqueo catalítico (excluyendo los insolubles en tolueno).



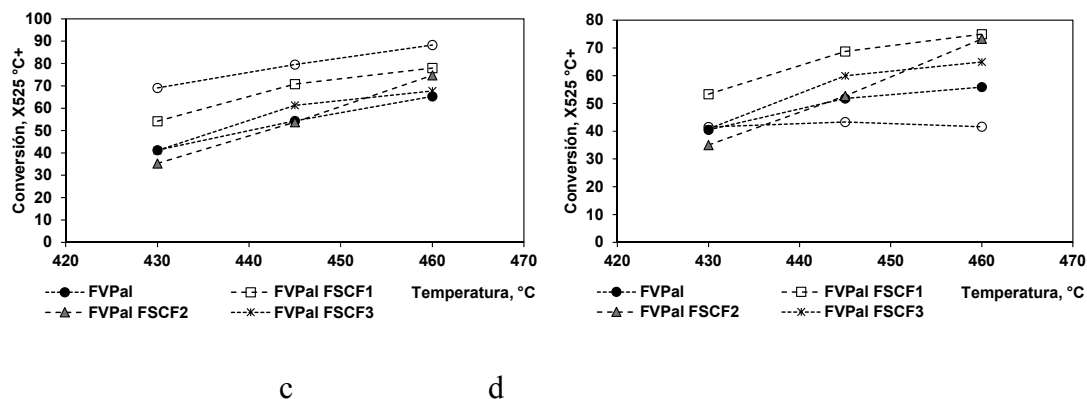


Figura 38. Conversión del fondo de vacío Palagua: a- Craqueo térmico, b- craqueo térmico (excluyendo los insolubles en tolueno), c- Hidrocraqueo catalítico y d- Hidrocraqueo catalítico (excluyendo los insolubles en tolueno).

En la figura 3.18 se observa que la fracción FSC F5 proveniente del fondo de vacío Palagua muestra mayor conversión en todo el intervalo de temperatura. Los valores de conversión para esta fracción fueron del 91.6 y 88.3 % en peso a 460 °C para las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico. Las fracciones extraíbles FSC F1 a FSC F4 muestran tendencias de conversión en el proceso de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico a 430 °C entre 43.3 a 53.8 y de 35.2 a 54.1 % en peso, respectivamente. Entre tanto, la conversión a 460 °C en ambos procesos estuvo en el rango comprendido entre 67.3 a 77.1 y del 67.7 a 78.1 % en peso. A la luz de los resultados se podría decir que los valores de conversión entre 430 y 460 °C en el proceso de hidrocraqueo catalítico no presentan diferencias significativas en comparación con los valores obtenidos en el proceso de craqueo térmico. Sin embargo, la diferencia en estos resultados tiene relación con el rendimiento de los productos.

En vista de los resultados, se podría afirmar que la fracción con mayor conversión 525 °C+ corresponde a las fracciones FSC F5 de ambos fondos de vacío, siendo esta fracción la del mayor contenido de asfaltenos. No obstante, se debe tener en cuenta que en los cálculos de conversión

525 °C+ se consideró la conversión hacia insolubles en tolueno. Por tanto, aunque las muestras FSC F5 para los dos fondos de vacío tuvieron los mayores valores de conversión en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C, también se debe tener en cuenta que estas muestras presentaron mayores rendimientos de formación de insolubles en tolueno.

Las gráficas de la figura 3.14 muestran que las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Rubiales presentan rendimientos de formación de insolubles en tolueno inferiores al 9 % en peso. Entre tanto, en la figura 3.15 se observan rendimientos de insolubles en tolueno menores al 6 y 4 % en peso en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, a partir del fondo de vacío Palagua y sus fracciones extraíbles. De este modo, es pertinente considerar la conversión 525 °C+ descontando el rendimiento de producto insoluble en tolueno, con el propósito de tener una mejor comprensión de la reactividad de los fondos de vacío y sus respectivas fracciones hacia productos líquidos y gases como se ilustra en las figuras 3.17 (b, d) y 3.18 (b, d).

En este sentido, los resultados muestran que las fracciones pesadas FSC F5 obtenidas a partir de los dos fondos de vacío presentan menor conversión hacia líquidos. Se puede observar que las fracciones extraíbles tienen mayor conversión, y sus valores tienden a disminuir a medida que las fracciones adquieren mayor grado de aromaticidad. El incremento de la temperatura promueve la formación de mayores rendimientos del producto de gas y líquidos, como resultado de las velocidades de reacción de escisión y formación de radicales de una amplia variedad en tamaño y peso molecular. Como consecuencia, estas nuevas especies tienden a producir un mayor rendimiento de insolubles en tolueno, debido a la inestabilidad de las especies activas intermedias (Speight et al. 2013, Hill et al. 1996, Wiehe et al. 1993).

De acuerdo con los resultados reportados en literatura y los resultados obtenidos en este trabajo, es evidente que el contenido de asfaltenos afecta significativamente la reactividad de los fondos

de vacío. De esta forma, al comparar los resultados de las fracciones extraíbles en condiciones supercríticas se puede indicar que los compuestos de los aromáticos y resinas también juegan un papel importante en la formación de insolubles en tolueno, considerando que el contenido de asfaltenos en estas fracciones es menor al 1% en peso. Por tanto, los resultados permiten esclarecer que el efecto de la temperatura sobre la formación de insolubles en tolueno, a partir de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles también depende de la composición y su naturaleza. Los resultados son consistentes con los trabajos reportados en fracciones de crudos y fondos de vacío, en donde se ha logrado establecer que el aumento de temperatura produce una mayor abundancia de radicales libres, los cuales favorecen un mayor rendimiento de especies insolubles en tolueno (Henderson et al. 1965, Krishna et al. 1988, Rahimi et al. 2006).

Bajo las condiciones de reactividad establecidas se puede indicar que las muestras con menor rendimiento de líquidos 525 °C-, fueron en el orden decreciente el fondo de vacío Rubiales, la fracción residual del fondo de vacío Rubiales y Palagua FSC F5. Entre tanto, las muestras con mayores conversiones a líquidos 525 °C- corresponden a las fracciones extraíbles en el intervalo de presión entre 800 y 1100 psi, en el orden creciente FSC F2 a FSC F4. Este resultado es interesante e indica que las resinas presentan alta reactividad y su contenido de insolubles en tolueno es inferior al 8% en peso. Por tanto, los resultados muestran que las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío con el incremento de la presión de extracción presentan mayor conversión; sin embargo también presentan mayores rendimientos de insolubles en tolueno.

En relación al efecto del catalizador, en la figura 3.19 se ilustran los resultados de la inhibición de formación de insolubles en tolueno con respecto al proceso de craqueo térmico. La inhibición de formación de insolubles en tolueno se obtuvo con la siguiente expresión:

$$\text{Inhibición formación IT} = \frac{(IT_{CT} - IT_{HC})}{IT_{CT}} \times 100 \quad 3.2$$

Siendo IT_{CT} y IT_{HC} el rendimiento de insolubles en tolueno obtenido en las pruebas de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico a partir de la misma muestra en estudio. Por ejemplo, para el caso de la fracción residual FSC 5 proveniente del fondo de vacío Rubiales su porcentaje de inhibición en la formación de coque con respecto al proceso de craqueo térmico disminuye del 74.9 a 20.5 % con la presencia del catalizador en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C. En cuanto a las fracciones FSC F2 y FSC F3 del fondo de vacío Rubiales, el porcentaje en la inhibición de insolubles en tolueno en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C incrementa del 65.3 a 72.1 y del 67.9 a 76 %, respectivamente.

Por otra parte, las fracciones extraíbles FSC F2 a FSC F4 a partir del fondo de vacío Palagua mostraron una disminución en la inhibición de formación de insolubles en tolueno promedio del 83.6 a 61.2 % en peso en el intervalo de temperatura de 430 a 445 °C. Sin embargo, la inhibición en promedio para estas fracciones incrementó a 80.3, 73.5 y 68.2 % en peso con el aumento de la temperatura de reacción a 460 °C. Lo anterior se puede atribuir a la cambiante composición y naturaleza de las fracciones extraíbles conforme avanza la reacción.

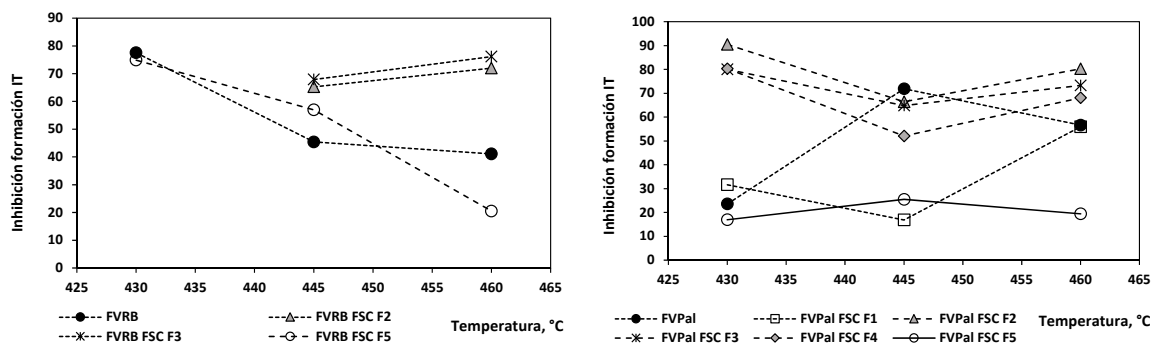


Figura 39. Efecto del naftenato de molibdeno en el rendimiento de insolubles en tolueno

Los resultados muestran que los rendimientos de inhibición de insolubles en tolueno para las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua son mayores en todo el intervalo de temperatura en comparación con las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales. En cuanto a la tendencia de los fondos de vacío, los resultados indican que con el proceso de hidro craqueo catalítico en presencia del catalizador disperso sintetizado para el desarrollo de este trabajo, es posible inhibir la formación de insolubles en tolueno para los fondos de vacío Rubiales y Palagua del 77.4 a 41.2, y del 22.2 a 56.7 % en peso, con respecto al proceso de craqueo térmico en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C.

En términos generales, los procesos de conversión por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico están limitados por la formación de insolubles en tolueno (coque – material orgánico). Durante la conversión de fracciones pesadas del petróleo ocurren simultáneamente las reacciones que están involucradas en la conversión hacia moléculas de menor tamaño y la formación de moléculas de mayor tamaño por condensación. Podríamos destacar que en los procesos de reactividad, el sistema coloidal se vuelve inestable a medida que incrementa el contenido de líquidos livianos y especies precursoras de insolubles en tolueno durante el periodo de reacción (Wiehe et al. 1992, 1993, Guohe et al. 1992).

Asimismo, la formación de insolubles en tolueno es el resultado no solo de las reacciones de condensación de las especies obtenidas a partir de los asfaltenos, sino también de las especies formadas de las fracciones de los aromáticos y resinas, cuando se alcanzan las condiciones de conversión. Por lo tanto, se puede decir que la reactividad térmica de las fracciones pesadas del petróleo depende en gran medida de la temperatura de reacción, la composición y estructura de los componentes tales como aromáticos, resinas y asfaltenos. Además, en la reactividad con y sin catalizador disperso, el aumento del rendimiento de insolubles en tolueno y gas a mayores

temperaturas es producto del progreso de las reacciones de escisión y condensación. Estas observaciones son consistentes con los resultados reportados por varios autores como Afrooz et al. 2017, Chenguang et al. 1999.

Es importante destacar, que en las reacciones de condensación de los radicales libres formados a partir de los hidrocarburos están limitadas por la temperatura, lo que da lugar a un mayor consumo de hidrogeno. En resumen, los resultados muestran que el aumento del rendimiento de insolubles en tolueno obtenidos de las fracciones extraíbles en condiciones supercríticas se debe a expensas de la conversión de los maltenos, los cuales pueden contribuir a la formación de nuevos asfaltenos (preasfaltenos) y a su vez, estas nuevas especies promueven la formación de insolubles en tolueno (Afrooz et al. 2017, Hooman et al. 2010, Lambert et al. 1995). A pesar que los asfaltenos son los principales precursores de insolubles en tolueno, los resultados muestran un efecto sorprendente en la inhibición de formación de sólidos en los maltenos extraíbles a partir de los fondos de vacío. Estos resultados son de gran importancia a la luz de algunos procesos que fomentan el desasfaltado de crudos pesados y fondos de vacío antes de ser sometidos a los procesos de conversión.

2.3.3.3 Estimación de parámetros cinéticos Los fondos de vacío como sus fracciones extraíbles y sus productos obtenidos en los procesos de reactividad son mezclas muy complejas, lo que hace muy difícil tener una descripción completa acerca de las reacciones de todos sus componentes. Para simplificar los estudios de reactividad, el enfoque más sencillo es tratar las reacciones involucradas utilizando los modelos cinéticos por pseudocomponentes (Gray et al. 1997¹), los cuales pueden proporcionar una visión del comportamiento general de un conjunto de moléculas complejas. Este método busca agrupar especies químicas que tienen comportamientos similares,

los cuales son representados en sistemas de reacción monomoleculares mediante el uso de ecuaciones diferenciales lineales.

En esta sección se realizó un estudio cinético usando un modelo de cuatro (4) pseudocomponentes para el craqueo térmico e hidro craqueo catalítico con catalizador disperso, como se ilustra en la figura 3.20. Para dar una mejor comprensión de la distribución de los productos a partir de estas fracciones complejas en los procesos de reactividad, se ha propuesto un modelo sencillo asociado con el método de Monte Carlo, el cual permite obtener los parámetros cinéticos a partir de resultados experimentales (anexo B5).

Para el desarrollo del modelo cinético, los cuatro (4) pseudocomponentes seleccionados fueron la fracción pesada en el alimento $525\text{ }^{\circ}\text{C}+$ ($F_{525^{\circ}\text{C}+}$), fracción liviana en el producto líquido $525\text{ }^{\circ}\text{C}-$ ($L_{525^{\circ}\text{C}-}$), los insolubles en tolueno (IT) y los gases (G). De acuerdo con este esquema, la fracción $525\text{ }^{\circ}\text{C}+$ del alimento reacciona para formar líquidos $525\text{ }^{\circ}\text{C}-$, gas e insolubles en tolueno; mientras la fracción de productos líquidos $525\text{ }^{\circ}\text{C}-$ puede reaccionar aún más para para formar gases e insolubles en tolueno.

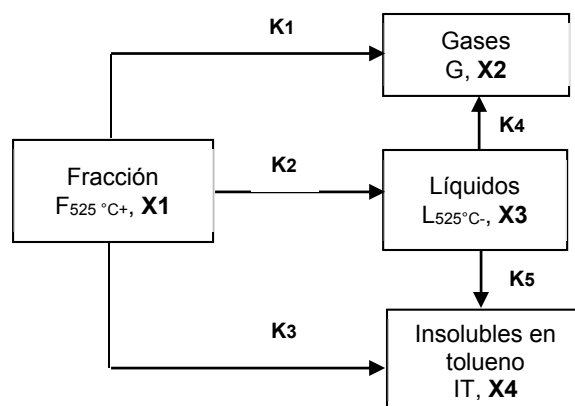


Figura 40. Modelo de reacción propuesto para los procesos de reactividad

Lo anterior se puede esclarecer considerando que el rendimiento de insolubles en tolueno a partir de las fracciones extraíbles de cada fondo de vacío no es despreciable con el incremento de la temperatura.

Por medio de ecuaciones diferenciales se resuelve el modelo para calcular las constantes de velocidad de reacción y seguidamente se crea un algoritmo basado en el método de Monte Carlo, para determinar el valor de los parámetros cinéticos, el rendimiento de los destilados se determinó con las curvas de destilación estimadas. En el modelo propuesto se ha considerado que las reacciones en los procesos de reactividad son de primer orden, con el propósito de simplificar el desarrollo del mismo, de acuerdo con los estudios realizados por Hassanzadeh et al. 2010, Pereira et al. 2014, Singh et al. 2012. Para el desarrollo de las ecuaciones diferenciales para el modelo propuesto se seleccionó como función objetivo la suma mínima de los residuos al cuadrado RMSE, teniendo en cuenta que esta función no compensa los errores positivos con los negativos. A partir de las velocidades de reacción se obtuvo el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dx_1}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)x_1 \quad 3.3$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (k_1x_1 + k_4x_3) \quad 3.4$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2x_1 - (k_4 + k_5)x_3 \quad 3.5$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_3x_1 + k_5x_3 \quad 3.6$$

A continuación se presenta la solución analítica para el sistema de ecuaciones propuestas anteriormente:

$$x_1 = x_{10}e^{-kt} \quad 3.7$$

$$x_2 = \frac{x_{10}}{k} \left(k_1 + \frac{k_2k_4}{B-k} \right) (1 - e^{-kt}) + \frac{k_4}{B} \left(x_{30} - \frac{k_2x_{10}}{B-k} \right) (1 - e^{-Bt}) \quad 3.8$$

$$x_3 = x_{30}e^{-Bt} + \frac{k_2}{B-k} x_{10} (e^{-kt} - e^{-Bt}) \quad 3.9$$

$$x_4 = \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \left(k_3 x_{10} + \frac{k_2 k_5 x_{10}}{B-k} \right) + \frac{1}{B} (1 - e^{-Bt}) \left(k_5 x_{30} - \frac{k_2 k_5 x_{10}}{B-k} \right) \quad 3.10$$

Donde:

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad 3.11$$

$$B = k_4 + k_5 \quad 3.12$$

Siendo x_{10} y x_{30} el porcentaje de las fracciones pesada 525 C+ y liviana 525 °C- en la muestra de partida (fondos de vacío y sus respectivas fracciones). Para cumplir con el propósito, en esta sección todos los cálculos se realizaron con base en el balance de masa realizado para cada prueba de reactividad. En las tablas 3.7 y 3.8 se muestran las energías de activación y las constantes A obtenidas para los dos fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, de acuerdo con el esquema de reacción de cuatro pseudocomponentes propuesto para el estudio de reactividad, las cuales fueron sometidas bajo las mismas condiciones de reacción por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico con catalizador disperso.

Tabla 13.

Parámetros cinéticos estimados en la reactividad del fondo de vacío Rubiales y sus fracciones extraíbles

Fracción	Proceso	E1	E2	E3	E4	E5
FVRB	CT	173.6	42.1	259.5	182.1	145.6
	HC	94.8	72.4	268.3	51.1	11.2
FSC F2	CT	185.8	98.3	242.8	200.0	184.6
	HC	158.1	104.6	225.0	154.7	170.7
FSC F3	CT	218.2	136.8	243.3	184.4	80.0
	HC	141.7	68.2	199.9	117.1	152.9
FSC F5	CT	179.2	159.7	150.6	52.6	61.7
	HC	104.6	52.6	258.4	42.5	22.7

E: Energía de activación, J/mol

Tabla 14.

Parámetros cinéticos estimados en la reactividad del fondo de vacío Palagua y sus fracciones extraíbles

Fracción	Proceso	E1	E2	E3	E4	E5
FVPal	CT	257.6	60.5	472.5	258.7	185.8
	HC	199.7	56.7	330.4	166.3	147.2
FSC F1	CT	225.2	110.7	318.7	276.0	215.9
	HC	216.6	74.2	291.1	192.6	168.3
FSC F2	CT	211.1	45.8	353.4	106.2	118.0
	HC	229.5	105.3	335.6	106.3	59.3
FSC F3	CT	240.9	89.2	342.3	104.7	134.3
	HC	223.0	70.9	285.6	87.1	40.0
FSC F4	CT	137.6	89.4	359.5	88.8	120.1
	HC	191.1	11.4	205.6	76.3	65.7
FSC F5	CT	164.4	50.2	216.8	51.7	7.1
	HC	154.0	9.6	157.3	107.1	17.5

Considerando los resultados anteriores, se puede observar que la energía de activación global de los gases formados a partir de la fracción de líquidos 525 °C- de los fondos de vacío es mayor en la mayoría de las pruebas en comparación de la energía de activación hacia la fracción de insolubles en tolueno en ambos procesos. Por otra parte, la diferencia entre los valores de energía de activación E1 y E3 muestran que la velocidad de formación de insolubles en tolueno es menor y es razonable suponer que el gas no se condensa para formar fracciones líquidas 525 °C- e insolubles en tolueno en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C.

Entre tanto, las energías de activación $E_4 < E_5$ para las fracciones del fondo de vacío Rubiales FSC F2 y FSC F3, indica que los líquidos intermedios 525 °C- de los productos obtenidos por hidrocrqueo catalítico tienen mayores velocidades de formación hacia insolubles en tolueno. En relación a las energías de activación E_4 para las fracciones del fondo de vacío Palagua FSC F2 a FSC F4 son menores a E_5 en el proceso de craqueo térmico, lo cual indica que la velocidad de formación a insolubles en tolueno es mayor. Sin embargo, las energías de activación E_4 en el

proceso de hidrocrqueo catalítico en estas fracciones son mayores a las E_5 . Lo anterior se puede atribuir a la eficiencia del catalizador en estas fracciones para inhibir la formación de insolubles en tolueno.

Por otra parte, a manera de ejemplo a partir de la solución de la ecuación de Arrhenius en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C de acuerdo con las figuras 3.21 y 3.22 se determinaron las constantes de reacción en el proceso de craqueo térmico para los dos fondos de vacío de acuerdo con la metodología de Arrhenius al graficar los valores $\ln K_i$ vs $1/T$ (anexo B.5).

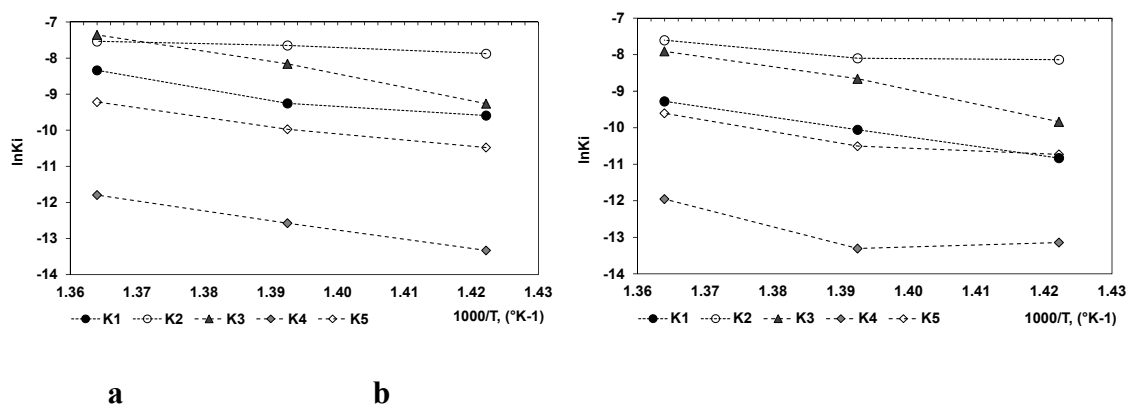


Figura 41. Linealización ecuación de Arrhenius para el fondo de vacío Rubiales: a- craqueo térmico y b- Hidrocrqueo catalítico.

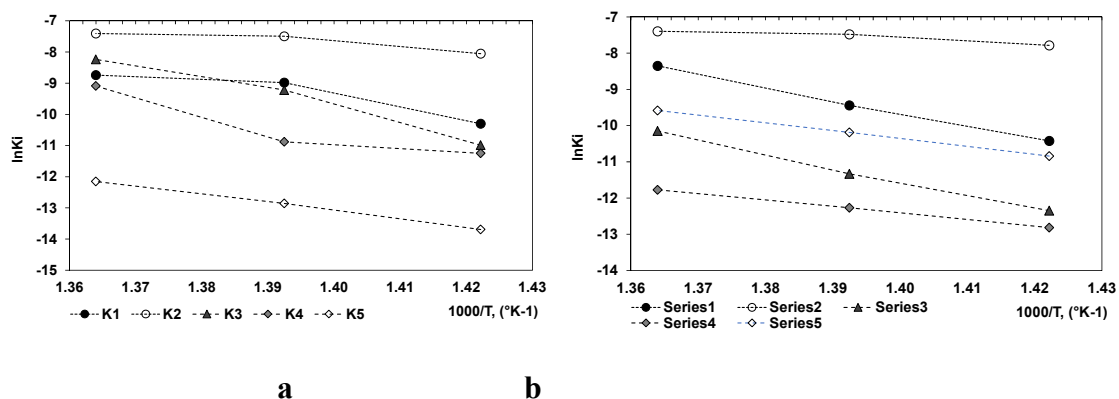


Figura 42. Linealización ecuación de Arrhenius para el fondo de vacío Palagua: a- craqueo térmico y b- Hidrocrqueo catalítico.

El fondo de vacío Rubiales muestra un orden creciente en las constantes de reacción como $K_2 > K_3 > K_1 > K_5 > K_4$, entre tanto, para el fondo de vacío Palagua el orden en las constantes de reacción fue $K_2 > K_3 > K_1 > K_4 > K_5$. De acuerdo con el orden de las velocidades de reacción obtenidas a partir del modelo propuesto por pseudocomponentes se puede decir que la fracción 525 °C+ de los fondos de vacío se transforma con mayor velocidad en líquidos 525 °C-, en segundo y tercer lugar en insolubles en tolueno y gas, conforme aumenta la temperatura de reacción. Luego, el cambio de selectividad en el orden de K_4 a K_5 en el fondo de vacío Palagua indica que debido a la naturaleza de sus componentes el producto intermedio líquidos 525 °C- tiende a formar gases con mayor velocidad con respecto a la fracción de insolubles en tolueno.

En cuanto a los productos líquidos 525 °C- intermedios obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales, tienden a formar insolubles en tolueno con mayor velocidad con respecto a los productos gaseosos. En el proceso de hidrocrqueo catalítico las constantes K_i para el fondo de vacío Rubiales muestran una tendencia similar con respecto al proceso de craqueo térmico. Sin embargo, la constante K_2 es mayor en el proceso de hidrocrqueo catalítico, lo cual favorece el rendimiento y velocidad de formación de productos líquidos 525 °C-.

El fondo de vacío Palagua en el proceso de hidrocrqueo catalítico muestra una tendencia en las constantes K_i en el orden creciente de $K_2 > K_1 > K_5 > K_3 > K_4$. Los resultados indican una mayor velocidad en la formación de líquidos 525 °C- y gases; y una menor velocidad en la formación de insolubles en tolueno con respecto al proceso de craqueo térmico. Lo anterior se puede atribuir a que las reacciones están gobernadas por el efecto de la temperatura, pero la presencia del catalizador muestra mayor selectividad hacia líquidos y gases.

En cuanto a las fracciones FSC F2 y FSC F3 a partir del fondo de vacío Rubiales, los resultados muestran que las constantes K_i tienen un orden creciente de $K_2 > K_1 > K_3 > K_5 > K_4$ en el proceso

de craqueo térmico. Mientras, el orden de las constantes en el proceso de hidro craqueo catalítico fue de $K_2 > K_1 > K_5 > K_3 > K_4$. Los resultados indican que en presencia de catalizador disperso hay mayor probabilidad de formación de insolubles en tolueno a partir de los líquidos intermedios 525 °C-. La compensación de insolubles en tolueno puede atribuirse a que el sistema coloidal de la mezcla reaccionante tiende a ser inestable para estas muestras, debido al incremento del contenido de líquidos livianos y especies precursoras de insolubles en tolueno durante el periodo de reacción como se mencionó anteriormente (Wiehe et al. 1992, 1993 ^[89, 98], Guohe et al. 1992 ^[102]). Por otra parte, las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua FSC F1 a FSC F4 mostraron en forma general un orden creciente en las constantes de velocidad de $K_2 > K_1 > K_3 > K_4 > K_5$. Con base en estos resultados, se puede decir que el producto de líquidos 525 °C- favorece la formación de gas con mayor rapidez con respecto a la formación de insolubles en tolueno.

La fracción residual FSC F5 proveniente de los dos fondos de vacío presentó un orden creciente en las constantes de reacción de $K_3 > K_2 > K_1 > K_5 > K_4$ en ambos procesos de reacción. Lo anterior indica que estas fracciones tienden a formar insolubles en tolueno con mayor velocidad en comparación con los productos líquidos 525 °C- y gases. En forma general, varios autores han tratado de demostrar que en los procesos de reactividad se generan múltiples reacciones complejas, aunque no está totalmente comprendido su orden de reacción, se ha logrado establecer que la composición de las cargas y el medio reaccionante contribuyen a la velocidad de formación de los productos (Bacaud et al. 1996, Zhao et al. 2011, Singh et al. 2012).

Las energías de activación para la reacción de los fondos de vacío Rubiales y Palagua hacia productos de gases, líquidos 525 °C- e insolubles en tolueno en promedio para el proceso de craqueo térmico fueron de 173.6 - 257.6, 42.1 – 60.5 y 259.5 – 472.5 kJ/mol, entre tanto, en el proceso de hidro craqueo catalítico estuvieron en el rango de 94.8 - 199.7, 72.4 – 56.7 y 268.3 –

330.4 kJ/mol, respectivamente. Los valores reportados en este estudio muestran valores dentro del intervalo de datos reportados por Manek et al. 2014, Sameer et al. 2016 y Carabales et al. 2017.

Aunque las energías de activación reportadas para los fondos de vacío se comparan favorablemente con la literatura, no hay datos en la literatura para las fracciones extraíbles en condiciones supercríticas con los cuales puedan compararse directamente con el esquema de reacción propuesto por pseudocomponentes. Sin embargo, con los resultados obtenidos se puede establecer una tendencia de la cinética de reacción de las muestras en estudio con base en una reacción simplificada. Con base en estos resultados, no es posible generalizar un factor de frecuencia de reacción global debido a la naturaleza de las muestras, pero para futuros estudios y para el desarrollo de modelos predictivos es posible ajustar los valores con datos experimentales a nivel de planta piloto a partir de muestras de similar naturaleza y condiciones cercanas de reacción. Con el estudio realizado se puede inferir que el modelo propuesto por pseudocomponentes es razonable y por tanto puede ser usado como una herramienta adecuada para simplificar los modelos de reacción y comprender la distribución de los productos en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico.

2.3.3.4 Caracterización de gases En los procesos de reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico, se puede observar que existe un rendimiento significativo de los gases con el aumento de la temperatura, por lo que hace necesario caracterizarlos para poder comparar la calidad de los mismos. En la tabla 3.9 se muestran los resultados de la composición y distribución de los productos de gases obtenidos a partir de los fondos de vacío Rubiales y Palagua bajo condiciones de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico, obtenidos a partir del análisis por

cromatografía de gases. Asimismo, la caracterización de los gases obtenidos a partir de las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío se muestra en el anexo B6.

Tabla 15.

Comparación de la composición de los productos gaseosos obtenidos a partir de los fondos de vacío y sus respectivas fracciones en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.

Muestra Proceso	FV RB						FV Pal					
	Craqueo térmico			Hidro craqueo catalítico			Craqueo térmico			Hidro craqueo catalítico		
	430	445	460	430	445	460	430	445	460	430	445	460
Temperatura de reacción, °C												
Conversión H ₂				11.57	19.18	30.53				0.95	23.83	44.03
CO ₂ , % mol	0.99	1.00	0.58	3.34	1.51	1.22	5.67	3.47	1.74	4.39	2.81	1.95
H ₂ S, % mol	5.15	3.67	3.79	2.93	3.35	4.25	3.89	4.16	4.74	3.62	3.41	4.90
CH ₄ , % mol	48.98	48.15	48.02	52.89	51.19	44.19	45.17	48.03	46.10	45.13	40.91	30.52
C ₂ H ₆ , % mol	17.10	18.54	19.98	14.90	18.02	19.88	17.48	19.39	21.37	17.64	15.99	22.77
C ₂ H ₄ , % mol	1.15	0.89	0.87	0.76	0.61	0.48	1.16	1.15	0.76	1.04	0.48	0.60
C ₃ H ₈ , % mol	12.56	12.97	13.25	10.89	12.82	14.62	12.10	11.76	13.51	12.96	10.77	19.52
C ₃ H ₆ , % mol	2.35	1.94	2.12	1.55	1.20	1.29	2.46	2.35	1.98	2.12	0.94	1.74
i-C ₄ H ₁₀ , % mol	2.43	2.23	2.03	2.15	2.39	2.63	2.07	1.72	1.90	2.49	1.82	3.70
n-C ₄ H ₁₀ , % mol	3.78	4.10	3.97	3.62	3.85	5.04	3.65	3.21	3.79	4.02	2.91	6.50
t-2-C ₄ H ₈ , % mol	0.28	0.32	0.31	0.30	0.21	0.26	0.36	0.32	0.32	0.34	0.18	0.38
1-C ₄ H ₈ , % mol	0.52	0.42	0.37	0.31	0.26	0.25	0.45	0.36	0.31	0.40	0.17	0.34
i-C ₅ H ₁₂ , % mol	1.09	1.09	0.92	1.15	1.09	1.26	1.03	0.77	0.77	1.18	0.71	1.78
n-C ₅ H ₁₂ , % mol	0.68	1.04	0.94	1.10	0.92	1.31	1.03	0.80	0.80	1.05	0.67	1.72
C ₄ , % mol	1.23	1.18	1.13	0.89	0.71	0.94	1.24	0.98	0.98	1.07	0.48	1.17
C ₅ , % mol	0.43	0.92	0.50	0.60	0.72	0.51	0.66	0.45	0.36	0.57	17.04	0.65
C ₆ +, % mol	1.30	1.54	1.22	2.63	1.15	1.85	1.57	1.08	0.56	2.00	0.71	1.76

Los resultados revelan que el consumo total de hidrogeno incrementa con el aumento de la temperatura de reacción. Por ejemplo, en las pruebas de reactividad, las fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío Rubiales FSC F2 a FSC F5 presentan conversiones de hidrogeno cerca del 40 por ciento. Sin embargo, se puede observar que la conversión de hidrogeno es mayor en las

fracciones obtenidas a partir del fondo de vacío Palagua, en donde se obtienen valores entre el 90 y 99 por ciento, para intervalo de temperatura comprendido entre 445 y 460 °C.

Lo anterior se puede atribuir a que las fracciones del fondo de vacío Palagua tienden a formar una mayor cantidad de radicales libres de hidrocarburos, es decir la presencia de estas especies contribuye a que exista mayor consumo de radicales de hidrógeno. Por otra parte, se puede observar que bajo las condiciones establecidas en la presente investigación, la conversión y calidad del producto de gases muestran diferencias significativas con la temperatura de reacción. La formación de estos productos implica una serie de reacciones en las cuales las condiciones de reacción, la naturaleza y estructura de los componentes de las muestras en estudio son determinantes. Asimismo, las pruebas realizadas por craqueo térmico revelaron mayores rendimientos del producto de gases en todas las muestras en estudio, y su contenido de especies de parafinas (C_1 a C_5) tiende a disminuir, y al mismo tiempo su contenido de olefinas aumenta con el incremento de la temperatura debido posiblemente al craqueo de parafinas de los líquidos. Entretanto, en el proceso de hidro craqueo catalítico el aumento en las velocidades de reacción de transferencia de hidrogeno produce menor formación de olefinas, el cual da lugar a una mayor contenido de parafinas e isoparafinas. Aunque el mecanismo en ambos procesos es esencialmente el mismo, su extensión y mecanismo para formar los componentes gaseosos depende de las composición de las especies de la mezcla reaccionante (Wiehe, et al. 1998, Marsh et al. 1991, Van Heek et al. 2000).

Aunque la presencia de naftenato de molibdeno no cambió la composición del producto de gases, se puede observar que este afecta la proporción de algunos productos, como lo indica el rendimiento de metano, etano, propano y butano, siendo estas especies los componentes principales obtenidos en el producto de los gases. Por otra parte, los resultados reportados por la

técnica de cromatografía de gases evidencian cantidades importantes de CO_2 y H_2S , las cuales se pueden atribuir a la degradación térmica del grupo ácido y enlaces de azufre tipo sulfuro y tiofeno, entre otros. Considerando lo anterior, para explicar el efecto del catalizador disperso en el proceso de hidrocrqueo catalítico se evaluó la relación entre los rendimientos del i-butano + i-pentano con los rendimientos del n-butano + n-pentano ($R_{iC/nC} = (i\text{-C}_4\text{H}_{10} + i\text{-C}_5\text{H}_{12}) / (n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_5\text{H}_{12})$). En la figura 3.23 se reportan los valores del parámetro $R_{iC/nC}$, a partir del producto de gases obtenidos en los dos procesos de reactividad para los dos fondos de vacío y sus respectivas fracciones extraíbles.

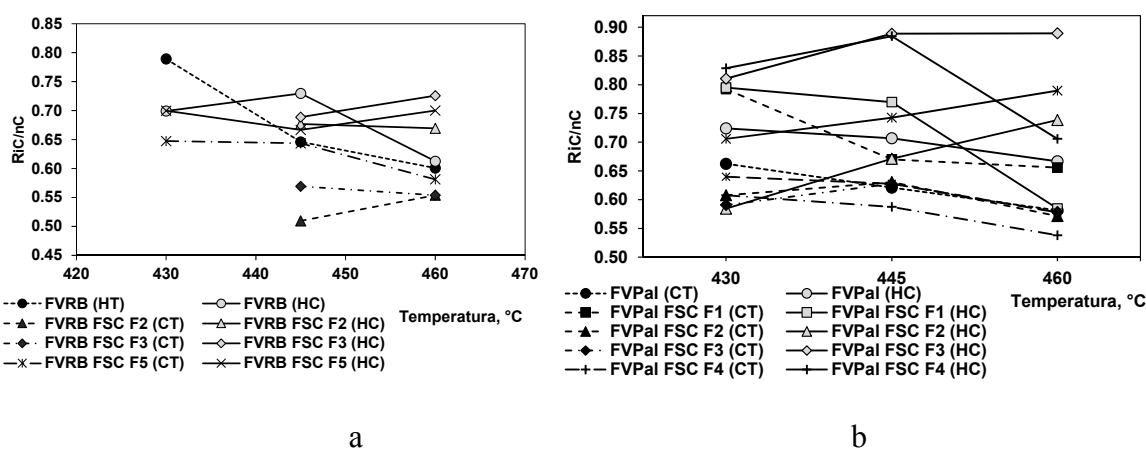


Figura 43. Distribución del parámetro $R_{iC/nC}$ en los productos gaseosos: a- Craqueo térmico (CT) y b- Hidrocrqueo catalítico (HC)

Para las muestras en estudio se observa que en la mayoría de las pruebas realizadas por hidrocrqueo catalítico se obtiene un aumento del parámetro $R_{iC/nC}$ en comparación con los productos obtenidos en el proceso de craqueo sin catalizador, en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C. Lo anterior puede ser debido a que durante las pruebas de hidrocrqueo catalítico, la cantidad de radicales libres de hidrogeno y el catalizador inhiben la combinación de radicales

libres de las especies de hidrocarburos pesados, y al mismo tiempo permiten una mayor orientación y reactividad por la estabilidad de compuestos tipo *i*-butano e *i*-pentano, los cuales son formados a partir de radicales libres de especies de hidrocarburos livianos de menor peso molecular durante el tiempo y condiciones de reacción.

El incremento del parámetro $R_{iC/nC}$ no muestra una tendencia lineal con la temperatura, el cual se puede atribuir a que el suministro de hidrogeno en las pruebas está limitado por las especificaciones de diseño del microreactor batch. Además, el incremento de la temperatura aumenta la velocidad de formación de radicales de hidrocarburos, y de esta manera se requiere un aumento significativo en el consumo de hidrogeno, mientras que la concentración de MoS_2 formado *insitu* y la cantidad suministrada de hidrogeno inicial permanece constante. Otra explicación a la estabilidad de las isoparafinas (*i*-C4 + *i*-C5) se debe a que el aumento de temperatura puede disminuir el contacto del hidrogeno con la mezcla reaccionante (Khorasheh et al. 1989, Poutsma et al. 1990).

Los resultados obtenidos en este estudio muestran concordancia con los trabajos de Tie et al. 2004, en donde reportaron un incremento en el consumo de hidrogeno con el aumento de la temperatura de 415 a 430 °C en el hidrocrqueo catalítico de un bitumen con un contenido de 17.9 % en peso de asfaltenos, usando MoS_2 como catalizador disperso. Aunque en el estudio no se realizaron pruebas con el aumento de la concentración del catalizador, Tie et al. 2004 y Del Bianco et al. 1994, lograron establecer que la hidrogenación es mejorada como consecuencia del aumento de los sitios activos asociados al MoS_2 . En resumen, es importante indicar que la naturaleza de los productos depende del consumo de hidrogeno, la temperatura, la naturaleza de muestras, y la cantidad de naftenato de molibdeno usado como catalizador.

2.3.3.5 Influencia de la composición química de los fondos de vacío en el rendimiento de los productos de reactividad A continuación se presenta el estudio de la influencia de la estructura química promedio de los componentes de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por extracción supercrítica, bajo condiciones de reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. Para cumplir con el propósito anterior, se desarrollaron nuevas correlaciones para el rendimiento de los productos tales como líquidos, insolubles en tolueno, gases y conversión de productos 525 °C+ (excluyendo el rendimiento de insolubles en tolueno); usando la información de parámetros moleculares promedio (PMP) reportados en la tabla 3.1.

Para comprender el efecto de la composición de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, así como el efecto de las condiciones operativas en la reactividad, se realizaron correlaciones por análisis multivariable, las cuales fueron deducidas a partir de los parámetros moleculares promedio más representativos de la parte alifática y aromática tales como carbono aromático sustituido C_{aralk} , carbono alifático C_{al} , carbono aromático catacondensado C_{aa} , carbono aromático pericondensado C_{aaa} , y longitud de cadenas alifáticas n_H . La figura 3.24 muestra el contenido relativo de carbono para los PMP seleccionados.

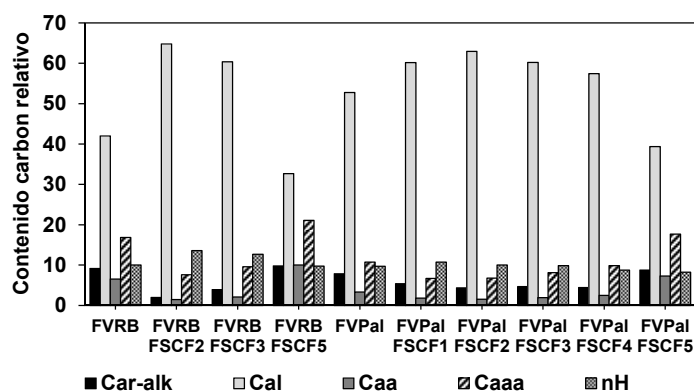


Figura 44. Comparación de los parámetros moleculares promedio PMP.

Los resultados permiten evidenciar que hay diferencias significativas en la cantidad relativa de los átomos de carbono para las muestras seleccionadas, lo cual puede atribuirse a las diferencias en la composición química tanto de los fondos de vacío Rubiales y Palagua, como de sus fracciones extraíbles. Los PMP utilizados en este trabajo pueden ser usados como una herramienta valiosa para dilucidar el comportamiento de la naturaleza de las fracciones de los fondos de vacío en condiciones de reactividad. Además, estos resultados sugieren que el set de muestras usadas en este estudio cubren una amplia gama de muestras representativas de diferente naturaleza.

La base de datos utilizada en esta sección se obtuvo a partir de los resultados de las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico con catalizador disperso realizados en el microreactor batch. Las correlaciones se evaluaron discriminando los PMP en cuanto a su capacidad para predecir la tendencia de las variables en estudio con el mejor coeficiente de correlación R^2 y menor error cuadrado medio entre los valores experimentales y predichos. Adicionalmente, se realizaron análisis estadísticos para obtener correlaciones aceptables en términos de PMP, usando el Software Statgraphics Centurion XV.II.

Para la selección de las variables se ha utilizado el procedimiento de gráfica de Matrix (matrix de dispersión), teniendo en cuenta que este procedimiento es muy útil para obtener información inicial de datos multivariados. En la figura 3.25 se observa la matriz de gráficos de dispersión bivariada del conjunto de parámetros moleculares.

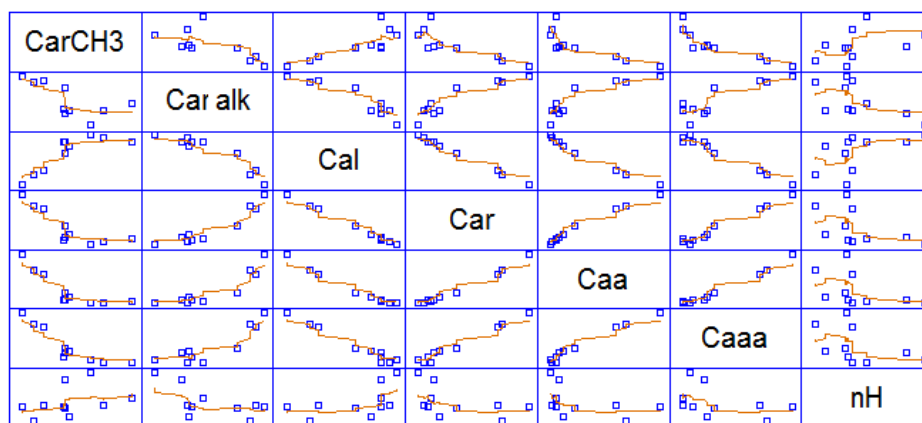


Figura 45. Gráfica de distribución de parámetros moleculares promedio PMP

Las posiciones fuera de la diagonal contienen los diagramas de dispersión de 2 variables para todos los pares de variables. A partir de las gráficas es posible detectar relaciones entre los PMP y la presencia de valores atípicos entre los datos. Como es de esperarse, varios de los PMP presentan una relación debido a que todos los PMP están relacionados con la naturaleza de las mismas muestras y el área de integración obtenida en el conjunto de espectros RMN ^1H y ^{13}C ; en consecuencia es necesario seleccionar un número máximo de PMP útiles para describir cada una de las variables dependientes. Por consiguiente, para determinar la correlación de cada variable dependiente fue necesario seleccionar los PMP con mayor relación como variables independientes con el procedimiento de selección del modelo de regresión, el cual permite elegir las variables independientes adecuadas para construir la correlación por regresión múltiple con respecto a cada variable dependiente.

En el procedimiento se consideran todas las posibles regresiones que implican diferentes combinaciones de las variables independientes. Sin embargo, los modelos ajustados fueron construidos con 5 PMP como número máximo de variables independientes. Para la selección del modelo se compararon los modelos ajustados con base en el coeficiente de correlación R^2 y el

parámetro P-value que indica el nivel de significancia de las variables independientes dentro del intervalo de confianza del 95 %. La tabla 3.10 muestra el resumen de los parámetros estadísticos de las mejores correlaciones ajustadas para cada variable dependiente con respecto al número de parámetros moleculares promedio representativos como variables independientes.

La tendencia de los resultados por regresión lineal múltiple para cada correlación se ajustó con la siguiente expresión generalizada:

$$\text{Variable Independiente} = \beta_0 + \beta_1 \cdot T + \sum_{i=2}^n \beta_i \cdot \text{PMP}_i \quad \mathbf{3.13}$$

Donde β_0 , β_1 y β_i son los coeficientes de las correlaciones para la temperatura y cada PMP seleccionado.

Es interesante indicar que las tendencias del rendimiento de los productos obtenidos en los procesos de reactividad varía de acuerdo a la naturaleza de las muestras en estudio, una posible explicación de estos resultados se debe al variante contenido y naturaleza de las fracciones tales como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en las muestras de estudio como lo indican sus parámetros moleculares promedio.

Tabla 16.

Resumen de los parámetros estadísticos del ajuste lineal múltiple

Variable		Coef. de correlación R ²	Coef. de validación R-ajustada	Const. β_0	Temp.	Cal	Caaa	Caa	Car-alk	nH
		β_i / (P-value)								
Insolubles Tolueno	HT	98.7	98.26	-112.83	0.264 (0.000)		-1.317 (0.039)	9.083 (0.001)	-1.799 (0.003)	
	HC	98.4	98.25	-29.19	0.081 (0.005)		-2.197 (0.039)	9.632 (0.001)	-1.448 (0.001)	
Líquidos	HT	96.3	95.62	424.88	-0.6083 (0.000)	-1.144 (0.021)		-8.777 (0.001)		1.977 (0.005)
	HC	96,1	95.34	417.23	-0.506 (0.000)	-1.764 (0.002)		-10.205 (0.000)		2.393 (0.001)
Gas	HT	96.3	95.37	-111.89	0.254 (0.000)	0.170 (0.000)			0.344 (0.036)	-0.583 (0.036)

Variable		Coef. de correlación R ²	Coef. de validación R-ajustada	Const. β_0	Temp.	Cal	Caaa β_i / (P-value)	Caa	Car-alk	nH
Conversión X525 °C (sin IT)	HC	95.9	95.11	-158.71	0.399 (0.000)	0.063 (0.021)			0.054 (0.013)	-1.431 (0.001)
	HT	95.9	95.01	-230.55	-0.367 (0.000)	-2.22 (0.001)	2.483 (0.015)			-3.184 (0.001)
	HC	94.5	90.54	86.28	0.644 (0.001)	-4.118 (0.001)	-7.703 (0.000)			-5.511 (0.001)

En la tabla anterior se observa que la temperatura es la variable independiente con mayor efecto sobre los rendimientos obtenidos tanto en los procesos de craqueo térmico como en hidrocraqueo catalítico. Los coeficientes obtenidos muestran que el rendimiento de insolubles en tolueno, gases y conversión de la fracción X525 aumenta a medida que incrementa la temperatura. Asimismo, es evidente que el rendimiento de los productos obtenidos en las pruebas depende de la naturaleza de las muestras y su información estructural como lo indica en efecto los PMP seleccionados. En forma general, se puede observar que el orden de importancia de los PMP sobre el rendimiento de insolubles en tolueno se da en el orden creciente como C_{aa}, C_{aaa} y C_{aralk}. Esto significa que la tendencia de estos parámetros PMP conducen a una mayor polimerización por condensación. En el caso del rendimiento de los gases se observa que su rendimiento incrementa con el aumento del contenido de carbón alifático C_{al} y contenido de carbón aromático sustituido por cadenas alquílicas C_{aralk}. Sin embargo, el coeficiente para el parámetro n_H es negativo, lo cual indica que a medida que incrementa la longitud de cadenas alquílicas la probabilidad de formar compuestos livianos es menor.

En relación con el rendimiento del producto líquido, este rendimiento aumenta al incrementar el parámetro n_H; sin embargo, cuando incrementa el contenido de carbono catacondensado se reduce su rendimiento. Por otra parte, el incremento de contenido de carbono alifático puede disminuir la polaridad del medio reaccionante, y de esta manera afectar la estabilidad de las

especies poliaromáticas formadas en la etapa de condensación debido a los cambios de polaridad de las fases.

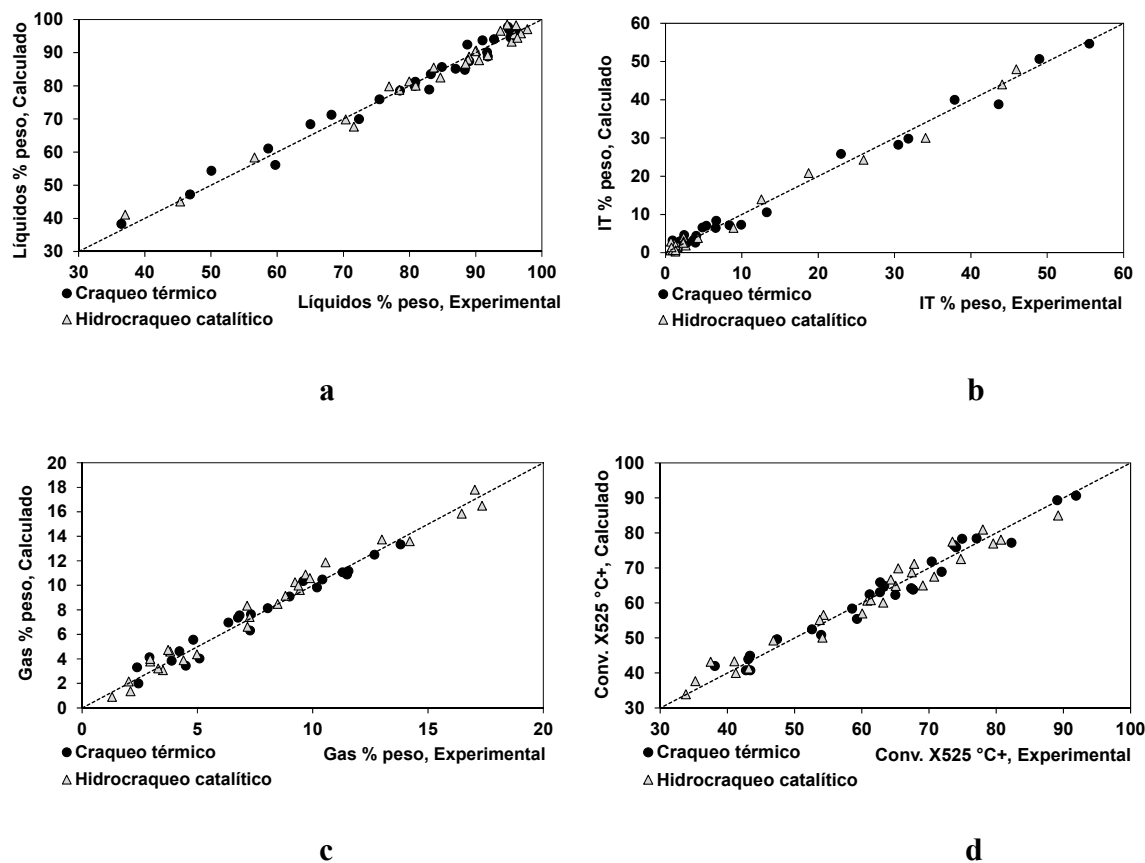


Figura 46. Comparación de los rendimientos experimentales vs predichos en los procesos de reactividad: a- Líquidos, b- Insolubles en tolueno (IT), c- Gases y d- Conversión X525°C+.

La temperatura tiene un efecto negativo sobre el rendimiento de los productos líquidos en ambos procesos, esto indica que el aumento de la temperatura produce menores rendimientos de estos productos, debido a las reacciones de craqueo que promueven la transformación hacia productos de insolubles en tolueno y gases. Además, el aumento de la temperatura favorece el incremento de estas especies poliaromáticas que debido a los cambios de polaridad del medio tienden a aglomerarse y finalmente precipitar. Lo anterior se puede atribuir a que el

comportamiento coloidal de la mezcla varía por la composición de los maltenos y asfaltenos formados conforme avanza la reacción.

Los valores de P-value menores a 0.05 comprueban que el efecto de la temperatura y los parámetros moleculares promedio seleccionados en cada correlación son estadísticamente significativos para un nivel de confianza de 95 %. Además, los valores de los coeficientes de correlación R^2 y R-cuadrado ajustado muestran que la variabilidad de las variables dependientes han sido explicadas por las correlaciones en un rango entre 90 y 98 %, aproximadamente. Por tanto, los resultados ilustrados en la figura 3.26 confirman una adecuada tendencia entre los valores experimentales y predichos para cada variable independiente tales como rendimiento de líquidos, insolubles en tolueno, gases y conversión $X_{525\text{ }^\circ\text{C}+}$ excluyendo el rendimiento de insolubles en tolueno.

En forma general, la relación de los parámetros moleculares promedio descritos por la técnica RMN ^1H y ^{13}C con el rendimiento de los productos obtenidos a partir de los fondos de vacío y sus fracciones, permiten evidenciar que la complejidad de la estructura molecular de las fracciones de los fondos de vacío está relacionada con el rendimiento y calidad de los productos obtenidos en los procesos de conversión.

2.4 Conclusiones

Los resultados del análisis por termogravimetría revelan que la pérdida de masa para el fondo de vacío Palagua es mayor en comparación con el fondo de vacío Rubiales en todo el intervalo de temperatura. Los resultados también permitieron evidenciar que las fracciones obtenidas por extracción supercrítica a partir de un mismo fondo de vacío presentan menor actividad a medida

que estas contienen mayor porcentaje de aromáticos, resinas y asfaltenos. Por tanto, se puede indicar que la pérdida de masa por termogravimetría para las muestras en estudio se debe principalmente al efecto del contenido y composición SARA. Dentro del análisis, se logró establecer que las zonas de vaporización y reactividad térmica para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles cambian en un punto de temperatura crítica, y su valor incrementa a medida que las muestras adquieren mayor complejidad. Es importante destacar que los fondos de vacío mostraron transformaciones significativas entre 450 y 465 °C aproximadamente, mientras las fracciones extraíbles F2 a F5 a partir de los dos fondos de vacío experimentaron transformaciones considerables a 430, 440, 455 y 460 °C, respectivamente. Los resultados de las pruebas del análisis por termogravimetría revelaron un intervalo de temperatura entre 430 y 460 °C en donde existe mayor variación de masa para las muestras en estudio. De este modo, se pudo establecer que el intervalo de temperatura adecuado para los estudios de reactividad está dentro de este rango de temperatura.

En este trabajo se encontraron diferencias significativas sobre el comportamiento de reactividad de los fondos de vacío a partir de sus fracciones extraíbles, en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno como catalizador disperso en el intervalo de temperatura entre 430 y 460 °C. Los resultados muestran que la fracción residual de los fondos de vacío FSC F5 son los principales precursores de insolubles en tolueno debido al alto contenido asfaltenos. Al comparar los resultados de las fracciones extraíbles se puede indicar que los aromáticos y resinas también juegan un papel importante sobre la formación de insolubles en tolueno, teniendo en cuenta que el contenido de asfaltenos en estas fracciones es menor al 1% en peso. El rendimiento de productos líquidos y gases a partir de los fondos de vacío y sus fracciones fue mayor en condiciones de hidro craqueo catalítico en comparación con los resultados de craqueo

térmico, bajo las mismas condiciones de reacción. Se puede establecer que las fracciones con alto contenido de saturados y aromáticos muestran mayores rendimientos hacia líquidos.

El catalizador naftenato de molibdeno sintetizado en esta investigación presenta efectos favorables en la inhibición de formación de insolubles en tolueno, como resultado de las reacciones de hidrogenación de los radicales libres de hidrocarburos formados durante la reacción. Por ejemplo, se observó una inhibición de insolubles en tolueno para la fracción residual FSC F5 del fondo de vacío Rubiales para el intervalo de temperatura entre 430 a 460 °C estuvo en el orden de 74.9 a 20.5 %. Entre tanto, la inhibición de insolubles en tolueno para las fracciones extraíbles del fondo de vacío FSC F2 y FSC F3 estuvo en el orden del 65.3 a 72.1 y del 67.9 a 76 %, para el mismo intervalo de temperatura. De igual forma, las fracciones extraíbles FSC F2 a FSC F4 a partir del fondo de vacío Palagua mostraron una disminución promedio en la inhibición de formación de insolubles en tolueno del 81.9 a 64.7 % en peso, para las mismas condiciones de reacción. En cuanto a la tendencia de los fondos de vacío, los resultados mostraron una inhibición en la formación de insolubles en tolueno para los fondos de vacío Rubiales y Palagua del 77.4 a 41.2, y del 22.2 a 56.7 % en peso, en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C. En términos generales, la diferencia de los resultados de inhibición de formación de insolubles en tolueno se pueden atribuir a la cambiante composición y naturaleza de las fracciones extraíbles conforme avanza la reacción.

A pesar que los asfaltenos son los principales precursores de insolubles en tolueno, los resultados muestran un efecto sorprendente en la inhibición de formación de insolubles en tolueno en las fracciones extraíbles que contienen poco contenido de asfaltenos a partir de los fondos de vacío. Los resultados son de importancia relevante a la luz de algunos procesos que fomentan el

desasfaltado de crudos pesados y fondos de vacío antes de ser sometidos a los procesos de conversión.

Se confirmó en este trabajo que bajo las condiciones establecidas de reactividad, la conversión y calidad del producto de los gases presenta diferencias significativas en su composición frente a los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. La presencia del catalizador disperso no cambia la composición de los productos gaseosos, pero este sí afecta la proporción de los mismos, lo cual indica que el metano, etano, propano y butano son las especies de mayor rendimiento. Los resultados de hidro craqueo catalítico mostraron un aumento en el parámetro $R_{iC/nC}$ ($R_{iC/nC} = (i-C_4H_{10} + i-C_5H_{12}) / (n-C_4H_{10} + n-C_5H_{12})$), en comparación con los productos obtenidos por craqueo térmico para el intervalo de temperatura de reacción entre 430 a 460 °C. En este sentido, se logra evidenciar que el catalizador disperso y los radicales de hidrogeno permiten una reactividad y orientación controlada por la estabilidad de isoparafinas (i-C4 + i-C5).

Los resultados de caracterización por RMN 1H y 13C a partir de los parámetros moleculares promedio PMP, permiten evidenciar que las tendencias del rendimiento de los productos obtenidos en los procesos de reactividad varían de acuerdo a la complejidad de la estructura molecular de las fracciones obtenidas a partir de un mismo fondo de vacío. Por tanto, una posible explicación de estos resultados se debe al variante contenido y naturaleza de las fracciones tales como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en los cortes extraídos, los cuales presentan incrementos de complejidad conforme aumenta la presión de extracción para cada corte consecutivo

3. Craqueo térmico e hidro craqueo catalítico de un fondo de vacío y sus maltenos y asfaltenos, usando tolueno y carbón activado

3.1 Introducción

El aumento de la demanda de combustibles y sus precios ha motivado un interés en el procesamiento de crudos pesados y extra pesados. Como consecuencia, se proyecta un alto incremento en la producción de fondos de vacío con cifras que pueden oscilar entre el 35 y 50 % en volumen, con respecto al crudo procesado (Stratiev et al. 2010). Sin embargo, debido a la disminución de los crudos convencionales, se han venido desarrollando numerosos estudios para el aprovechamiento de los fondos de vacío hacia la conversión de gasóleos y combustibles de mayor valor agregado. Los fondos de vacío tienen puntos atmosféricos equivalentes superiores a los 525 °C y operacionalmente son difíciles de procesar. Además, estas cargas contienen cantidades significativas de asfaltenos y resinas, las cuales son consideradas como las fracciones más polares y complejas del petróleo (Pasquini et al. 2007, Shaoping et al. 2007). Los fondos de vacío contienen menor proporción de hidrocarburos parafínicos y nafténicos, también se caracterizan por poseer un alto grado de aromaticidad y alto peso molecular, y la topología de sus componentes son determinantes en los procesos de refinación. Por tanto, es importante reducir el rango del punto de ebullición de los fondos de vacío y así poder obtener una variedad de componentes livianos, con el propósito de integrar altos rendimientos de fracciones a partir de fondos de vacío en los procesos de refinación de cargas convencionales.

Los fondos de vacío también contienen cantidades considerables de heteroátomos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados como níquel (Ni), Vanadio (V) y hierro (Fe) en el rango de unas pocas partes por millón a más de 1200 ppm. Los metales como K, Mg, Na y Ca se encuentran presentes en forma de sales inorgánicas como cloruros y sulfatos. Mientras los metales más pesados se encuentran distribuidos en mayor proporción como estructuras organometálicas tipo porfirinas, en particular en la forma de Vanadio (IV) y Níquel (II) (Boduszynski et al. 2002; Behrenbruch et al. 2007, Cindy-Xing. 2009, Stanislav et al. 2013). Los compuestos organometálicos con níquel y vanadio son los compuestos más comunes y se encuentran principalmente en la fracción de asfaltenos y resinas, las cuales actúan como especies refractarias en los procesos de conversión e influyen notoriamente en la formación de coque y precipitación durante los procesos de refinación.

Los heteroátomos y los metales pesados se concentran principalmente en las fracciones tales como asfaltenos y resinas, en los procesos de conversión e influyen notoriamente en la formación de especies insolubles en tolueno como coque, los cuales pueden actuar como especies refractarias y causar graves problemas en los procesos de refinado hasta promover la desactivación del catalizador. Por tanto, la remoción de estos compuestos en los productos finales es un desafío significativo para refinerías.

Con el propósito de aprovechar al máximo estos residuos, es importante promover el estudio para el mejoramiento de procesos que permitan transformar estas cargas hacia destilados medios de alta calidad. Teniendo en cuenta lo anterior, los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico juegan un papel importante en la conversión de cargas no convencionales de baja calidad. Por tanto, estos procesos de conversión profunda permiten la obtención de corrientes de bajo peso

molecular con bajos contenidos de contaminantes como heteroátomos y metales, a partir de hidrocarburos de baja calidad (Chunbao et al, 2009; Castañeda et al, 2012).

Dentro de los procesos no catalíticos por excelencia en refinación de fondos de vacío están los procesos de cracking térmico, en los que se incluyen los procesos de coquización retardada (Delayed Coking) y viscorreducción (Visbreaking), entre otros. Mientras tanto, en los procesos catalíticos con adición de hidrógeno se destacan el hidrotratamiento y el craqueo catalítico fluidizado (FCC), bajo condiciones de temperatura y presión de hidrógeno comprendido en el rango de 300 a 450 °C, y entre 800 a 2900 psi, respectivamente. Sin embargo, los procesos en presencia de catalizadores sólidos son vulnerables a la desactivación por la deposición de metales pesados y coque. En este sentido, la conversión depende de las condiciones de operación, naturaleza de la carga y de los elementos a remover (Mohan et al. 2007; Topsøe et al. 1996).

Por tanto, en cuanto a los problemas generados por la presencia de asfaltenos, resinas complejas y metales pesados, es esencial realizar la separación de estas especies para mejorar la calidad de los productos en las posteriores etapas de refinación. Para este propósito, los métodos convencionales como el proceso de desasfaltado implica la separación con el uso de solventes parafínicos de bajo peso molecular (Jian Long et al. 2011).

El proceso de desasfaltado de fondos de vacío es un proceso de extracción líquido – líquido, en el cual se obtienen dos corrientes como subproductos clasificadas como aceite desmetalizado DAO y el refinado o fondos Demex. Siendo esta última corriente la que remueve el mayor porcentaje de asfaltenos, los cuales a su vez contienen metales, especialmente níquel y vanadio, y heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno (Fuhr et al. 2005, Suoqui Zhao et al. 2006). Por tanto, el proceso de desasfaltado tiene como propósito principal obtener altos rendimientos de corrientes de calidad

sin trazas de asfaltenos, pero este rendimiento de extracción varía de acuerdo con la composición del fondo de vacío, relación solvente/carga y temperatura de operación.

Considerando lo anterior, para incrementar los rendimientos de fracciones a partir de fondos de vacío, varios autores han venido investigando sobre la disminución de las especies contaminantes, con el propósito de obtener procesos eficientes hacia productos de mejor calidad. Los métodos no convencionales usados para la remoción de contaminantes a partir de los fondos de vacío incluyen la irradiación con microondas, la cual ha sido aplicada como una herramienta para el pretratamiento térmico en cortos periodos de tiempo, con el propósito de mejorar la conversión para obtener productos con menores cantidades de metales pesados y heteroátomos. Por ejemplo, Lei Wang et al. (2013), llevaron a cabo una metodología de desulfuración y desmetalización en crudos pesados, bajo condiciones de irradiación con microondas. En los trabajos realizados lograron obtener remociones significativas de azufre y níquel hasta un 56 % y 82 % en peso, en condiciones favorables de temperatura y tiempo de reacción.

Por otra parte, Hui Shang et al. (2016), evaluaron la eficiencia de remoción de metales pesados como níquel y vanadio en crudos pesados, utilizando como reactivo ácido metasulfónico y el mecanismo de desmetalización asistida por microondas. Los resultados mostraron una eficiencia de remoción de Ni y V de 83.3 % y 84.7 %, respectivamente. Además, en este trabajo lograron establecer que los metales se remueven de las porfirinas sin afectar sus estructuras aromáticas, mediante la reacción entre el grupo sulfonil con las especies VO_2^+ y Ni^+ .

En otros estudios han venido utilizando membranas para la retención o remoción de especies para el tratamiento de crudos. Por ejemplo, Ashtari et al. (2011), estudiaron el efecto de las membranas cerámicas de monolito con tamaños de poros de 0.2 μm y 50 nm sobre la remoción de asfaltenos y metales en crudos con contenido de asfaltenos en el rango de 1.5 y 10 % en peso,

usando temperaturas de reacción en el rango comprendido entre 75 y 190 °C. Los resultados obtenidos mostraron un incremento en la remoción de asfaltenos y metales pesados como níquel y vanadio con el uso de membranas de menor tamaño de poro, para el cual se lograron reducciones en el contenido de asfaltenos entre 60 y 87 % peso. Además, los resultados mostraron mayores remociones de asfaltenos en crudos con altos contenidos de estas especies. Adicionalmente, la remoción de V y Ni estuvo en el rango de 41.8 a 67.2 % en peso y entre 19 a 28.5 % en peso. En trabajos similares, Ching et al (2010), utilizaron membranas de polímeros con tamaño de poros nominal entre 30 y 200 nm para estudios de remoción de asfaltenos a 45 °C. En estos trabajos se logró evidenciar remociones poco significativas de asfaltenos debido a su floculación en la fase de maltenos. Por otra parte, los resultados también permitieron evidenciar que el rango de temperatura para obtener mejores remociones está en el rango comprendido entre 120 y 140 °C.

En los procesos de hidroconversión de crudos pesados y residuos de petróleo, los catalizadores a base de carbón han estado recibiendo un gran interés. Por ejemplo Piskorz et al. (1996), realizaron el hidrotreamiento de crudos pesados con carbón activado como catalizador en presencia de solventes parafínicos como donadores de hidrogeno en condiciones cercanas al punto crítico, con el propósito de obtener altas conversiones hacia destilados con puntos de ebullición inferiores a 525 °C. En esta investigación diluyeron la carga en diferentes solventes y realizaron las pruebas de reactividad en condiciones cercanas al punto crítico de cada solvente en presencia de hidrogeno.

Por ejemplo, en los ensayos realizados con dodecano lograron obtener rendimientos de productos líquidos cercanos al 84.9 % en peso con un incremento máximo de presión de 13.7 Mpa a 405 °C, mientras que la formación de coque decreció en un factor de 3 y la remoción de azufre fue del 42 %. Xu Chunbao et al, (2009), evaluaron el efecto de un carbón activado soportado con

NiMo como catalizador (Ni-Mo/BAC) en el hidrotreatmento de fondos de vacío de Athabasca en presencia de tolueno en condiciones supercríticas a 380 °C. Los resultados lograron evidenciar una eficiencia de remoción de asfaltenos entre 68 a 79 % en peso. Adicionalmente, se alcanzaron rendimientos de remoción de azufre y nitrógeno del 21 a 25 y entre 30 y 32 % respectivamente. Los resultados indican claramente, que el uso de hidrocarburos ricos en hidrogeno con un apropiado rango de ebullición pueden ser usados como solventes bajo condiciones supercríticas. Adicionalmente, el solvente en condiciones supercríticas combinado con carbón activado actúa como un donante de hidrogeno a través del mecanismo conocido como hydrogen – shuttling (Xu et al. (2009), Scott et al. (1991), Farcasiu et al. (1991)).

Cuando el tolueno es usado como fluido supercrítico incrementa la solubilidad de los asfaltenos y especies que pueden actuar como precursores de coque. Por tanto, la capacidad como diluyente de crudos pesados y fondos de vacío ha permitido su uso en el estudio de la reactividad en los procesos convencionales de hidroconversión. En principio, un fluido supercrítico se encuentra en condiciones por encima de su punto crítico en la que su estado líquido y gas son indistinguibles una de otra. Además, las propiedades de solubilidad de estos fluidos se deben a los altos valores de difusividad similar a los gases y altas densidades como los líquidos.

La solubilidad de los fluidos supercríticos incrementa con la temperatura, y por encima de la temperatura crítica la solubilidad aumenta con la presión a temperatura constante (Parra et al. 2010). Por tanto, estos fluidos pueden actuar como un diluyente y favorece a una mayor difusión de hidrogeno en el medio de reacción, y al mismo tiempo disminuye la probabilidad de las reacciones de recombinación y condensación de las especies precursoras de coque dentro y fuera de los poros del catalizador del carbón activado. En forma general, el tolueno y el carbón activado

dan lugar a un craqueo selectivo controlado por un transporte más eficiente de hidrogeno hacia las especies de radicales libres de hidrocarburo.

El craqueo térmico y el hidro craqueo catalítico de crudos pesados y fracciones complejas como los fondos de vacío, dan lugar a la formación de productos como gases, insolubles en tolueno y/o coque, y líquidos con una amplia gama de composiciones. Por lo tanto, la caracterización detallada de tales productos es esencial para establecer una relación entre la calidad de los productos obtenidos y las diferentes condiciones de reactividad. La caracterización de los fondos de vacío como sus productos obtenidos en los procesos de reactividad es trascendental para establecer la clasificación y contenido de familias de hidrocarburos y su conversión. Para cumplir con el propósito anterior, varios autores han venido usando y perfeccionando los métodos de extracción con solventes para determinar la relación y variación composicional de los hidrocarburos, sus fracciones pesadas y sus productos a partir de las cuatro familias representativas tales como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Hauser et al. 2014; León et al. 2008). Por ejemplo, el principal propósito de fraccionar los fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos en el proceso de reactividad, es obtener un perfil de distribución composicional por grupo de familias, y poder utilizar esta información como una herramienta valiosa para comprender el efecto de las variables de reactividad tales como catalizador, pretratamiento térmico y tiempo de reacción en la distribución y naturaleza de los productos.

En la bibliografía ha sido ampliamente utilizada la técnica de espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) en la determinación de metales en crudos y fracciones pesadas del petróleo de acuerdo a la norma ASTM D5708, usando el método de digestión con ácidos inorgánicos concentrados (ácido sulfúrico y nítrico). Por otra parte, la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X

ha sido utilizada en la determinación del contenido de elementos en crudos, productos de petróleo y fondos de vacío (HoJslt et al. 1981). Los resultados obtenidos por la técnica XRF han mostrado concordancia con los resultados reportados por los métodos ICP-OES y absorción atómica (atomic absorption, AA). Por otra parte, la técnica XRF tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva para el análisis de multielementos y sus resultados se obtienen en cortos periodos de tiempo con alta precisión para una amplia variedad de muestras.

En este capítulo se presentan un estudio sistemático del craqueo térmico e hidro craqueo catalítico sobre la calidad de los productos líquidos obtenidos a partir de un fondo de vacío proveniente de un crudo típico de Colombia, y sus respectivas fracciones de maltenos y asfaltenos. Para este propósito, una serie de ensayos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico con naftenato de molibdeno como catalizador disperso fueron realizados en presencia de tolueno en condiciones supercríticas.

El proceso último fue realizado con y sin el pretratamiento del fondo de vacío con el carbón activado. El fondo de vacío y sus respectivas fracciones de maltenos y asfaltenos fueron sometidas al análisis elemental (C, H, N, S, V, Ni), así como al análisis de espectroscopia RMN ^1H y ^{13}C para determinar el contenido de grupos alifáticos y aromáticos. Los productos líquidos solubles en tolueno y la fracción de insolubles en tolueno obtenidas a partir de los ensayos realizados fueron caracterizados con el análisis composicional SARA (Ovalles et al. 2013, Moreno et al. 2014, Hauser et al. 2014) y espectroscopia de fluorescencia de rayos X (Christensen et al. 1981), respectivamente.

Desde este punto de vista, los efectos de añadir el carbón activado para concentrar preferentemente los asfaltenos y metales pesados, y los efectos que resultan en la calidad de los productos fueron discernidos. Por tanto, con los estudios realizados se puede indicar que esta

investigación es el primer trabajo sobre el tratamiento de un fondo de vacío proveniente de un crudo pesado típico de Colombia con pretratamiento térmico y carbón activado combinado con un posterior hidrocraqueo catalítico usando naftenato de molibdeno como catalizador disperso.

3.2 Sección experimental

3.2.1 Materiales. En este trabajo se usó el fondo de vacío Rubiales llamado VR, y sus respectivos maltenos MVR (mezcla formada por saturados, aromáticos y resinas) y asfaltenos AVR. El fondo de vacío VR se obtuvo a partir del crudo tratado en la unidad de destilación continúa UDC de Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, ICP. El fondo de vacío fue seleccionado por su alto contenido de asfaltenos (29 %) y metales pesados como Níquel (360 ppm) y Vanadio (95 ppm). Los asfaltenos AVR se extrajeron del fondo de vacío usando como solvente n-heptano en una relación 1:20, mediante reflujo y posterior filtración al vacío, usando papel filtro Whatman # 42. Luego la fracción soluble se sometió a rotoevaporación para separar el n-heptano y la fracción de maltenos. Los asfaltenos fueron sometidos a extracción soxhlet con n-heptano y luego fueron secados en un horno a 70 °C, con el propósito de obtenerlos libres de maltenos y con trazas de solvente. La separación de los asfaltenos y maltenos se realizó usando los procedimientos descritos en las normas ASTM D6560 y ASTM D2007.

Las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico se realizaron en presencia del tolueno (98.9 %, Sigma-Aldrich) con y sin el pretratamiento térmico con el carbón activado (Darco G-60, Sigma-Aldrich). Los análisis fueron realizados en la presencia de diferentes solventes como n-heptano (99 %, Sigma - Aldrich), diclorometano (99.5 %, Fisher Scientific) y metanol (99.8 %, Fisher Scientific).

Los agentes dispersantes usados fueron gel de sílice 28-200 mesh (28-200 malla, Sigma-Aldrich - P/N 214396(150 malla, Sigma-Aldrich, P/N 199443) y Florisil (30-60 malla, Sigma-Aldrich, P/N 46384) sin ninguna activación previa. El naftenato de molibdeno usado como catalizador disperso fue sintetizado, usando las metodologías descritas a partir de la reacción entre el ácido nafténico (Sigma-Aldrich, P/N 70340) y bis (acetilacetonato) cis-dioxomolibdeno (VI) (Sigma-Aldrich, P/N 227749) mezclados en una proporción en peso de 3.74 : 1 en reflujo entre 190-196 °C durante un periodo de 5 horas. Adicionalmente, las pruebas de reactividad y estudios de caracterización complementarios se realizaron en conjunto con el laboratorio de catálisis de la universidad de Kansas en Estados Unidos (Center for Environmentally Beneficial Catalysis, The University of Kansas, Lawrence, KS).

3.2.2 Reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico Las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico fueron realizadas en presencia de nitrógeno e hidrógeno, respectivamente. Las pruebas fueron realizadas en un reactor de Parr con capacidad de 100 cm³ acoplado con un agitador mecánico, control de temperatura y líneas independientes de nitrógeno e hidrogeno. En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran el montaje y diagrama de flujo del sistema de reacción.



Figura 47. Montaje del sistema de reacción en la Universidad de Kansas, Estados Unidos

Fuente: laboratorio Universidad de Kansas

Para cada una de las pruebas, inicialmente se agregaba una cantidad de mezcla de tolueno-VR (30:70 peso/peso) a la bomba de alta presión (1) (ISCO, LC-5000), la cual era precalentada a 90 °C por medio de una cinta eléctrica de calentamiento. Después de purgar con nitrógeno o hidrógeno el reactor Parr (4), se añadían 30 cm³ de tolueno al reactor, y luego se realizaba la presurización con nitrógeno o hidrógeno a 5.6 MPa (temperatura ambiente) para asegurar la atmósfera de reacción por craqueo térmico o hidrocaqueo catalítico, respectivamente. Para las pruebas de hidrocaqueo catalítico se añadían previamente aproximadamente 0.70 g de naftenato de molibdeno en el tolueno presente en el reactor, lo cual corresponde a ~1000 ppm de Mo, con base en el volumen final total de la carga + solvente (~ 45 cm³).

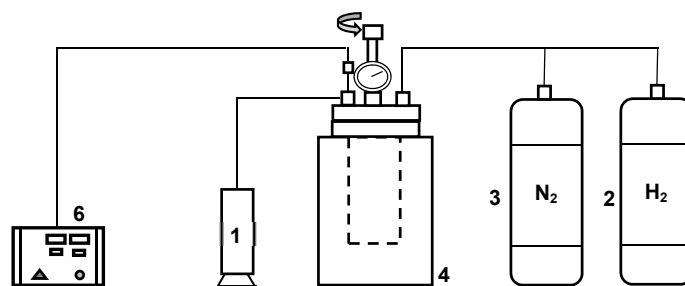


Figura 48 Diagrama de flujo del Sistema de reacción de un reactor. Parr usado durante las pruebas de reactividad térmica: 1) Bomba de alta presión para la carga; 2) Cilindro de gas hidrógeno; 3) Cilindro de gas nitrógeno; 4) Reactor con sistema de calentamiento; 5) Agitador mecánico; 6) Control de velocidad y temperatura

Posteriormente, el reactor se sometía a condiciones de tratamiento térmico con un suave calentamiento hasta 430 °C en dos etapas: primero, la temperatura del reactor se ajustaba con el controlador de temperatura (6) a 380 °C. Una vez establecida esta temperatura se agregaban 15 gramos de mezcla tolueno – carga por medio de la bomba de alta presión. En segundo lugar, después de completar la adición de la mezcla tolueno – carga, el reactor se sometía a un calentamiento constante de 430 °C durante 20 minutos de reacción con velocidad de agitación de 1200 rpm (el tiempo total desde el comienzo de la adición de la mezcla tolueno – carga fue de 25 minutos aproximadamente). Al final de la reacción, el horno calentador que rodeaba el reactor era retirado lentamente, y luego el reactor era enfriado en un baño de agua.

Para la prueba con pretratamiento térmico con carbón activado se adicionaban 30 cm³ del tolueno al reactor y luego se agregaban 5 gramos de carbón activado (Darco G-60, el análisis elemental de este carbón activado se muestra en la tabla 4.1. Posteriormente, el reactor era presurizado con hidrógeno a 5.6 MPa (temperatura ambiente) y se calentaba hasta 380 °C. Después de alcanzar la temperatura de reacción a 380 °C, se agregaban 15 g de mezcla de tolueno-fondo de vacío al reactor con la bomba de alta presión. El reactor era mantenido a una temperatura de 380

°C durante 60 minutos con una velocidad de agitación constante de ~1200 rpm. Luego, el reactor era enfriado rápidamente en un baño de agua, como se describió anteriormente.

Finalmente, el fondo de vacío mejorado, combinado con carbón activado, era sometido a condiciones de hidrocrqueo catalítico con naftenato de molibdeno a 430 °C y 13.5 MPa de hidrógeno durante 25 minutos, usando 1000 ppm de Mo con base en el volumen final de la mezcla carga – solvente.

Los productos obtenidos en la reacción fueron diluidos con tolueno y dejados en reposo durante 24 h, con el propósito de lograr una mayor solución de los productos líquidos, y al mismo tiempo lograr la separación de la fracción de sólidos formado (insolubles en tolueno). En cuanto a la fracción de insolubles en tolueno, se considera que está constituida por altos porcentajes de coque y posibles trazas de material orgánico (Wang et al. 1998). Posteriormente, la solución se llevó a filtración con vacío con papel filtro Whatman #42, para separar la fracción de insolubles en tolueno.

Finalmente, el tolueno fue separado del producto líquido en un rotoevaporador Buchi, Modelo R215. Los residuos sólidos obtenidos después del proceso de rotoevaporación fueron sometidos a extracción de Soxhlet en tolueno, durante un periodo de reflujo de 48 h, y luego fueron secados a 70 °C durante 12 h. El contenido de gas fue calculado por gravimetría, a partir de la diferencia entre el peso del reactor con la carga inicial antes y después de la liberación de los gases después de la reacción.

3.2.3 Caracterización.

3.2.3.1 análisis de SARA. La separación de los asfaltenos a partir del fondo de vacío y los productos obtenidos en las pruebas de reactividad fue realizada según la metodología descrita en la norma ASTM D6560. La separación de los tres grupos de familias de hidrocarburos tales como saturados, aromáticos y resinas (SAR) se realizó siguiendo la metodología descrita en la norma ASTM D2007 (León et al. 2010). Preliminarmente, la separación de los asfaltenos se llevó a cabo con la adición de n-heptano al fondo de vacío o sus productos líquidos, con una proporción en volumen de 40:1. La mezcla resultante se llevó a reflujo durante 1 hora, seguido de un periodo de reposo de 12 horas.

Después de la etapa de reflujo, los asfaltenos eran separados de la mezcla resultante por filtración con papel Whatman #42. El solvente n-heptano era recuperado y la fracción de maltenos remanente era separada en sus fracciones SAR por elución con solventes de diferente polaridad por cromatografía de columna abierta como se ilustra en la Figura 4.3.

En la prueba de separación se utilizaron dos columnas para cromatografía de 46 cm de longitud de 1,25 cm de diámetro interno, ubicadas una encima de la otra. Para una óptima separación, a cada columna se le ubicó una pequeña cantidad de fibra de vidrio de un 1cm de altura en el fondo de las columnas y entre los diferentes absorbentes, con el propósito de retener los absorbentes.

La columna inferior (columna #1) contenía dos adsorbentes: en el fondo de la columna se encontraba la sílica gel y en la parte superior de la columna se ubicaba la alúmina. Cada uno de los absorbentes ocupaba una longitud de 20 cm, aproximadamente. Por otra parte, la columna superior (columna #2) contenía el tercer absorbente Florisil, el cual ocupaba 20 cm de longitud.

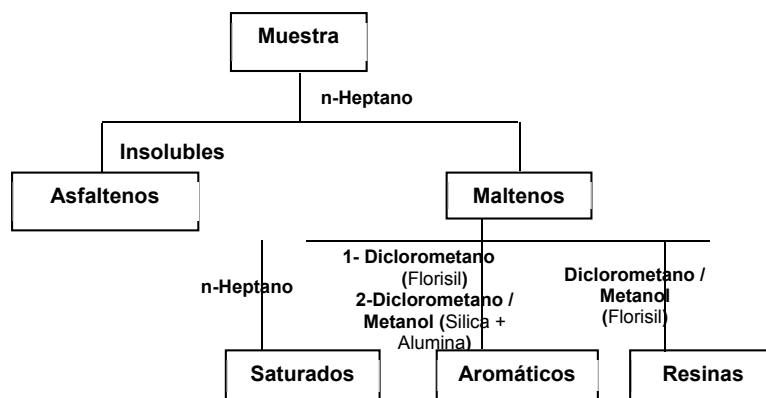


Figura 49. Esquema del análisis de separación SARA

El Florisil es un absorbente sintético a partir de silicato de magnesio y tiene gran afinidad para compuestos que contienen nitrógeno y compuestos de alta polaridad como las resinas. Además, tiene la ventaja de una rápida desorción de los compuestos retenidos con solventes como diclorometano, acetona y metanol, entre otros (Dinneen et al. 1955, Pena et al. 2008).

La fracción de saturados fue eludida con 150 cm³ de n-heptano en ambas columnas, luego las dos columnas fueron separadas. La fracción aromática fue recuperada por elución en cada columna por separado en dos etapas. En primer lugar, 10 cm³ de diclorometano y 10 cm³ de una solución diclorometano: metanol (70:30 vol/vol) fueron usados para recuperar la fracción aromática absorbida en la columna empacada con Florisil (columna #2).

Luego, una segunda fracción aromática fue recuperada a partir de la columna empacada con alúmina y silica gel (columna #1), con la adición de 100 cm³ de una mezcla de diclorometano: metanol (70:30 vol/vol). Finalmente, la fracción de resinas fue eludida con 100 cm³ de una mezcla de diclorometano: metanol (70:30 vol/vol), a partir de la columna empacada con Florisil (columna #2). Posteriormente, las fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas) fueron obtenidas libres de solventes por rotoevaporación y secado a 70 °C durante 12 horas.

3.2.3.2 Análisis de resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C El análisis de resonancia magnética nuclear RMN ^1H y ^{13}C , se realizó en un equipo Bruker AVIII, 400 MHz con campo de 9.4 T. Para los espectros RMN ^1H se diluyeron los fondos de vacío y sus respectivas fracciones en cloroformo deuterado CDCl_3 y TMS (tetrametilsilano) a una concentración aproximada de 4 % en peso (% w/w). Para los espectros RMN ^{13}C las muestras se disolvieron con una solución de CDCl_3 a una concentración aproximada de 15 % con $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 0,05 M como reactivo de relajación. Son muchas las moléculas que están presentes en los fondos de vacío y sus estructuras varían de acuerdo a la distribución composicional SARA. Por tanto, en esta investigación se estudiaron los parámetros moleculares promedio del fondo de vacío y sus respectivos maltenos y asfaltenos, con el propósito de relacionar su naturaleza con los productos líquidos obtenidas en las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico.

En general, estos parámetros pueden ser usados para clasificar los posibles grupos o fragmentos estructurales presentes en estructuras hipotéticas, las cuales han sido determinadas a partir de correlaciones disponibles en la bibliografía [36]. Los parámetros fueron estimados a partir del análisis elemental y las áreas normalizadas adquiridas por espectroscopia RMN ^1H y ^{13}C . Para el análisis de las muestras fueron usados los parámetros más comunes reportados en la bibliografía tales como f_a , n , $\%C_a$, $\%C_{al}$, C_{ArAA} , C_{ArAAA} , R_A , y ϕ (Poveda et al. 2012, Stratiev et al. 2016), como se definen en la tabla 4.1. El análisis elemental se realizó de acuerdo a la metodología presentada en el capítulo 2.

Los espectros obtenidos por RMN ^1H y ^{13}C fueron integrados usando el programa Mestre 3.0 para obtener las áreas de las bandas necesarias para calcular los parámetros moleculares promedio. La tabla 4.1 muestra el resumen de las asignaciones estructurales que describen las características de las fracciones pesadas del petróleo.

Tabla 17.

Asignaciones estructurales en RMN 1H y 13C

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación estructural	Parámetro molecular promedio
H₁ 1.00 - 0.50	H _γ a anillo aromático / terminal CH ₃	$H_{\gamma} = H_1.H/100$
H₂ 1.85 - 1.00	H _β a aromático en CH y CH ₂ parafínicos	$H_{\beta} = H_2.H/100$
H₃ 4.50 - 1.85	H _α a anillos aromáticos	$H_{\alpha} = H_3.H/100$
H₄ 9.30 - 6.30	H _{ar} aromático	$H_{ar} = C_{Ar-H} = H_4.H/100$
C₁ 20.0-18.0	Carbono aromático sustituido	$C_{Ar-CH_3} = C_1.C/100$
C₂ 130.5-118	Carbono aromatic protonado + carbono aromatico pericondensado	$C_{Ar-H+p} = C_2.C/100$
C₃ 136.0-128.0	Carbono aromático catacondensado	$C_{Ar}^{AA} = C_3.C/100$
C₄ 137.0-132.0	Carbono nafténico en aromáticos	$C_{Ar-N} = C_4.C/100$
C₅ 160.0-133.0	Cadena alquil sustituida en carbonos aromaticos	
	Carbonos aromático	$C_{Ar} =$ $(C_1+C_2+C_3+C_4+C_5)$
	Carbonos aromáticos pericondensados	$C_{Ar}^{AAA} = (C_{Ar-H+p} - C_{Ar-H})/100$
	Relación atomica	$C/H = (C/12)/H$
	Número de anillos aromaticos	$R_A = (C_{Ar}^{AA} + C_{Ar}^{AAA} + 2)/2$
	Factor de aromaticidad	$f_a = C_{Ar}/C$
	Longitud promedio de cadenas parafínicas	$n = (H_{\alpha}+H_{\beta}+H_{\gamma})/H_{\alpha}$

C_{Ar}^{AA} = carbonos aromáticos compartidos por más de anillos aromáticos; C_{Ar}^{AAA} = carbonos aromáticos unidos a tres anillos; f_a = relación de carbono aromático / carbono total; C/H = relación atómica; n = longitud promedio de cadenas parafínicas; φ = parámetro que define el tamaño de la estructura; H = hidrogeno total %H; C = carbono total %C.

Fuente: Poveda et al. 2012, Stratiev et al. 2016

3.2.3.3 Análisis de metales El contenido de azufre y metales pesados como Ni y V en el fondo de vacío y la fracción de insolubles en tolueno obtenidas en las pruebas de reactividad fueron

determinados usando el espectrómetro por fluorescencia de rayos X (spectrometer X-ray fluorescence spectrometry (XRF), Zetium, PANalytical).

3.3 Resultados y discusion

3.3.1 Craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico La tabla 4.2 muestra la caracterización del fondo de vacío (VR), sus correspondientes maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR), y el carbón activado. Para obtener un mejor entendimiento de la reactividad del fondo de vacío (VR) y sus respectivas fracciones, deben evaluarse los efectos de la estructura química de estas fracciones con la calidad de los productos obtenidos.

Tabla 18.

Caracterización del fondo de vacío con sus respectivas fracciones y carbón activado

Propiedad	VR	MVR	ASVR	Carbon activado (Darco G-60)
Saturados, % peso	13.4	18.8	-	
Aromáticos, % peso	32.2	45.3	-	
Resinas, % peso	25.5	35.9	-	
Asfaltenos, % peso	29.0	-	100	
Azufre, % peso	1.7	-	2.7	0.14
Vanadio, ppm	360	-	950	ND
Niquel, ppm	95	-	250	ND
C, wt%	87.2	86.0	86.9	
H, wt%	9.0	9.5	7.1	
N, wt%	0.47	0.33	1.2	
H/C	1.24	1.32	0.98	
Factor de aromaticidad, fa	0.52	0.33	0.79	
Longitud de cadena alquilica, n	10.0	5.0	15.5	
Carbono aromático, % C_a	51.8	32.7	78.9	
Carbono alifatico, % C_{al}	48.2	67.3	21.1	

Propiedad	VR	MVR	ASVR	Carbon activado (Darco G-60)
Carbono aromático catacondensado, C_{Ar}^{AA},	6.6	2.5	17.1	
Carbono aromático pericondensado, C_{Ar}^{AAA},	16.8	9.3	31.0	
Numero de anillos aromáticos, RA	12.7	6.9	25.0	
Indice de condensación, ϕ	0.81	0.80	0.90	

ND: no detectado. Las fracciones MVR y ASVR fueron obtenidas por el método descrito en la sección 4.2.3.1

Por tanto, para comprender el comportamiento de estas sustancias en el proceso de reactividad por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico, se usaron parámetros moleculares promedio, a partir de la información obtenida por RMN- 1H y ^{13}C , usando los procedimientos reportados en bibliografía (Carauta et al. 2005, Poveda et al. 2012, Stratiev et al. 2016, Parlov et al. 2015) y resumidos en la tabla 4.1. Estos resultados a partir de la espectroscopia RMN proporcionan información valiosa acerca de la distribución cuantitativa del contenido de carbono e hidrógeno entre diversas estructuras químicas.

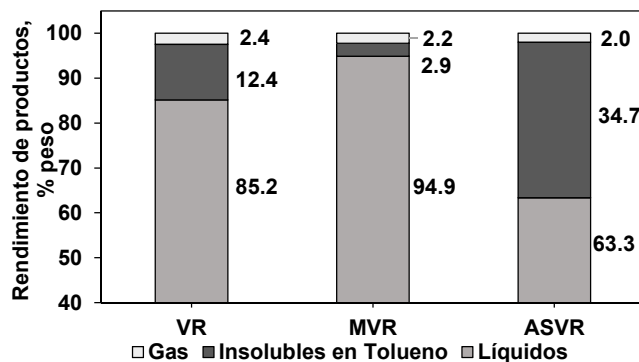
Los resultados de la tabla 4.2 muestran que la relación C/H obtenida del análisis elemental es un parámetro que permite tener un conocimiento aproximado del carácter aromático de las muestras en estudio. Por ejemplo, los asfaltenos tienen un mayor carácter aromático comparado con los maltenos, debido a que están compuestos por un mayor contenido de anillos aromáticos policondensados, como se evidencia por la baja relación atómica H/C, alto índice de condensación y alto factor de aromaticidad. Los asfaltenos también muestran un mayor número de contenido de carbonos aromáticos pericondensados (periféricos) y catacondensados, y menor contenido de cadenas alquílicas sustituidas en anillos aromáticos. Por tanto, los resultados de caracterización

descritos anteriormente para los asfaltenos y maltenos muestran tendencias similares a los parámetros moleculares promedio descritos en bibliografía (Carauta et al. 2005, Hauser et al. 2014, Magendie et al. 2015, Redelius et al. 2015).

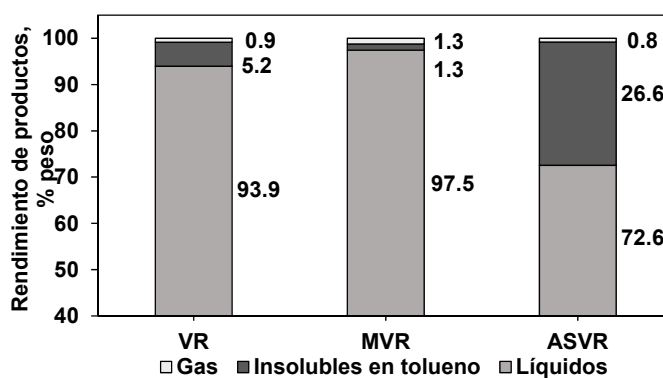
La Figura 4.4 presenta los rendimientos de productos líquidos, gases e insolubles en tolueno obtenidos por craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico, a partir del fondo de vacío VR con los respectivos maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR). Las muestras (VR, MVR, ASVR) se evaluaron bajo las mismas condiciones de reacción a 430°C, 13,5 MPa con N₂ (craqueo térmico) o H₂ (hidrocrqueo catalítico), durante 25 min de reacción. El balance de masa se obtuvo por gravimetría.

Los resultados muestran que el rendimiento de insolubles en tolueno aumenta en el siguiente orden ascendente de maltenos < residuo de vacío < asfaltenos, para las condiciones de craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico con catalizador disperso. Por otra parte, los resultados permiten evidenciar una disminución en el rendimiento de líquidos en los dos procesos, debido a la conversión hacia gases e insolubles en tolueno. Sin embargo, se puede observar que existe menor formación de insolubles en tolueno y gas en todas las pruebas, durante el proceso de hidrocrqueo catalítico con catalizador disperso.

La tabla 4.2 muestra que la fracción de asfaltenos presenta los mayores de los parámetros moleculares promedio tales como porcentaje de carbono aromático, número de anillos aromáticos, índice de condensación y contenido de carbonos aromáticos catacondensados y pericondensados. Esto indica que la fracción de asfaltenos es más compleja en su estructura aromática en comparación con la fracción de maltenos, y tiende a promover la formación de insolubles en tolueno. Lo anterior se puede atribuir a las reacciones de condensación de radicales libres de hidrocarburos formados durante el proceso (Hauser et al. 2014, Wang et al. 2003).



a



b

Figura 50. Distribución de productos obtenidos: a) craqueo térmico (CT) y b) hidro craqueo catalítico (HC)

Cabe señalar que la distribución del rendimiento de los productos obtenidos a partir del fondo de vacío VR depende del contenido de sus respectivos maltenos y asfaltenos. Por tanto, la complejidad de estos componentes juega un papel importante en la reactividad de forma individual de las fracciones de los maltenos MVR y asfaltenos (ASVR), así como en el fondo de vacío (VR).

Los resultados reportados en la tabla 4.2 y Figura 4.4 sugieren que los aromáticos, resinas y asfaltenos podrían tener un efecto significativo como promotores o precursores en la formación de compuestos insolubles en tolueno. Por ejemplo, comparando los rendimientos obtenidos a partir de la reactividad de los maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR), se puede evidenciar que los

asfaltenos son los mayores precursores para la formación de insolubles en tolueno. Estos resultados son consistentes con los resultados reportados por Guo et al. 2008 ^[44] y Alvarez et al. 2011 ^[45], quienes lograron establecer que el contenido de insolubles en tolueno obtenidos con la técnica de análisis por termogravimetría para un residuo atmosférico varía según su composición de SARA. Por ejemplo, los resultados permitieron evidenciar un rendimiento de insolubles en tolueno del 16.3% para el residuo atmosférico, 3.8% para los aromáticos, 4.6% para las resinas y 43.1% para los asfaltenos.

Además, se puede observar en la figura 4,4 que las pruebas por hidrocraqueo catalítico dan como resultado una reducción significativa en el rendimiento de los productos de gases e insolubles en tolueno; por ejemplo, para el MVR en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico se obtuvieron rendimientos de gases e insolubles en tolueno del 2.2 y 2,9 % en peso, y del 1.3 % en peso, respectivamente.

Se plantea la hipótesis de que en condiciones de reacción, el naftenato de molibdeno forma nanopartículas de MoS₂ que pueden catalizar la hidrogenación, dan lugar a la apertura de los anillos aromáticos y permite las reacciones de hidrogenólisis de anillos nafténicos para formar especies más ligeras, y de la misma manera se evita la policondensación de estructuras aromáticas. Debido a las pequeñas cantidades de molibdeno (en el nivel de partes por millón), y a la alta complejidad de la composición de la mezcla de reacción, su caracterización ha sido un desafío por técnicas espectroscópicas y de difracción.

Sin embargo, los resultados obtenidos con la presencia del catalizador disperso MoS₂ formado a partir del Naftenato de Molibdeno son consistentes con los resultados en procesos de hidrogenación, en donde utilizan este catalizador disperso para el estudio de la actividad de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación ^[11, 46-48].

Por ejemplo, los resultados obtenidos en las pruebas de hidro craqueo catalítico presentan tendencias similares en los rendimientos de los productos generados a partir del estudio de reactividad por hidro craqueo catalítico en presencia de nanopartículas de MoS₂ exfoliadas o naftenato de molibdeno como precursor de la formación in situ de MoS₂, a partir de un bitumen con 17.9 % en peso de asfaltenos y para el cual se obtuvieron reducciones en la formación de coque del 60 % en peso en comparación con los resultados adquiridos sin catalizador, MoS₂ (Tye et al. 2004, Nguyen et al. 2016).

Por otra parte, se puede decir que el Naftenato de molibdeno usado como reactivo de partida para producir MoS₂ en suspensión, permite obtener menores rendimientos de gases e insolubles en tolueno. Este resultado puede ser debido a la generación de radicales libres de hidrogeno que se forman en la superficie del MoS₂, los cuales logran reaccionar con los radicales libres de hidrocarburos para formar especies más livianas y evitar la policondensación de estructuras aromáticas. Por tanto, las partículas de MoS₂ no solo catalizan las reacciones de hidrogenación, sino que también estabilizan los radicales de hidrocarburos de mayor peso molecular que pueden llegar a formar solidos insolubles en tolueno. Teniendo en cuenta que en los procesos de craqueo térmico y de adición de hidrogeno los radicales libres de hidrocarburos se producen en ambos procesos bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción (Rezaei et al. 2010).

En la figura 4.5, se muestran los resultados sobre el efecto de la presencia del catalizador en la inhibición o reducción en la formación de insolubles en tolueno (IT_{inh}), para el fondo de vacío y sus respectivas fracciones de maltenos y asfaltenos, a partir de la diferencia entre los rendimientos de insolubles en tolueno producidos en los procesos de craqueo térmico (IT_{CT}) e hidro craqueo catalítico (IT_{HC}). El porcentaje de la inhibición de insolubles en tolueno define con la siguiente expresión:

$$IT_{Inh}, (\% \text{peso}) = \frac{(IT_{CT} - IT_{HC}) \times 100}{IT_{CT}} \quad 4.1$$

Donde:

$IT_{Inh}, (\% \text{peso})$ = Porcentaje de inhibición o reducción de insoluble en tolueno.

IT_{CT} = Porcentaje de insolubles en tolueno después del craqueo térmico.

IT_{HC} = Porcentaje de insolubles en tolueno después del hidrocraqueo catalítico.

El desempeño del catalizador sobre la inhibición en la formación de insolubles en tolueno muestra mayor eficiencia en los maltenos en comparación con los asfaltenos. Lo anterior indica que el desempeño del catalizador está asociado con la naturaleza química de las muestras en estudio. La figura 4.6 muestra los resultados del análisis composicional SARA de los productos líquidos obtenidos en la pruebas de reactividad. Básicamente, el porcentaje del análisis SARA mostrados en la figura 4,6 fue multiplicado (normalizado) por el rendimiento del producto líquido indicado en la figura 4.4.

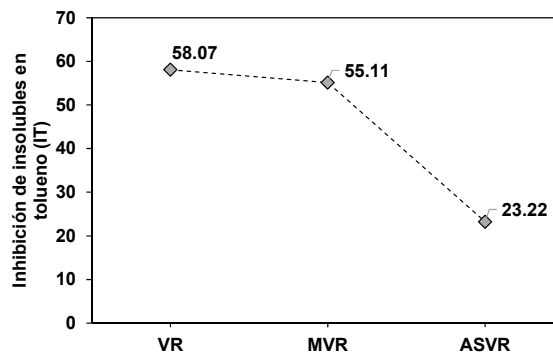
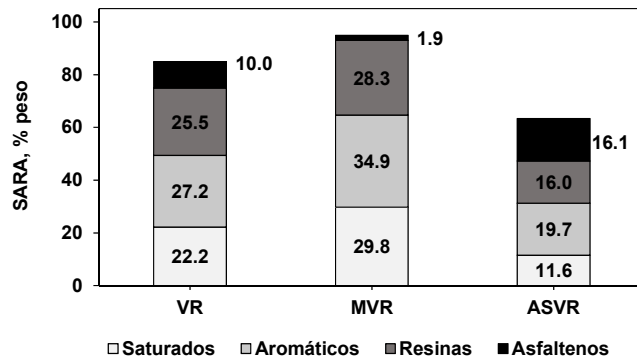
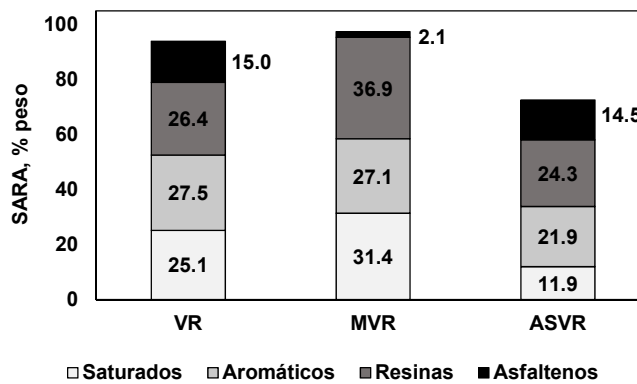


Figura 51. Efecto del catalizador disperso naftenato de molibdeno en la inhibición de la formación de insolubles en tolueno para el fondo de vacío (VR) y sus respectivas fracciones de maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR)

Además, los resultados apoyan la hipótesis de que la naturaleza química de la materia prima (fondos de vacío y sus respectivos maltenos y asfaltenos) tiene un efecto significativo en la variación en la composición química de los productos obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.



a



b

Figura 52. Distribución SARA en los productos líquidos obtenidos: a- craqueo térmico y b- hidro craqueo catalítico.

Los líquidos obtenidos a partir de los maltenos en el proceso de craqueo térmico muestran un incremento en la formación de saturados, mientras el porcentaje de aromáticos y resinas disminuye. De igual forma, los líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico a partir de los maltenos muestran mayor rendimiento en el porcentaje de saturados y resinas, y menor rendimiento de aromáticos en comparación con los rendimientos obtenidos por craqueo térmico. La pequeña conversión de maltenos en asfaltenos tanto en las reacciones de craqueo térmico como hidrocrqueo catalítico se puede atribuir a la fusión de núcleos aromáticos con cadenas alquílicas, debido al mecanismo de reacción de radicales libres (Jia et al. 2010, Singh et al. 2012, Hauser et al. 2014).

Los resultados mostrados en la figura 4.4 indican que la presencia del catalizador disperso como proveedor de MoS_2 favorece la producción de productos líquidos, a partir de asfaltenos bajo condiciones de hidrocrqueo catalítico. Además de estos resultados, la Figura 4.6 proporciona más información sobre esta conversión catalítica, indicando que se obtiene un mayor contenido de compuestos SAR ligeros (maltenos), a partir de la fracción de asfaltenos (ASVR), debido al consumo de mayor cantidad de hidrogeno en condiciones de reacción, los cuales son favorables para la hidrogenación, apertura de anillo, e hidrogenolisis de estructuras aromáticas. Por otra parte, la fracción de asfaltenos muestra una formación considerable en el contenido de saturados, aromáticos y resinas (SAR). Sin embargo, el contenido de estas fracciones SAR es mayor cuando se utiliza catalizador disperso. Lo anterior se debe a la inhibición de reacciones de policondensación de estructuras aromáticas, que da lugar a una mayor formación de especies livianas.

Por otra parte, la conversión de asfaltenos hacia gas, insolubles en tolueno y maltenos en los procesos de craqueo térmico y hidrocrqueo catalítico fue de 83.9 y 85.5 % en peso. Sin

considerar el rendimiento de insolubles en tolueno, se puede decir que la conversión de asfaltenos hacia gas y maltenos en los procesos de craqueo térmico y hidro craqueo catalítico fue de 49.3 y 58.9 %, respectivamente. Los resultados muestran que la presencia de catalizador reduce la formación de insolubles en tolueno, y además permite un incremento en el rendimiento de productos líquidos y gases en 20 % en peso, aproximadamente. Adicionalmente, el catalizador disperso reduce la formación de gases e insolubles en tolueno como se puede observar en la figura 4.4.

Asimismo, los resultados reportados en la figura 4.4 también muestran que en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, los asfaltenos pueden ser convertidos en maltenos por reacciones de hidrogenación y/o en insolubles en tolueno por reacciones de craqueo y condensación, probablemente a través de un mecanismo de radicales libres. Estos resultados son consistentes de acuerdo con los resultados reportados previamente por Ortiz et al. 2014 y Hui et al. 2015.

La técnica XRF ha sido utilizada en esta investigación con el fin de lograr resultados cuantitativos fiables para determinar el contenido de azufre, vanadio y níquel en las en el fondo de vacío y sus respectivas fracciones sin tratamiento, así como en los productos insolubles en tolueno obtenidos en las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. La tabla 4.3 muestra los resultados del contenido de azufre y metales pesados en el producto de insolubles en tolueno obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, a partir del fondo de vacío (VR) y sus correspondientes maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR).

La eliminación de azufre y metales pesados durante las condiciones de reacción, es probable que se produzca después de múltiples reacciones de condensación y precipitación de sólidos o productos insolubles en tolueno.

Tabla 19.

Contenido de azufre y metales pesados en productos insolubles en tolueno.

Especie	Craqueo térmico			Hidrocraqueo catalítico		
	VR	MVR	ASVR	VR	MVR	ASVR
S, %wt	2.88	1.5	2.89	2.89	1.39	1.89
V, ppm	1210	270	1350	1710	145	1020
Ni, ppm	660	680	741	1070	865	647

Con base en los resultados de caracterización del fondo de vacío y la fracción de asfaltenos de la tabla 4.1, se estima que alrededor del 45.65, 75.52 y 75.66 % del contenido de azufre, níquel y vanadio, son de naturaleza asfaltenica, mientras que el excedente de estas especies es de naturaleza no asfaltenica.

La eficiencia de remoción (R_i) de azufre y metales pesados en el fondo de vacío y asfaltenos se define como la relación de la cantidad de estas especies en la fracción de insolubles en tolueno con respecto a la del fondo de vacío original, usando la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{(Y_i W_{i,IT})(X_j F_{feed})}{(W_{i,feed})(F_{feed})} \quad 4.2$$

Donde Y_i es el rendimiento de las especies i (S, Ni y V) en la fracción de insolubles en tolueno (figura 4.4), a partir del fondo de vacío VR o la fracción de asfaltenos ASVR en porcentaje en peso como se ilustra en la tabla 4.3. X_j representa la fracción en peso, siendo 1 para el fondo de vacío VR o la fracción en peso de los asfaltenos ASVR en el fondo de vacío a partir de la tabla 4.2. $W_{i,IT}$ y $W_{i,feed}$ son la concentración de especies i en % en peso o ppm, en el producto de insolubles en tolueno (tabla 4.3) y en la carga como alimento (VR y ASVR), y F_{feed} corresponde al peso de la carga de entrada o alimento para la reacción.

La figura 4.7 presenta los resultados de la eficacia de la eliminación de S, V y Ni en insolubles en tolueno obtenidos a partir de los procesos de hidrocraqueo térmico y catalítico. Los resultados

muestran que la eficiencia de eliminación aumenta en el orden creciente como $S < V < Ni$ y esta eficiencia presenta mayor diferencia significativa cuando el fondo de vacío y sus respectivas fracciones se someten a condiciones de craqueo térmico.

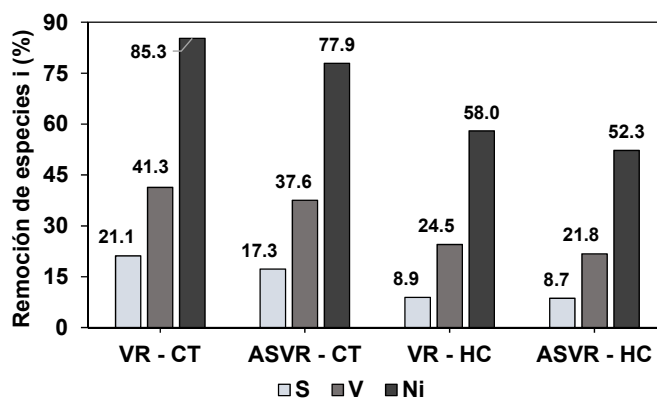


Figura 53. Eficiencia de la remoción de S, V, y Ni, a partir del fondo de vacío VR y su fracción de asfaltos por craqueo térmico (CT) e hidrocaqueo catalítico (HC)

La diferencia de la eficiencia de remoción de azufre y metales pesados parece estar relacionada con las condiciones de rechazo de carbono y altas conversiones de insolubles en tolueno obtenidos en condiciones de craqueo térmico y en ausencia de catalizador. Los resultados permiten esclarecer que los asfaltos son los mayores precursores de la formación de insolubles en tolueno en el fondo de vacío, cuando este es sometido durante las condiciones de reactividad vía térmica y de adición de hidrogeno con catalizador disperso. Por tanto, los insolubles en tolueno a partir de las fracciones complejas del petróleo actúan como soportes para la remoción de azufre y metales pesados.

Para obtener información sobre la reactividad del fondo de vacío y sus asfaltos se considera la selectividad, a partir de la relación entre la eficiencia de remoción de Ni y V, mediante la siguiente expresión:

$$\text{Selectividad} = \frac{R_{Ni}}{R_V} \quad 4.3$$

Altos valores de selectividad indican que el Ni participa con mayor facilidad en las reacciones de rechazo de carbono. Por ejemplo, la figura 4.8 muestra que el proceso de hidrocraqueo catalítico tiene un efecto más significativo sobre esta selectividad para la eliminación de Ni.

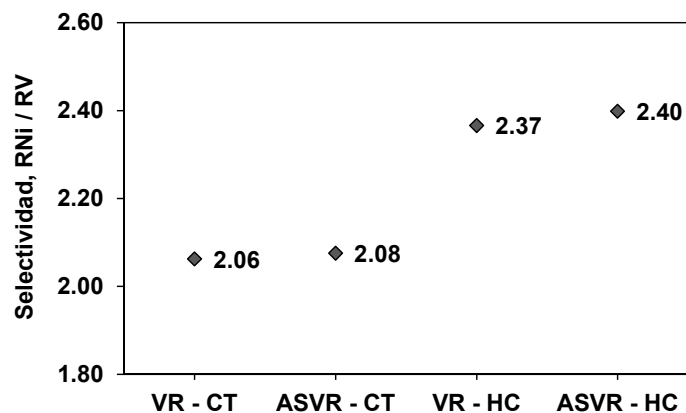


Figura 54. Selectividad en la remoción de metales pesados níquel y vanadio en VR ASVR en el tratamiento por craqueo térmico (CT) e hidrocraqueo catalítico (HC)

Estos resultados sugieren que el Ni probablemente está presente como compuestos níquel porfirínicos en estructuras aromáticas policondensadas en asfaltenos y maltenos del residuo de vacío, que parecen ser estables frente a la hidrogenación e hidrogenólisis, pero no a las reacciones de condensación que dan lugar a la formación de insolubles en tolueno (Shang et al. 2016).

3.3.2. Efecto del pretratamiento térmico con carbón activado El uso de carbón activado ha sido utilizado para estudios de craqueo térmico, remoción de azufre y metales pasados, con el propósito de evaluar el rendimiento y calidad de los productos, a partir de crudos pesados y fracciones del petróleo, entre otros (Xu et al. 2009, Scott et al. 2001, Farcasiu et al. 1991, Duan 2016).

En este trabajo se realizó un pretratamiento térmico a 380 °C con carbón activado sobre el fondo de vacío, con el propósito de estudiar su efecto en el rendimiento y calidad de los productos obtenidos en el posterior proceso de hidrocrqueo catalítico a 430 °C. Cuando el fondo de vacío se sometió a la etapa de pretratamiento con carbón activado (VR-P380), los rendimientos de los productos obtenidos para gases, insolubles en tolueno y líquidos fueron de 0.84, 2.2 y 97.0 % en peso, respectivamente como se ilustra en la figura 4.9.

Después del pretratamiento con carbón activado a 380 °C, los productos líquidos fueron sometidos a condiciones de hidrocrqueo catalítico a 430 °C en donde se obtuvieron rendimientos de productos similares a los productos obtenidos a partir del fondo de vacío sometido a condiciones de hidrocrqueo catalítico con catalizador disperso (figura 4.4b, VR) sin pretratamiento térmico a 380 °C; es decir el rendimiento de los productos después del proceso para gases, líquidos e insolubles en tolueno fueron de 0.9, 93.9 y 5.2 % en peso. Para evaluar el efecto del pretratamiento térmico con carbón activado sobre las estructuras químicas obtenidas en las pruebas de reactividad, se realizó el análisis composicional SARA para los líquidos obtenidos en el pretratamiento térmico (VR-P380) y después del posterior hidrocrqueo catalítico a 430 °C (VR-P380/430).

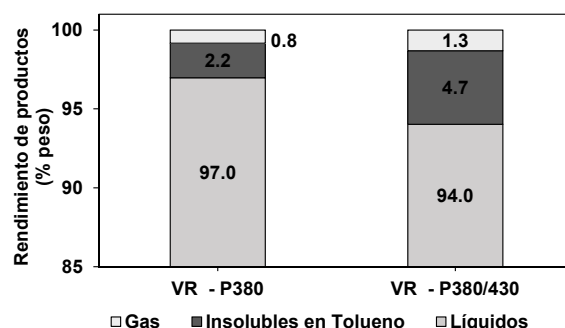


Figura 55. Distribución del rendimiento de productos obtenidos con pretratamiento térmico con carbón activado a 380 °C (VR-P380) y posterior hidrocrqueo catalítico a 430 °C (VR-P380 / 430).

En la figura 4.10 se muestran los resultados de caracterización de los productos líquidos, los cuales fueron obtenidos de una manera similar a la descrita en la figura 4.6 en donde el porcentaje del análisis SARA relativo fue multiplicado por el rendimiento de los productos líquidos reportados en la figura 4.9. Los resultados muestran que la prueba realizada con pretratamiento térmico a 380 °C con carbón activado produce un rendimiento de insolubles en tolueno del 2,2% en peso y una reducción en el contenido de asfaltenos, resinas y aromáticos de 50, 15 y 5 % en peso, respectivamente.

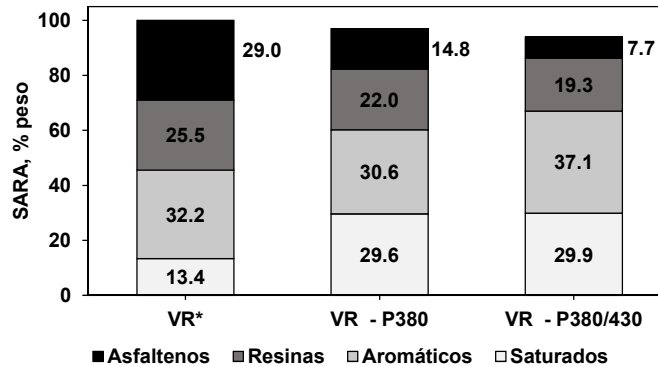


Figura 56. Análisis SARA del fondo de vacío original (VR *) y sus productos líquidos después del pretratamiento con carbón activado (VR-P380) e hidrocraqueo catalítico (VR-P380 / 430)

Esto indica que las bajas temperaturas (tal como se hacen en el pretratamiento de carbón activado) minimizan la formación de sólidos insolubles en tolueno (por ejemplo, coque), mientras que a temperaturas más altas (como se hace durante el hidrocraqueo catalítico) aumenta su formación; A pesar de esto, la conversión de asfaltenos es menor a bajas temperaturas. Sin embargo, al tratar de maximizar la conversión de los asfaltenos hay una compensación en los productos líquidos más ligeros como son los maltenos a temperaturas más altas.

Los resultados de la figura 4.10 muestran claramente que el pretratamiento térmico del fondo de vacío con carbón activado da lugar a la formación de mayores rendimientos de fracciones como saturados, aromáticos y resinas (maltenos) del 86.3 % en peso en comparación con el 79. % en peso de maltenos obtenidos en el proceso de hidrocrqueo catalítico sin pretratamiento térmico. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar a los obtenidos por otros autores como Shang et al. 2016 y Ortiz et al. 2014.

El producto líquido obtenido a partir del fondo de vacío en el hidrocrqueo catalítico con catalizador disperso a 430 °C, después del pretratamiento térmico a 380 °C (VR-P380 / 430) consiste principalmente de compuestos saturados y aromáticos siendo los principales constituyentes de los nuevos maltenos (figura 4.10). Por tanto, se puede indicar que estos productos líquidos podrían estar constituidos por un mayor contenido de carbonos alifáticos con longitudes de cadena más corta en comparación con los maltenos del fondo de vacío inicial VR* (tabla 4.2). Al comparar los resultados del análisis SARA de los productos líquidos obtenidos con la prueba de hidrocrqueo catalítico del fondo de vacío sin tratamiento (figura 4.4b) con los líquidos obtenidos después del pretratamiento térmico a 380 °C bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción de 430 °C y 25 minutos de reacción VR-P380 / 430 (figura 4.10), puede observarse que el pretratamiento con carbón activado favorece la conversión de resinas y asfaltenos hacia saturados y compuestos aromáticos.

Esto sugiere que hay especies aromáticas complejas que fueron retenidas en el carbón activado o convertidas en fracciones líquidas menos complejas durante el pretratamiento, las cuales actúan como precursores en reacciones de condensación hacia compuestos insolubles en tolueno. Como se observa en las Figuras 4.6 y 4.10, los asfaltenos son los principales precursores en la formación de compuestos insolubles en tolueno; Sin embargo, también pueden convertirse eficientemente en

maltenos en presencia de un catalizador disperso como el MoS₂ y sus rendimientos mejoran usando pretratamiento térmico con carbón activado (Liu et al. 1999, Wang et al. 2003).

Adicionalmente, en la tabla 4.4 se presentan los resultados de los análisis de caracterización del contenido de azufre y metales pesados como Ni y V, para los productos sólidos o insolubles en tolueno (figura 4.7) derivados de las pruebas con pretratamiento térmico VR-P380 y posterior hidrocrqueo catalítico VR-P380 / 430. La combinación de pretratamiento térmico a una temperatura más baja con carbón activado dio como resultado un rendimiento de insolubles en tolueno del 2.2 % en peso, con una retención de azufre y metales pesados como V y Ni de 1.3 % en peso con 480 y 345 ppm, respectivamente.

Para visualizar mejor la remoción o eliminación de estas especies a partir del fondo de vacío VR, la figura 4.11 muestra la eficiencia de remoción de cada especie cuando el fondo de vacío se somete a un pretratamiento a 380 °C usando carbón activado (VR-P380) con posterior hidrocrqueo catalítico a 430 °C (VR-P380 / 430) y sin un pretratamiento térmico (VR-CH). La eficiencia de remoción de las especies de azufre, vanadio y níquel se definen con la ecuación 4.3.

Tabla 20.

Contenido azufre y metales en los productos insolubles en tolueno obtenidos en el pretratamiento con carbón activado y posterior hidrocrqueo catalítico del fondo de vacío VR.

Especies	Hidrocrqueo catalítico		
	VR-P380	VR-P380/430	VR (Table 2)
S, % peso	1.3	2.9	2.9
V, ppm	480	745	1710
Ni, ppm	345	1090	1070

La comparación de la eficiencia de la remoción de especies entre los productos obtenidos en la prueba sin pretratamiento (VR-CH en la figura 4.7) y la prueba con pretratamiento térmico usando

carbón activado (VR-P380 / 430 en la figura 4.11), permiten evidenciar un efecto poco significativo de la etapa de pretratamiento térmico sobre la remoción de azufre y níquel. Por otra parte, la remoción de vanadio fue significativamente mayor con una eficiencia del 55 %, aproximadamente.

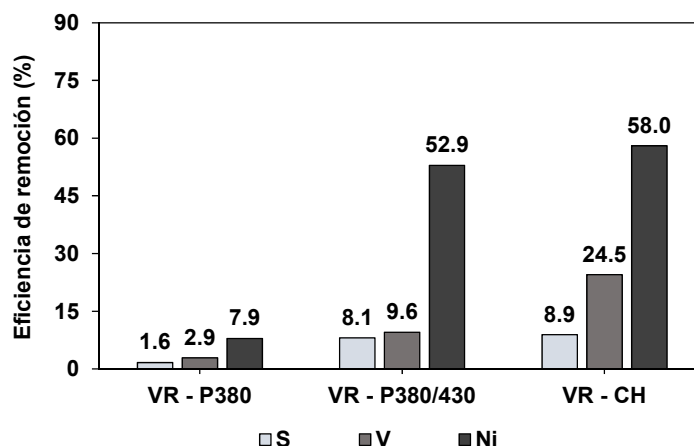


Figura 57. Eficiencia de la remoción de S, V y Ni en las pruebas de reactividad: 1) pretratamiento térmico con carbón activado (VR-P380); 2) hidrocrqueo catalítico a 430 °C (VR-P380 / 430) y 3) sin pretratamiento (VR-CH).

Esto sugiere que el pretratamiento con carbón activado favorece preferentemente la conversión de moléculas aromáticas complejas que contienen vanadio hacia otras moléculas más sencillas que se conservan en el producto líquido. Sin embargo, la remoción de azufre y níquel en el producto de insolubles en tolueno muestran diferencias poco significativas. Lo anterior puede ser debido a que estas especies están presentes en estructuras aromáticas recalcitrantes que se rechazan principalmente en la fracción de insolubles en tolueno como resultado de las reacciones de condensación a mayores temperaturas.

Un aspecto importante a considerar en el presente estudio es el papel que juega el tolueno como solvente. Algunos autores han planteado la hipótesis de que el tolueno con carbón activado también puede actuar como un agente donante de hidrógeno a través de un mecanismo hydrogen-shuttling [8, 57-59]. Por tanto, se puede decir que dicho mecanismo existe en esta investigación, debido a las condiciones de reacción establecidas en las pruebas de reactividad. Una hipótesis alternativa es que el tolueno aumenta la solubilidad del hidrógeno a altas condiciones de temperatura y presión cercanas al punto crítico. Los cálculos termodinámicos preliminares a 380 ° C y 13,5 MPa sugieren que en las condiciones de reacción una fracción significativa del tolueno está en estado supercrítico (punto crítico de tolueno = 318 ° C y 4,1 MPa) (Xu et al. 2009, Abourriche et al. 2009).

En este sentido, lo anterior se puede atribuir a que los fluidos supercríticos pueden aumentar la solubilidad de los gases como el hidrógeno en el medio de reacción y por tanto incrementa su concentración local (Xu et al. 2009, Piskorz et al 1996, viet 2012,2013), y en última instancia favorecen las reacciones con hidrogeno tales como las reacciones requeridas en la conversión de asfaltenos a maltenos. Sin embargo, se necesita un mayor número de experimentos de reactividad con pretratamiento térmico e hidro craqueo catalítico con diferentes solventes, para estudiar el efecto de la naturaleza del disolvente sobre la solubilidad del hidrógeno y su contribución en la conversión de fondos de vacío hacia productos más livianos.

3.4 Conclusiones

En este trabajo se encontró que el comportamiento de reactividad de maltenos (saturados, aromáticos y resinas) y asfaltenos frente a reacciones de craqueo e hidro craqueo fue muy diferente y ofreció información sobre la reactividad de un fondo de vacío obtenido a partir de un crudo típico

de Colombia. La formación de productos líquidos a partir del fondo de vacío fue significativamente mayor en el hidrocrqueo catalítico en comparación con los rendimientos obtenidos bajo condiciones de craqueo térmico. Esto es el resultado del aumento de la reactividad de la fracción de maltenos y asfaltenos hacia compuestos más ligeros durante el proceso de hidrocrqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno disperso. Por ejemplo, se observó un aumento mayor en los productos saturados (67 % en peso) a partir la fracción de maltenos cuando se trata en condiciones de hidrocrqueo catalítico en comparación con el rendimiento adquirido en condiciones de craqueo térmico (58 % en peso), como resultado de la promoción de las reacciones de hidrogenación a partir del MoS_2 formado in situ. Los resultados también permitieron evidenciar una conversión de asfaltenos en condiciones de craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico hacia maltenos del 47.2 y 58.1 % en peso, respectivamente.

Se confirmó la presencia de azufre y metales pesados de níquel y vanadio en el fondo de vacío (VR) y sus correspondientes maltenos (MVR) y asfaltenos (ASVR), como sería de esperar en una fracción pesada del petróleo. Durante el craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico de estas fracciones (VR, MVR y ASVR), el contenido de azufre y metales pesados fueron removidos en el producto de insolubles en tolueno. Esta remoción fue más eficiente durante el tratamiento térmico, pero el tratamiento por hidrocrqueo catalítico proporcionó una mayor relación en la selectividad de remoción Ni/V, debido a una mayor reactividad de las especies aromáticas complejas que contienen V, las cuales en presencia de hidrógeno, son más propensas a permanecer en el producto líquido después de las reacciones de hidrogenación.

Un pretratamiento térmico con carbón activado a baja temperatura del fondo de vacío y su posterior hidrocrqueo catalítico, permite obtener rendimientos similares de productos como gases, insolubles en tolueno y líquidos a los obtenidos en ausencia de pretratamiento térmico. Sin

embargo, el pretratamiento con carbón activado mejoró el contenido de maltenos con el posterior hidrocrqueo catalítico del fondo de vacío, posiblemente como resultado de la conversión de hidrocarburos complejos que contienen V, durante la etapa de pretratamiento hacia compuestos más ligeros que se distribuyen en el producto líquido. El hidrocrqueo catalítico después del pretratamiento térmico con carbón activado en el fondo de vacío también favorece una mayor conversión de asfaltenos (68,7 % en peso), en comparación con la conversión obtenida en el hidrocrqueo catalítico sin pretratamiento térmico (46,8%). En general, los resultados de este trabajo muestran que los estudios modelo de reactividad con maltenos y asfaltenos provenientes del fondo de vacío pueden proporcionar una visión única de la reactividad de estos componentes complejos hacia la producción de hidrocarburos más ligeros. El pretratamiento térmico con carbón activado en el fondo de vacío con el posterior hidrocrqueo catalítico en presencia de tolueno, puede servir como base para estudios adicionales de conversión de muestras complejas del petróleo hacia componentes de hidrocarburos más ligeros, a partir del estudio de solventes en medio de reacción con catalizadores dispersos.

4. Caracterización composicional de fondos de vacío y sus productos obtenidos en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico, usando espectrometría de masas

APPI FT ICR-MS

4.1 Introducción

Las tendencias mundiales muestran un aumento en la producción de crudos no convencionales, con el cual se proyectan altos incrementos sobre la producción de fondos de vacío. Por tanto, se ha venido mostrando un gran interés en el estudio de estas cargas pesadas, para ampliar su conocimiento sobre el comportamiento en los nuevos esquemas de refinación, con el propósito de obtener combustibles de valor agregado (Boduszynski et al. 1988, Andersen, et al. 1990, Zhao et al. 2006). Asimismo, se puede indicar que el crudo pesado, como sus fracciones con alto punto de ebullición, están constituidos por moléculas complejas distribuidas en series homologas con cierto grado de diferencia en términos de composición elemental, y el contenido de estas especies afecta en gran medida las propiedades y naturaleza química de los hidrocarburos. Por estas razones, existe el interés de incrementar los estudios de caracterización de estas cargas para proveer información valiosa sobre la optimización de los nuevos esquemas de refinación.

Como punto de partida, el fondo de vacío o residuo de vacío se obtiene del proceso de destilación al vacío como etapa complementaria de la destilación primaria, permitiendo extraer destilados pesados, que sufrirán transformaciones posteriores de refinación. El fondo de vacío contiene la mayor parte de metales pesados y heteroátomos, su rendimiento y calidad de varía de

acuerdo a la naturaleza del crudo sin procesar (Alboudwarej et al. 2006, Stratiev et al. 2010). Con el propósito de aprovechar eficientemente estas cargas, ha aumentado el interés y la necesidad de realizar estudios amplios de caracterización para extraer información valiosa y disponible sobre la optimización de las condiciones operacionales en los procesos.

De acuerdo a la composición y naturaleza de los fondos de vacío, varios autores como Boduszynski et al. 1988, Petersen et al. 1990, León et al. 2010, han reportado que estas cargas complejas están constituidas por una amplia variedad de compuestos por clases de familias de heteroatomos, los cuales a su vez presentan una gran variedad de grupos funcionales en los que se sobresalen por mayor abundancia los grupos tipo tiofeno, sulfoxido, ácidos carboxílicos, fenólicos y pirrólicos, cetonas y anhídridos entre otros.

Los fondos de vacío, al igual que los crudos, se pueden separar y agrupar en cuatro fracciones representativas de acuerdo al análisis composicional SARA clasificadas como saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (ASTM D-3279, ASTM D-2007, Purcell et al. 2007, Stashenko et al. 2014). Los saturados son compuestos apolares, incoloros y están formados por cadenas alquílicas con inclusiones de anillos nafténicos y muestran pesos moleculares promedio alrededor del intervalo entre 400 y 700, aproximadamente. La fracción de aromáticos es una mezcla de especies aromáticas o nafteno aromáticas de apariencia líquida y viscosa, los cuales hacen que su peso molecular promedio esté comprendido entre 600 y 900. Las resinas son especies semisólidas o sólidas muy adhesivas, y actúan como agentes peptizantes para los asfaltenos, son frágiles a bajas temperaturas y muy sensibles a los cambios de temperatura, y su peso molecular promedio está en el intervalo comprendido entre 900 y 1300. Por último, los asfaltenos presentan mayor contenido de anillos aromáticos policondensados en comparación con las otras fracciones. Estas fracciones presentan altos pesos moleculares y mayor contenido de heteroatomos y compuestos

organometálicos con Ni, V y Fe. La naturaleza química de los asfaltenos y la escasa concentración de compuestos volátiles, evitan el fácil craqueo y por el contrario tienden a polimerizarse y condensarse en condiciones térmicas en forma de coque y residuos sólidos (Barth et al. 1984, Ul-Hasan et al. 1988, Bonilla et al. 1989, Navarro et al. 2004, Hauser et al. 2014).

En forma general, se puede indicar que debido a la complejidad de los constituyentes de los fondos de vacío, hacen de esta carga una materia prima difícil de procesar y su conversión está íntimamente relacionada con la estructura química de sus especies (Gray et al. 1990). Para comprender el comportamiento sobre la composición estructural de las cargas pesadas del petróleo como los fondos de vacío, Wiehe et al. 1994, han propuesto el modelo de grupos constituyentes (Pendant-Core Building Blocks), en donde sugieren que las macromoléculas complejas están constituidas por diferentes combinaciones de estructuras livianas y núcleos poliaromáticos, los cuales a su vez están unidos entre sí por enlaces térmicamente lábiles. De esta manera, durante los procesos de conversión, especialmente en condiciones de craqueo térmico, las estructuras livianas son liberadas de los núcleos poliaromáticos para convertirse en productos ligeros con puntos de ebullición inferiores a los 520 °C, con incrementos de la relación H/C y niveles aceptables de heteroátomos y metales. Mientras tanto, los núcleos poliaromáticos remanentes se combinan para formar estructuras de mayor complejidad y pueden inducir a la formación de residuos sólidos, los cuales a su vez eliminan altas concentraciones de metales y heteroátomos de la carga inicial (Sawarkar et al. 2007, Fukuyama et al. 2007, Carrillo et al. 2008, Asgharzadeh et al. 2011).

Con el propósito de ampliar el conocimiento de estas cargas existe el reto para la industria petroquímica moderna en realizar una caracterización detallada de manera rápida y confiable. Numerosas técnicas y metodologías han sido aplicadas para ampliar la caracterización de los crudos y sus subproductos. Por ejemplo, las técnicas analíticas como resonancia magnética nuclear

RMN (Singh et al. 2016, Hauser et al. 2013, Sanchez et al. 2013), espectrometría de masas MS, espectroscopia de infrarrojo FT-IR (Workman et al. 2005, Cohelo et al. 2006, Falla et al. 2006, Pasquini et al. 2007, Chao et al. 2012), espectroscopia ultravioleta UVVIS (Evdokimov et al. 2003, Yahya et al. 2003, Ostlund et al. 2004) y cromatografía de gases CG (Eide et al. 2005, Zheng et al. 2015, Daaou et al. 2016), entre otras; han proporcionado información relevante sobre la composición química de los crudos, sus componentes y productos obtenidos en los procesos de refinación y conversión, con base en el desarrollo y estudio de parámetros estructurales.

Por ejemplo, Redelius et al. 2015^[23], Zheng et al. 2015^[24], Daaou et al. 2016^[25], Sanchez et al. 2013^[26], desarrollaron correlaciones predictivas para evaluar el efecto de la composición química con el comportamiento de propiedades fisicoquímicas de interés en las etapas de producción, transporte y refinación, a partir de parámetros moleculares usando GPC, UVVIS, RMN, MALDI TOF y FT-IR. Con base en los parámetros moleculares propuestos lograron establecer que sus diferencias en las muestras son relevantes en la implementación de condiciones adecuadas para su tratamiento.

Por otra parte, en los estudios de caracterización de los productos obtenidos en los procesos de conversión por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico, varios autores como Behera et al. 2008, Douda et al. 2008, Li et al. 2010, Chao et al. 2012, Hauser et al. 2013, Poveda et al. 2014, Hauser et al. 2014, han logrado corroborar mediante diferentes técnicas analíticas que los productos formados en los procesos de conversión a partir de crudos y sus subproductos, se debe principalmente a las reacciones de desalquilación y condensación de anillos aromáticos. En este sentido, se puede indicar que las técnicas analíticas desempeñan un papel importante en la química de los procesos, así como en la tendencia predictiva del rendimiento de productos líquidos, gases y sólidos. De la misma manera, en estos trabajos se estableció que el contenido de carbono alifático

y especies tipo nono y di aromáticos en los líquidos varía de acuerdo a las condiciones de proceso y naturaleza de la muestra tratada. Por tanto, los resultados sugieren que un conocimiento más profundo de la estructura química de las cargas a procesar podría ayudar a seleccionar las mejores condiciones de proceso, para cumplir con las especificaciones de los productos.

Es importante destacar que la información obtenida a nivel molecular con las técnicas analíticas tradicionales ha sido de gran interés para identificar y relacionar en los productos la distribución por grupos funcionales. Sin embargo, ampliar y promover información detallada de los constituyentes de las cargas como de los productos con altos pesos moleculares y con contenidos de heteroátomos, no ha sido una tarea fácil y al mismo tiempo se requiere el uso de varias técnicas separativas y complementarias como cromatografía gas – líquido, cromatografía líquida de alta resolución y electroforesis capilar, entre otras.

En este sentido, para mejorar este inconveniente se han venido realizando estudios con métodos analíticos de alta precisión, en donde se destaca la espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier FT-ICR MS, la cual proporciona una resolución inigualable y detalles insuperables. La técnica FT-ICR MS provee información suficiente sin precedentes para avanzar y comprender la naturaleza de los constituyentes en mezclas orgánicas complejas, y permite clasificar estos componentes por clases de familias con grupos multifuncionales de acuerdo a su abundancia (HC, S1, N1, S2, O1, O2, S1N1, N1O1, etc). Por ejemplo, con los diagramas de Van Krevelen es posible encontrar relaciones entre los heteroátomos y el carbono (H/C, N/C, S/C, O/C) para establecer moléculas químicamente razonables. Al mismo tiempo, con los diagramas de Kendrick para cada clase de especie como C, S, N y O se determina el grado de aromaticidad de los componentes de una mezcla compleja, por número de carbono y doble enlace equivalente DBE (Hertkorn et al. 2007, Mullins, 2007, Liu et al. 2016).

Los valores de distribución de DBE relacionan la deficiencia de hidrogeno, por tanto, entre mayor sea este valor, mayor es el grado de insaturación en las especies presentes. Además, con la información obtenida es posible establecer el peso molecular de especies por número de carbono y relación con el contenido de cadenas alquílicas, el cual se puede derivar restando del número total de carbono el número de carbono del núcleo central. Por otra parte, la técnica FT ICR-MS ha mostrado la capacidad de resolver el análisis a nivel molecular con valores de resolución superiores a 400.000 ($m/\Delta m_{50\%}$) (Marshall et al. 2002, Qian et al. 2004).

Es importante considerar que la técnica FT-ICR MS tiene gran poder de resolución y precisión, pero los componentes químicos sólo pueden ser estudiados si son ionizados, lo que hace que el modo de ionización sea uno de los parámetros claves para los resultados. Desafortunadamente, los modos de ionización son específicos para cierto grupo de moléculas, y por ende para obtener una amplia caracterización química del petróleo es necesario utilizar una combinación de métodos de ionización (Kekalainen et al. 2009, Kim et al. 2011, Cho et al. 2012).

La técnica de espectrometría de masas FT-ICR MS utiliza el control de la frecuencia del ciclotrón y/o el campo magnético para separar iones con pequeñas diferencias en su relación m/z con un incremento significativo en la distribución e identificación. Además, con el ajuste de las condiciones del equipo como magnitud del campo y presiones de vacío inferiores a 4×10^{-10} mbar, permiten incluir mejoras en la potencia de resolución y velocidades de adquisición de los datos con gran capacidad analítica (Karabacak et al. 2010, Pomilio et al. 2011). La técnica FT-ICR MS es un método directo, en donde inicialmente la molécula en estudio después del impacto de ionización pierde un electrón y se convierte en un ion radical, dando lugar a la formación de un ion molecular, que luego es transformado o fragmentado en un conjunto de nuevos iones debido a su gran exceso de energía. De esta manera, los fragmentos cargados (iones e iones radicales) son

acelerados, detectados y cuantificados en función de su relación masa carga (m/z), y su orden de fragmentación es único para cada compuesto.

En la espectrometría de masas la muestra se introduce en la cámara de volatilización de alto de vacío alrededor de 10^{-2} Torr y luego ingresa a la cámara de ionización cerca de 10^{-7} Torr. De esta manera, la ionización de la muestra se puede llevar a cabo por diferentes modos de ionización, los cuales a su vez su aplicación depende de la naturaleza de la muestra y los resultados requeridos. Los métodos de ionización ajustados a la técnica FT-ICR MS tienen la ventaja de ser métodos suaves para generar de esta manera iones moleculares o iones pseudo-moleculares. Dentro de los modos de ionización, los más comunes son el de impacto electrónico (EI), fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización química (CI) y por electrospray (ESI). Sin embargo, en los estudios de caracterización en hidrocarburos o petroleómica, las técnicas de ionización por electrospray (ESI) y fotoionización a presión atmosférica (APPI) han sido las técnicas con mayor aplicación.

Por una parte, la técnica ESI FT ICR-MS permite identificar componentes polares, mientras la técnica APPI FT ICR-MS se aplica para identificar una amplia gama de moléculas no polares, tales como hidrocarburos aromáticos sin heteroátomos y compuestos que contienen azufre. Las aplicaciones de los métodos de ionización en el área de los hidrocarburos o petroleómica ha sido un campo de investigación continuo, y por tanto ha mostrado un creciente interés en particular en la caracterización de los crudos pesados y sus fracciones más complejas como son los fondos de vacío y sus fracciones (Mullins, 2007, Stanford et al. 2006, Zhou et al. 2013, Dalmaschio, et al. 2014, Liu et al. 2016).

Qian et al. 2012, desarrollaron un modelo para determinar la composición de productos complejos del petróleo con altos puntos de ebullición tales como residuos atmosféricos, fondos de vacío y gasóleos de vacío entre otros, usando la información de caracterización por espectrometría

de masas FT ICR-MS. Los resultados revelan que los modelos propuestos son necesarios para clasificar las cargas por clases de familia de heteroátomos con diferentes polaridades, los cuales pueden asociarse de acuerdo a su naturaleza frente a diferentes procesos de refinación. Además, para determinar el modelo de composición se incluyeron los resultados obtenidos en espectrometría de masas de alta resolución con varios métodos de ionización como APPI, APCI y ESI, con el propósito de relacionar un amplio intervalo de moléculas representativas. En este sentido, la asignación de las especies se determinó con el ajuste de las propiedades bulk usando regla de mezclas. Al final, se logró establecer que los resultados fueron consistentes con las propiedades físicas medibles mediante técnicas de complementarias y análisis elemental.

De igual forma, Zhao et al. 2013, desarrollaron la metodología de caracterización en asfaltenos y crudos pesados mediante ESI (+/-) FT-ICR MS para identificar series homologas de porfirinas de vanadio tipo $C_nH_mN_4VO_2$, $C_nH_mN_4VO_3$ y $C_nH_mN_4VO_4$ en crudos pesados. En los resultados se estableció que cerca del 75 % del contenido de vanadio se encuentra en estructuras de porfirinas con respecto del vanadio total. Qian et al. 2008, determinaron el número de acidez TAN y su perfil de distribución de acuerdo a la curva de destilación de los crudos y sus productos, mediante espectrometría de masas ESI (-) FT ICR-MS para cuantificar el contenido de acidez y las estructuras acidas de acuerdo a sus distribución m/z. Los resultados evidenciaron que la técnica utilizada es un método de medición de la propiedad TAN a microescala y al mismo tiempo las propiedades de las fracciones de acuerdo al punto de ebullición se pueden determinar sin destilar físicamente la muestra, dado que la técnica no implica procedimientos térmicos y descomposición de las muestras.

Kim et al. 2010^[51], realizaron los análisis de espectrometría de masas asistida con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT ICR-MS para caracterizar muestras de crudo

cambiando la mezcla de tolueno: metanol 50/50, a un sistema de único solvente para el cual fue seleccionado el tolueno. Los resultados lograron establecer que el incremento de la concentración de tolueno como solvente aumenta la abundancia relativa de iones moleculares con DBE específicos para las clases de heteroátomos S1, S2 y SO. En la misma línea de investigación Kim et al. 2011, Liu et al. 2016, Yingrong et al. 2012, realizaron estudios de caracterización con ESI FT-ICR MS sobre fondos atmosféricos y aceite desmetalizado sometidos en condiciones de hidrocrqueo. Los resultados revelaron que el líquido tratado o gasóleo coquizado contenía mayor abundancia de compuestos aromáticos con nitrógeno básico tipo 5N a 9N en comparación con el alimento sin tratar. Por otra parte, los resultados mostraron que después del proceso de hidrocrqueo se presentó una disminución de compuestos aromáticos con bajo contenido de nitrógeno básico (N1) en comparación a los compuestos aromáticos altamente condenados en los productos líquidos. Además, las especies de clase N1 con menor aromaticidad fueron eliminadas independientemente de la longitud y contenido de cadenas alquílicas. Por tanto, se pudo indicar que los compuestos aromáticos con nitrógeno básico entre 5N1 a 11N1 tienen mayor efecto sobre la desactivación del catalizador en el proceso FCC. Asimismo, los resultados de distribución de DBE y número de carbono corroboraron que en los procesos de conversión se disminuye el contenido de poliaromáticos y la longitud de cadenas alquílicas.

Con los trabajos expuestos anteriormente se ha logrado evidenciar que la espectrometría de masas FT-ICR MS presenta ventajas en velocidad y sensibilidad en comparación con otros métodos de análisis químico, y a su vez tiene una amplia aplicación en los diferentes sectores de caracterización para un amplio número de fracciones y subproductos del petróleo. Sin embargo, considerando la complejidad de estas fracciones es posible encontrar solapamiento de los iones de

menor abundancia cuando existen iones con mayor intensidad, y cuando estos presentan mayor sensibilidad de acuerdo al método de ionización utilizado (Teräväinen et al. 2006).

En este sentido, para mejorar y ampliar los estudios de caracterización de fondos de vacío, en esta sección se estudiaron las composiciones de dos fondos de vacío de crudos típicos de Colombia con sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas, usando la metodología descrita en el capítulo 2 y la información de la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ciclotrón con transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT ICR-MS. Por otra parte, se relacionó la información obtenida con la técnica APPI (+) FT ICR-MS con la información de reactividad usando métodos de análisis multivariable. Para este propósito, se relacionó el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidrocaqueo a partir de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, usando la distribución de DBEs de las clases CH, S1, N1 y O1, teniendo en cuenta que las muestras seleccionadas presentan diferencias significativas en su composición.

En términos generales, de acuerdo con los trabajos reportados, se puede indicar que la técnica de espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS se puede aplicar como una herramienta útil para la caracterización de la composición molecular de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, y del mismo modo, es posible relacionar esta información con los procesos de conversión en condiciones de refinación.

4.2 Metodología experimental

El propósito de esta sección consiste en describir las etapas experimentales desarrolladas para la caracterización de los fondos de vacío y sus productos obtenidos en los procesos de craqueo

térmico (CT) e hidrocrqueo catalítico (HC) con catalizador disperso, usando la técnica espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR, las cuales se esquematizan en la figura 5.1. Los resultados esperados en esta sección, tiene como propósito fortalecer el área de caracterización y a su vez brindar información valiosa en los procesos de refinación de las fracciones más pesadas del petróleo.

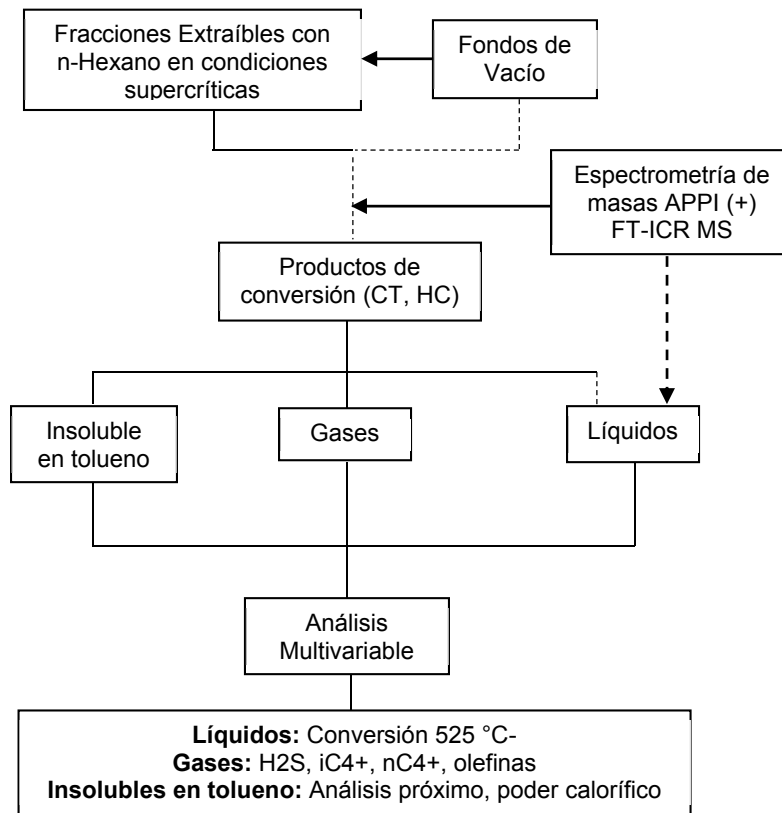


Figura 58. Diagrama de bloques de la metodología experimental

Se seleccionaron 2 fondos de vacío y sus fracciones obtenidas en el proceso de fraccionamiento con n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C en el intervalo de presión de 650 a 1100 psi, buscando cubrir un intervalo amplio de composiciones. Para la caracterización de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles por clases de heteroátomos se aplicó la técnica de espectrometría

de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR MS. Para complementar la caracterización de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles se utilizó la técnica de espectrometría GC-MS y el método de Robinson. El método ofrece el análisis de las fracciones saturadas y aromáticas que presentan rendimientos destilables a 650 °C (temperatura atmosférica equivalente). El método de análisis de saturados y aromáticos por GC/MS) ajustado por el Instituto colombiano del Petróleo ICP, cubre un rango de caracterización hasta 4 tipos de compuestos saturados y 21 compuestos aromáticos incluyendo 3 tipos tiofenoaromáticos.

A continuación, se realizó un estudio sobre la variación composicional por clases de compuestos entre los fondos de vacío y sus productos líquidos, obtenidos en las pruebas de reactividad en un microreactor batch en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. Finalmente, para predecir la calidad de los productos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico a partir de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n hexano en condiciones supercríticas, se desarrollaron correlaciones usando análisis estadístico multivariable y espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS. La información de caracterización de los productos líquidos y gases se obtuvo a partir de los resultados descritos en el capítulo 3. En relación a la calidad de los insolubles en tolueno, estos fueron caracterizados usando análisis próximo para obtener una caracterización más detallada de los productos.

4.2.1 Espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS El análisis de espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS se realizó siguiendo la metodología propuesta por Chacón et al. 2015. El análisis de espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro FT-ICR (Solarix 15 T, Bruker Daltonics, Billerica, MA), el cual se encuentra previamente equipado con una fuente de

fotoionización a presión atmosférica APPI en modo positivo (+), equipado con una lámpara de Kriptón (10,6 eV). Los espectros fueron registrados por la acumulación de 100 exploraciones de las señales transitorias en el dominio del tiempo. Las tensiones de retención frontal y posterior de la celda de resonancia de ion ciclotrón se fijaron en +0,70 V y +0,50 V, respectivamente. Para los análisis se utilizó como agente de calibración una solución de NaTFA (m/z de 200 a 1200 uma).

Todos los espectros de masas se recalibraron internamente usando una serie homóloga de compuestos alquilados. En la adquisición de los espectros se obtienen resultados con una precisión de masa inferior a 1 ppm tanto para cationes radicales M^{*+} como para moléculas protonadas $[M + H]^+$. Posteriormente, los espectros adquiridos se procesaron usando el software Composer 1.0.6 (Sierra Analytics, Modesto, CA, USA).

4.2.2 Espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS Las muestras de hidrocarburos se analizaron por GC-MS y la distribución composicional de los tipos de hidrocarburos se calculó usando el método de Robinson. Las muestras fueron preparadas con CS₂ con una relación de 1:70. La fracción de saturados y aromáticos (aromáticos y resinas) se ajustó y calculo mediante la norma ASTM D7169, usando correlaciones predictivas del contenido de saturados y aromáticos destilables a 650 °C (temperatura atmosférica equivalente), a partir de 25 fondos de vacío y sus fracciones SAR (saturados, aromáticos, resinas). Las condiciones del análisis de cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas GC/MS se realizaron en un cromatógrafo de gases con detector de masas marca Agilent Technologies 6890N/5975B, usando como gas portador Helio, en una columna de sílice fundida de 30 m x 0.25 mm x 0,5 µm. La muestra fue calentada en un horno a 300 °C a una tasa de 3 °C/min.

4.2.3 Análisis próximo (en base seca) Para las pruebas de análisis próximo fue necesario someter las muestras de insolubles en tolueno obtenidas a partir de las pruebas de conversión a un calentamiento controlado entre 104 y 110 °C en una mufla o horno, durante un periodo de 90 minutos con el propósito de retirar las trazas de humedad (Saldarriaga et al. 1988, ASTM D3302/D3302M, ASTM D7582).

El análisis próximo en base seca permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de los productos insolubles en tolueno tales como material volátil (M_V), cenizas (C_Z) y carbono fijo (C_F), como se indica en las normas ASTM D3172, D3174, D3175 y D5865 (anexo C1).

4.2.4 Análisis multivariable Para el análisis multivariable se utilizó el algoritmo de Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales MCP, apoyado con la herramienta Statgraphics Centurion XV.II. (Anexo C2). Con el software propuesto se proporcionó el tratamiento adecuado para extraer la máxima información posible del análisis de espectrometría de masas APPI (+) FT-ICR MS, para determinar la calidad de los productos obtenidos en la pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

Con los valores de las propiedades de caracterización de los productos y la información de la distribución de DBEs por clases de compuestos como HC, S1, N1 y O1, inicialmente se crea una representación simplificada de los datos por componentes principales. Con base en el análisis por componentes principales se reduce la dimensión del problema con la generación de nuevas variables y el método de regresión MCP realiza una correlación con estas nuevas variables para expresar la información contenida en el conjunto de datos originales.

4.3 Resultados y discusión

La tabla 3.1 muestra el resumen de la caracterización de los fondos de vacío Rubiales y Palagua, con sus respectivas fracciones extraíbles usando n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C en el intervalo de presión entre 650 a 1100 psi. Los resultados permiten evidenciar que los fondos de vacío son muestras extra pesadas del petróleo, debido a sus altos valores densidad, contenido de azufre, CCR, metales y peso molecular entre otros (Sad et al. 2005, Sánchez et al. 2016, Guricza et al. 2016). Los resultados de caracterización muestran que las fracciones extraíbles a partir de cada fondo de vacío presentan un incremento progresivo en sus propiedades y temperaturas de ebullición T_5 , T_{10} , T_{30} y T_{50} a medida que incrementa la presión de extracción.

Por otra parte, la información de los parámetros moleculares promedio a partir de RMN ^1H y ^{13}C pueden ser usados en cierta manera para medir algunas relaciones promedio con base en el grado aromático o alifático de las estructuras presentes en cada muestra. Por ejemplo, el factor de aromaticidad f_a aumenta significativamente en las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Rubiales, mientras su valor presenta un leve incremento en el intervalo de 0.29 a 0.33 para las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua. En forma general, los parámetros moleculares promedio PMP como C_{aa} , C_{aaa} , y R_a confirman que el grado de condensación aromática en las fracciones extraíbles aumenta a medida que estas fracciones se hacen más pesadas. Es evidente que la caracterización y la tendencia de los parámetros moleculares promedio PMP obtenidos por RMN ^1H y ^{13}C , ofrecen información valiosa para dilucidar la tendencia de las estructuras promedio de las muestras, sin embargo esta técnica presenta limitaciones para dilucidar las familias especies por clases de heteroátomos como S, N y O entre otros, debido a la presencia de muchas especies diferentes.

Por tanto, para ampliar los estudios e caracterización en este trabajo se utilizó la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR MS, debido a sus aportes significativos en la caracterización detallada en hidrocarburos y sus derivados (Cho et al. 2011, Yingrong et al. 2012). Con la técnica de espectrometría de masa de ultra alta resolución FT-ICR MS es posible analizar la composición elemental de mezclas complejas del petróleo como los fondos de vacío y sus respectivas fracciones, a partir de la asignación de fórmulas moleculares para cada pico de ion. En este sentido, el análisis semicuantitativo en relación a la composición elemental para cada clase puede ser adaptada como una herramienta interesante para proveer diferencias en la composición molecular de mezclas complejas, para contribuir al procesamiento de las mismas.

En el tratamiento de los datos adquiridos con la técnica FT-ICR MS se ha tenido en cuenta el término DBE (doble enlace equivalente), para clasificar las composiciones moleculares por tipos de dobles enlaces para las clases de familias con mayor abundancia en los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles. En este sentido, los valores de DBE se calcularon de acuerdo con la fórmula general $C_cH_hN_nO_oS_s$, usando la siguiente expresión:

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad 5.1$$

En la expresión anterior no se incorpora el número de átomos de oxígeno y azufre, teniendo en cuenta que sus valores no cambian los valores de DBE (Thieres et al. 2014^[78], Liu et al. 2016^[79]). En forma general, con la información sobre la distribución de especies por clase de familias y con base en los valores establecidos de DBE con respecto a la distribución del número de carbono, es posible definir del mismo modo la abundancia relativa de diferentes series homólogas alquiladas.

4.3.1 Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones usando APPI (+) FT-ICR MS La técnica APPI FT-ICR MS es una técnica que permite realizar la caracterización de fracciones pesadas del petróleo incluyendo especies polares como no polares. Además, esta técnica provee información de las mismas clases de especies reportadas por ESI FT-ICR MS (Espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier acoplado a Ionización por Electrospray) pero con valores diferentes en su abundancia. Por ejemplo, ESI ioniza eficazmente la clase de piridina básica N1 al doble de la abundancia relativa reportada por APPI. Asimismo, para otras clases de especies polares como N1S1 y N1O1 la eficiencia de ionización relativa por APPI FT-ICR MS es comparable con los resultados de ESI FT-ICR MS. Sin embargo, para el caso de especies no polares como S1, S2 y HC (hidrocarburos), solamente APPI tiene la ventaja de producir sus señales en el espectro de masa (Purcell et al. 2007).

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestra la abundancia relativa por clases de heteroátomos ionizados por fotoionización positiva APPI (+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones respectivas sin y con normalización, con base en los rendimientos de extracción obtenidos en el proceso de separación con n-hexano en condiciones supercríticas. Las gráficas solo muestran las clases principales en relación a especies de cationes radicales con una mayor abundancia.

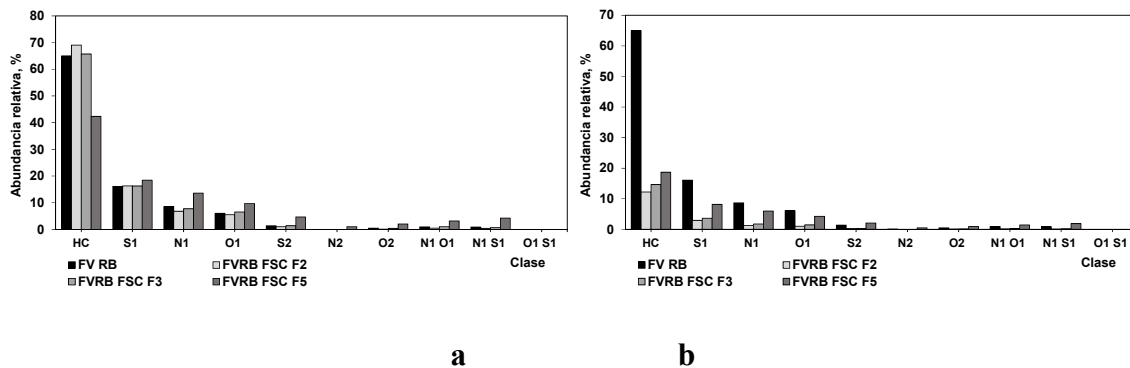


Figura 59. Distribución por clase de compuestos por espectrometría FT-ICR-MS APPI para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: **a**- Data absoluta por fracción y **b**-Data normalizada por rendimiento de fracción

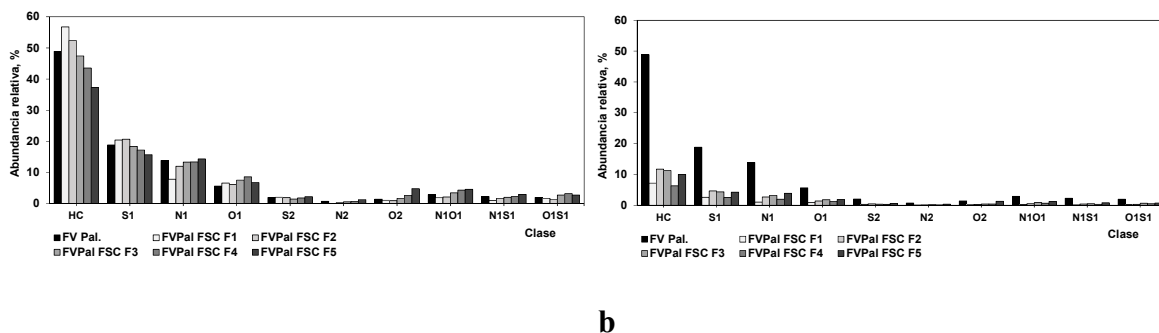


Figura 60. Distribución por clase de compuestos por espectrometría FT-ICR-MS APPI para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones: **a**- Data absoluta por fracción y **b**-Data normalizada por rendimiento de fracción

Los resultados muestran que la clase de hidrocarburo aromático HC presenta la mayor abundancia, seguidas por las clases de componentes en orden decreciente como S1, N1, O1 y S2. Asimismo, a medida que las fracciones extraíbles se hacen más pesadas, aumenta su contenido de compuestos por clases de componentes con grupos multifuncionales. Con base en los resultados se puede decir que las fracciones extraíbles entre 650 y 1100 psi a partir del fondo de vacío Palagua

(FVPal FSCF1 a FVPal FSCF4), presentan mayor abundancia para las clases S1, S2, N1 y O1 con respecto a las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales.

Por otra parte, la fracción residual del fondo de vacío Palagua (FVPal FSCF5) muestra valores cercanos en la abundancia de la clase N1 y O1 con respecto a la fracción residual del fondo de vacío Rubiales (FVRB FSCF5). Además, esta última fracción residual presenta la mayor abundancia de la clase S1 y S2 con respecto a las demás fracciones extraíbles de los dos fondos de vacío. Dentro del análisis, de igual forma se puede indicar que las fracciones del fondo de vacío Rubiales muestran abundancias poco significativas de las clases N2, O2, N1O1, N1S1 y O1S1 en comparación a las fracciones extraíbles del fondo de vacío Palagua. Por tanto, los resultados revelan que las clases de grupos multifuncionales provenientes del fondo de vacío Rubiales se concentran casi en su totalidad en la fracción residual.

Adicionalmente, con base en los resultados se puede deducir que las especies de aromáticos y resinas presentes en las fracciones extraíbles a partir del fondo de vacío Palagua presentan un mayor grado de complejidad, debido a su mayor abundancia de grupos multifuncionales. Luego, es posible indicar que el incremento del contenido heteroatomos en las fracciones extraíbles con el aumento de la presión, a partir de cada fondo de vacío está asociado a la contribución de la naturaleza química de las clases presentes.

Con el propósito de dilucidar los compuestos representativos en hidrocarburos por clases de heteroatomos usando la técnica APPI FT-ICR MS, por ejemplo en la caracterización de crudos (Kim et al. 2011, Zhang et al. 2014), residuos atmosféricos (Zhang et al. 2014), fondos de vacío (Koolen et al. 2015) y gasóleos (Wang et al. 2016), entre otros; se logró corroborar que el contenido de la clase HC y su complejidad de los anillos aromáticos aumenta a medida que las muestras presentan mayores valores en el punto final de ebullición de acuerdo a su curva de

destilación, y su composición presenta un orden creciente de abundancia de saturados > aromáticos > resinas > asfaltenos.

En relación al contenido de las clases O1 y O2 se ha determinado que estas especies representan cerca del 90 % de la abundancia relativa del oxígeno, y se encuentra distribuido en los hidrocarburos en la serie homologa de los alcoholes aromáticos, dioles aromáticos, ácidos mono carboxílicos o hidroxí furanos (Zhang et al. 2014, Koolen et al. 2015). Sin embargo, para fracciones del petróleo 350 °C+, estas clases de especies se encuentran preferiblemente como compuestos poliaromáticos fenólicos y carboxílicos (Merdrignac et al. 2007^[85]). Por tanto, con lo anterior se puede deducir que la clase O1 en los fondos de vacío en estudio y sus fracciones extraíbles se encuentra presente preferiblemente en estructuras tipo alcoholes poliaromáticos.

Los compuestos nitrogenados representados por las clases N1 y N2 han sido representados en fondos de vacío, aceite desasfaltado y gasóleo de vacío por APPI FT ICR MS como compuestos básicos y neutros de la familia de la anilina, piridina, en mayor abundancia. Con respecto a las muestras descritas anteriormente se logró determinar que la composición molecular para la clase N1 está precedida de compuestos poliaromáticos representados por la acridina (C₁₃H₉N) y sus derivados de la serie homologa con DBEs ≥ 10 (Kim et al. 2011, Hwan et al. 2010, Bae et al. 2010, Liu et al. 2012). En cuanto a las clases N2, N1O1 y N1O2, estas se encuentran en fracciones pesadas del petróleo como los fondos de vacío en menor proporción, las cuales han sido representadas en compuestos con una variedad de grupos funcionales (Zhang et al. 2014, Jin et al. 2012).

Por otra parte, las clases S1 y S2 se pueden asignar a compuestos como tioles, sulfuros y disulfuros, los cuales se pueden atribuir a especies con DBEs menores a 3. Asimismo, las especies con valores de DBE iguales o superiores a 3 son asignados a estructuras aromáticas de la serie

homologa del tiofeno como benzotiofeno y dibenzotiofeno, principalmente (Kim et al. 2011, Zhang et al. 2014, Purcell et al. 2007). Las especies S2, S1N1 y S1O1 por ejemplo, pueden estar presentes en los hidrocarburos pesados en forma de compuestos cíclicos aromáticos con dos unidades de tiofeno, tienopiridinas, aril sulfoxido, y estructuras poliaromáticas que contienen los grupos furanilo y tiofenilo (Hwan et al. 2010).

De acuerdo con los resultados anteriores, se puede indicar que la técnica APPI (+) FT-ICR MS ha mostrado resultados favorables en la identificación de compuestos con múltiples heteroátomos en los subproductos más complejos del petróleo y difíciles de caracterizar a nivel semicuantitativo por clases de especies, y que de hecho estas estructuras representativas pueden estar presentes en los fondos de vacío Rubiales y Palagua, como en sus fracciones extraíbles.

4.3.2 Distribución de DBE's por clases de familias por APPI FT-ICR MS En las figuras 5.4 y 5.5 se representan las gráficas de Kendrick para la clase HC de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles. Estas gráficas proporcionan información significativa sobre los diferentes compuestos asignados de acuerdo a la serie homologa con grado de alquilación y saturación por clase de hidrocarburos HC y número de carbono (Mullins, 2007^[35], Liu et al. 2016^[36]). En el anexo C3 se reporta de manera similar las gráficas de Kendrick para el grupo de heteroátomos S1, N1 y O1.

Para la clase de hidrocarburos HC se puede detectar un rango de abundancia de DBEs para los fondos de vacío Rubiales y Palagua hasta 30 y 29. Entre tanto, las fracciones extraíbles para los fondos de vacío Rubiales y Palagua muestran tendencias en el intervalo de 26 a 28, y de 24 a 27. De la misma forma, los resultados muestran que las fracciones residuales de los fondos de vacío Rubiales y Palagua presentan máximos valores de DBE hasta 35 y 33, respectivamente.

Es evidente que los fondos de vacío abarcan un mayor intervalo de DBEs en comparación a las fracciones extraíbles, teniendo en cuenta que el fondo de vacío se ioniza en un mayor intervalo de especies complejas. En la fracción residual se presentan mayores valores de DBEs debido a su alto contenido de resinas pesadas y asfaltenos. Para las fracciones extraíbles, su rango de DBE es menor, pero este valor incrementa en las fracciones obtenidas a partir de un mismo fondo de vacío, con el incremento gradual de la presión de extracción. Por tanto, a medida que las fracciones extraíbles se hacen más pesadas, la distribución de DBE se desplaza hacia mayores valores, debido principalmente a que las fracciones adquieren un incremento del carácter de aromaticidad. Este comportamiento, al igual que para la clase de hidrocarburos HC, también se observó para las clases de heteroátomos S1, N1 y O1.

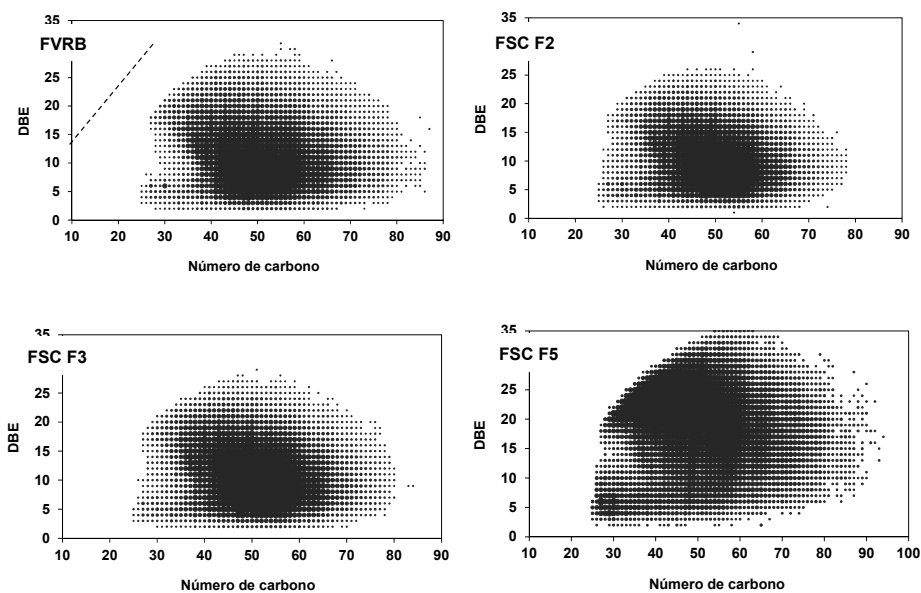


Figura 61. DBE versus distribución de número de carbono de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas.

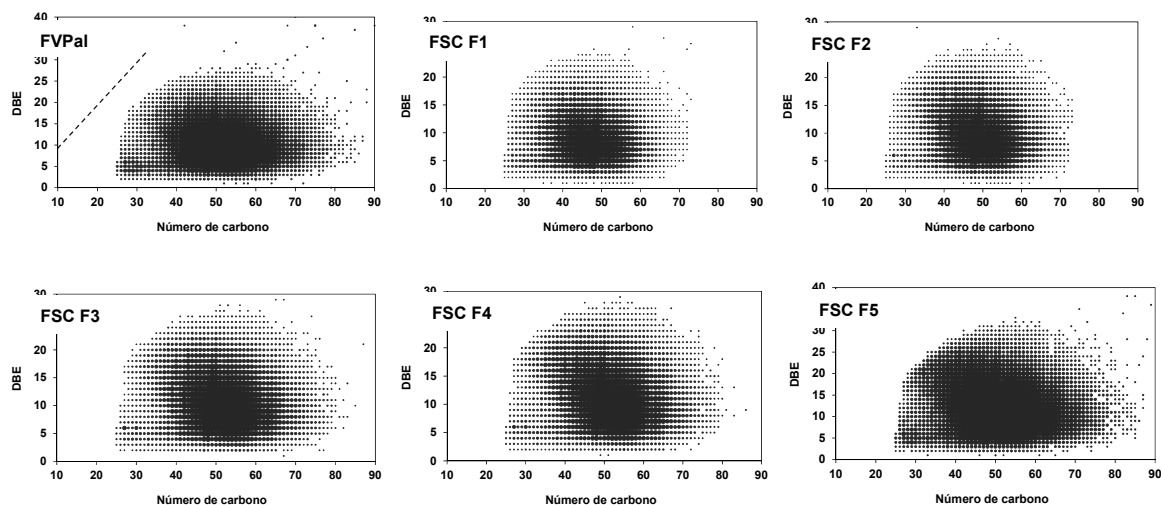


Figura 62. DBE versus distribución de número de carbono de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas.

Los espectros de masas de la clase HC ilustrados en las figuras 5.6 y 5.7 muestran que el peso molecular promedio de las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío incrementa ligeramente a medida que las fracciones se hacen más pesadas. En el anexo C4 se ilustran los espectros de masas restantes para las clases S1, N1 y O1 de los fondos de vacío y sus fracciones respectivas. El espectro de masas para la clase HC en los fondos de vacío Rubiales y Palagua muestra que el peso molecular m/z oscila entre 340 y 1200, el cual se centra a 715 y 695, respectivamente.

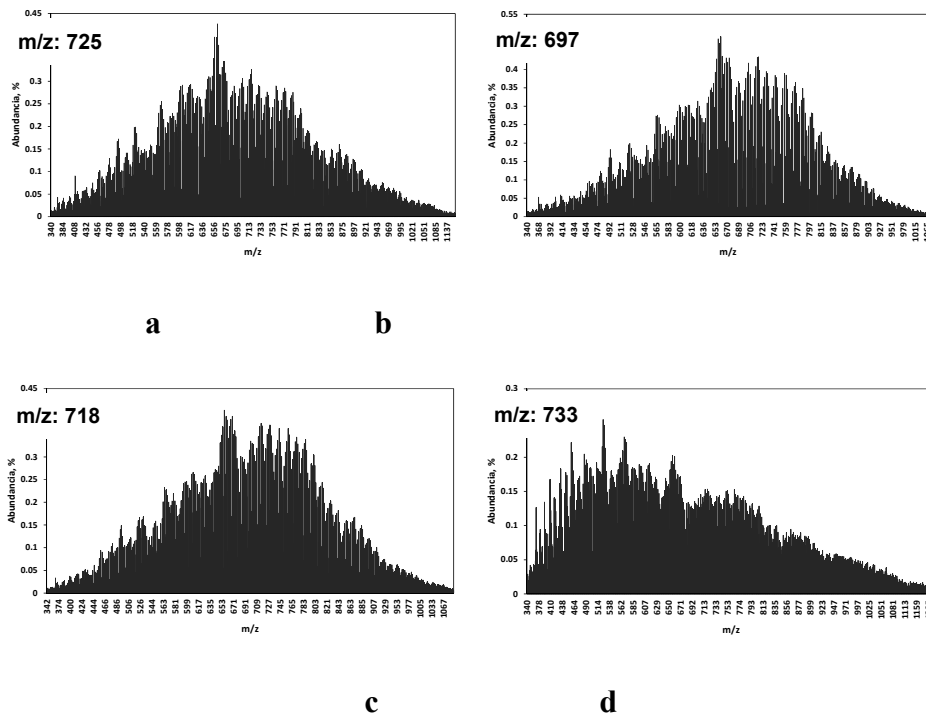


Figura 63. Espectro de masas APPI (+) FT-ICR MS de la clase HC: a- Fondo de vacío Rubiales, b-FVRB FSC F2, c- FVRB FSC F3 y d- FVRB FSC F5.

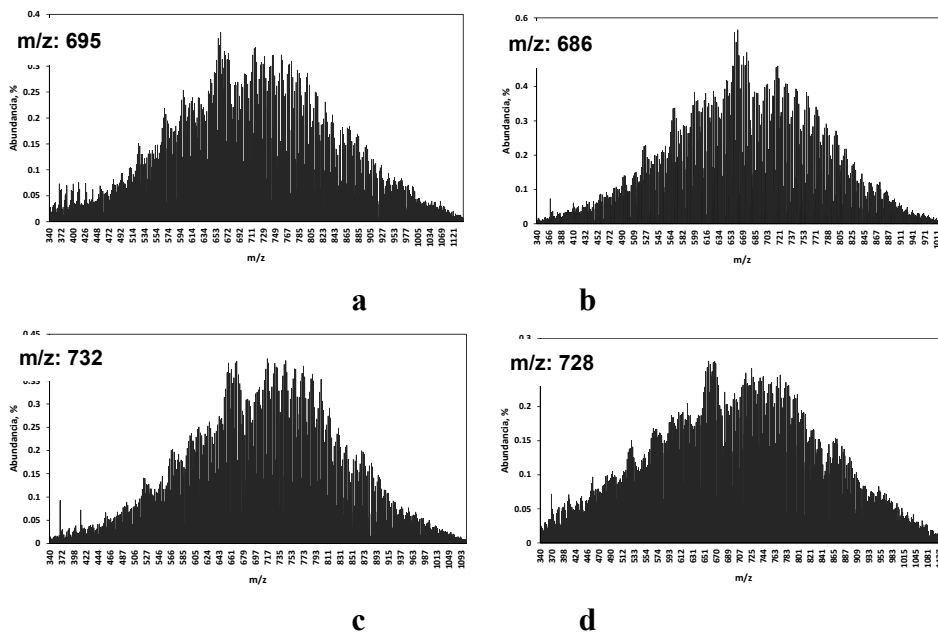


Figura 64. Espectro de masas APPI (+) FT-ICR MS de la clase HC: a- Fondo de vacío Palagua, b-FVPal FSC F2, c- FVPal FSC F3 y d- FVPal FSC F5.

Adicionalmente, se observa que las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío muestran estrechas diferencias en el intervalo de pesos moleculares m/z , pero la abundancia de sus constituyentes varía significativamente. Asimismo, los espectros de masas APPI (+) FT-ICR MS para las clases S1, N1 y O1 en las fracciones extraíbles presentaron un rango de masa molecular similar a partir del mismo fondo de vacío. En términos generales, los resultados permiten esclarecer que las fracciones extraíbles están constituidas por especies similares con un amplio intervalo de DBEs, pero la diferencia entre sus propiedades físicas se debe a la variación de la abundancia composicional de las especies constituyentes, los cuales a su vez son función del grado de solubilidad del proceso de extracción y punto de ebullición equivalente atmosférico.

Para comprender la calidad de los fondos de vacío y sus fracciones por grupo de anillos aromáticos, en este trabajo se han seleccionado tres grupos de DBEs comprendidos de 4 a 10 ($\text{DBE} \leq 10$), 11 a 21 ($10 < \text{DBE} < 22$) y más de 22 ($\text{DBE} \geq 22$), los cuales corresponden a estructuras de 0 a 3 anillos, 4 a 6 anillos y más de 7 anillos aromáticos. A partir de esta información suministrada en la caracterización con APPI (+) FT ICR MS, los resultados fueron normalizados con los rendimientos obtenidos para las fracciones extraíbles, a partir de los dos fondos de vacío como se ilustra en las figuras 5.8 y 5.9. La distribución de los resultados muestra que las fracciones FSC F2 y F3 extraíbles a partir de fondo de vacío Rubiales presentan un mayor contenido de especies hasta seis (6) anillos aromáticos ($\text{DBE} < 22$), en comparación a la fracción residual FSC F5.

Para el caso de las especies $\text{DBE} \leq 10$ y $10 < \text{DBE} < 22$ en las fracciones FSC F2 y FSC F3 están centradas al número de carbono alrededor de 50 y 48, respectivamente. En relación a las especies $\text{DBE} \geq 22$ (aromáticos mayor a 7 anillos), estas se centran en el intervalo de número de carbono alrededor de 45, y se concentran en mayor proporción en la fracción residual FSC F5. Teniendo en cuenta el número de carbono promedio, los resultados revelan que las especies hasta

3 anillos aromáticos con $DBE \leq 10$, presentan mayor longitud de cadenas alquílicas en comparación con las demás fracciones extraíbles del mismo fondo de vacío.

En relación al fondo de vacío Palagua, se puede observar que las especies $DBE \leq 10$ (menos de 3 anillos aromáticos), en las fracciones extraíbles tienen poca variabilidad y su abundancia se da en el orden creciente en las fracciones extraíbles FSC F4, FSC F5, FSC F1, FSC F3 y FSC F2. Por otra parte, los $DBE \leq 10$ y $10 < DBE < 22$ se centran alrededor del número de carbono a 50 y 48. Además, estas especies se concentran en las fracciones en el orden creciente de la presión de extracción (FSC F1 a FSC F5).

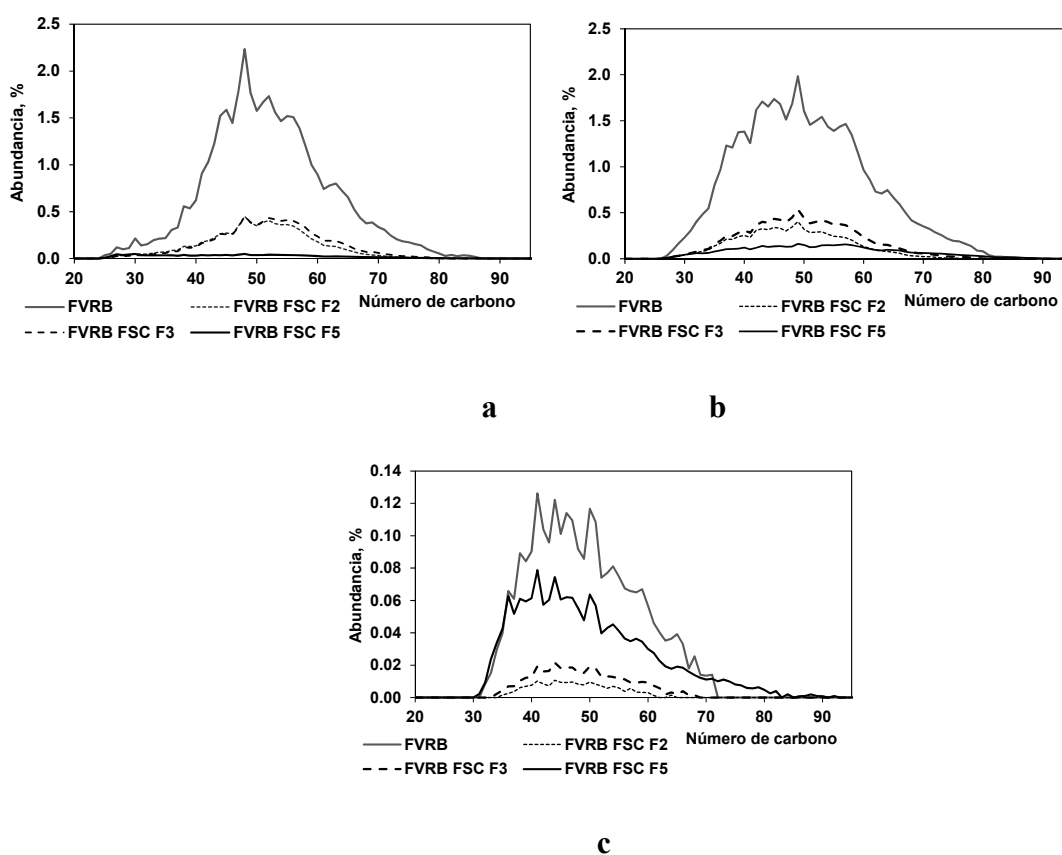


Figura 65. Abundancia promedio de DBE por número de carbono para la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones: a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$ y c- $DBE \geq 22$.

De la misma manera, los resultados muestran que los $DBE \geq 22$ se centran alrededor del número de carbono 45, lo cual indica que las especies HC del fondo de vacío Palagua presentan menor longitud de cadenas alquílicas a medida que se hacen más pesadas y complejas. En cuanto a la fracción residual del fondo de vacío Palagua, se observa una mayor contribución de especies aromáticas de más de 6 anillos aromáticos, con respecto al fondo de vacío inicial. En la figura 5.10 se muestra la abundancia de las distribuciones por grupos de DBEs para las clases de mayor abundancia en los fondos de vacío y sus respectivas fracciones extraíbles.

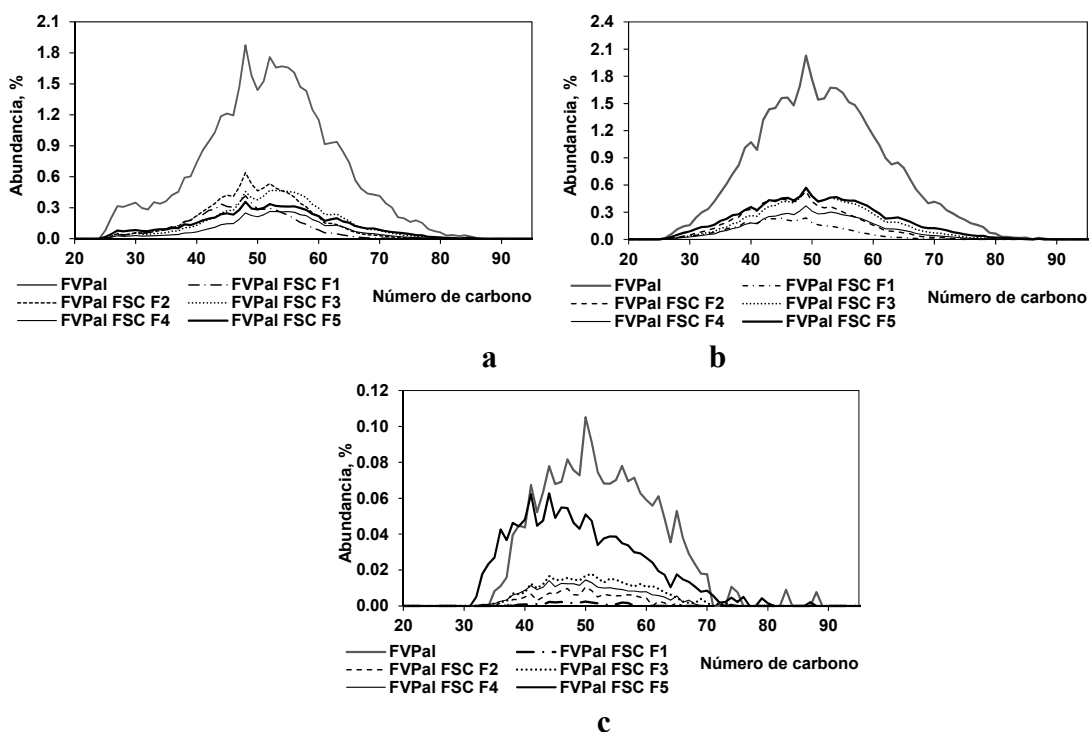


Figura 66. Abundancia promedio de DBE por número de carbono para la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones: a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$ y c- $DBE \geq 22$.

Los datos de distribución de los DBE para cada clase de compuestos HC, S1, N1 y O1 muestran un incremento en el contenido de especies aromáticas con más de 7 anillos, en las fracciones extraíbles a partir del mismo fondo de vacío con el aumento progresivo de la presión de extracción.

Por otra parte, se puede observar que la abundancia de los $10 < DBE < 22$ es mayor a las especies $BBE > 22$ y no presenta diferencias significativas en las fracciones extraíbles con el incremento de la presión. Lo anterior indica que las clases HC, S1, N1 y O1 se encuentran en mayor proporción en especies aromáticas constituidas entre 4 a 6 anillos. Asimismo, los resultados muestran una tendencia de disminución de $DBE \leq 10$ para todas las clases sobre las fracciones obtenidas en el orden creciente de extracción. Además, los resultados muestran que la clase N1 se encuentra con menor abundancia en especies formadas por 0 a 3 anillos aromáticos. De igual manera, el contenido de estas especies es menor en las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales y su contenido es despreciable en su fracción residual.

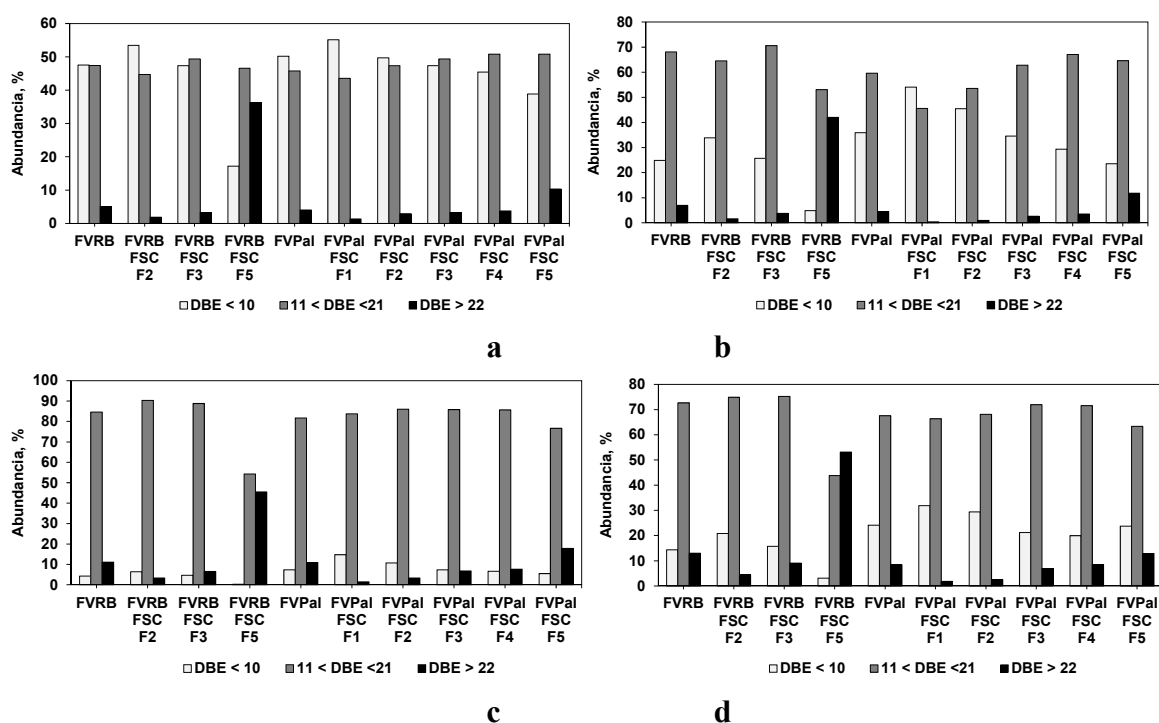


Figura 67. Distribución de DBE por clase de compuestos por APPI (+) FT-ICR MS para fondos de vacío y sus fracciones respectivas: a- HC, b-S1, c-N1 y d-O1

Con el propósito de dilucidar el grado de aromaticidad de las fracciones extraíbles a partir de los fondos de vacío, fue usado el concepto de límite planar, el cual se refiere a la pendiente de la tendencia lineal que resulta al graficar los DBEs máximos en el punto de partida de las series homologas con los correspondientes números de carbono asignados para cada clase. En términos generales, los valores del límite planar cerca de 0.25 está asociada a estructuras cíclicas saturadas, mientras los valores alrededor de 0.75 y 0.9 corresponden a estructuras aromáticas catacondensadas y pericondesandas, respectivamente (Cho et al. 2011, Thieres et al. 2014, Cho et al. 2012, Chang et al. 2011).

En la tabla 5.1 se reportan las pendientes calculadas para las clases más abundantes detectadas por APPI (+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas. Los valores del límite planar para la clase HC se determinaron a partir de las gráficas de Kendrick de las figuras 5.4 y 5.5. Por otra parte, los valores para las clases restantes se determinaron con los datos de las figuras del anexo C3.

Tabla 21.

Pendientes de límite planar para las clases de compuestos en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en condiciones supercríticas.

Muestra	HC			S1			N1			O1		
	m	b	R ²	m	b	R ²	m	b	R ²	m	b	R ²
FVRB	0.661	1.287	0.996	0.786	-2.119	0.997	0.714	-1.143	0.940	0.716	-1.108	0.999
FVRB FSC F2	0.672	-0.048	0.941	0.756	-2.465	0.983	0.727	-2.909	0.927	0.696	-2.087	0.994
FVRB FSC F3	0.700	-0.400	0.942	0.807	-3.615	0.920	0.747	-3.107	0.980	0.750	-2.417	0.910
FVRB FSC F5	0.829	-2.829	0.989	0.835	-2.604	0.989	0.801	-2.205	0.984	0.879	-4.016	0.921
FVPal	0.691	-1.118	0.995	0.662	-0.797	0.954	0.696	-1.609	0.994	0.678	-2.893	0.902
FVPal FSC F1	0.598	-1.320	0.991	0.550	1.850	0.896	0.692	-2.729	0.984	0.643	-0.429	0.964
FVPal FSC F2	0.615	0.731	0.978	0.586	2.885	0.994	0.722	-2.667	0.939	0.707	-3.012	0.941
FVPal FSC F3	0.637	1.027	0.992	0.615	1.195	0.994	0.743	-2.600	0.966	0.734	-3.000	0.964
FVPal FSC F4	0.696	-0.739	0.994	0.630	1.130	0.988	0.754	-3.600	0.941	0.763	-2.203	0.981
FVPal FSC F5	0.763	-1.158	0.994	0.696	1.522	0.974	0.785	-2.634	0.910	0.813	-3.313	0.918

Los resultados del límite planar para una misma clase, muestran un incremento en las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío con el incremento de la presión de extracción. Lo anterior permite corroborar que a medida que las fracciones se hacen más pesadas adquieren mayor grado de condensación en todas las clases. En este sentido, se observa que el grado de condensación en las clases de las fracciones extraíbles del fondo de vacío de Palagua disminuye en el orden N1>O1>HC>S1, mientras que en las fracciones del fondo de vacío Rubiales la tendencia del grado de condensación en las clases disminuye en el orden S1>N1>O1>HC.

En relación a la fracción residual del fondo de vacío Palagua y Rubiales, el grado de condensación de las clases muestra un orden decreciente de O1>N1>HC>S1 y O1>S1>HC>N1, respectivamente. En términos generales, los resultados muestran que las clases de compuestos en las fracciones obtenidas a partir de los dos fondos de vacío presentan diferencias en sus estructuras condensadas. Por tanto se puede sugerir que la naturaleza química de las fracciones extraíbles y residuales depende del origen del fondo de vacío de partida. Para generalizar los resultados, en la tabla 5.2 se reporta el resumen de los valores promedio reportados de DBE, peso molecular, relación H/C y número de carbono promedio, para las muestras de acuerdo a cada clase de compuestos CH, S1, N1 y O1.

Tabla 22.

Parámetros estructurales promedio para fondos de vacío y sus fracciones mediante APPI (+) FT-ICR MS.

Muestra	HC				S1					N1				O1					
	m/z	DBE	# C	H/C	m/z	DBE	# C	H/C	S/C	m/z	DBE	# C	H/C	N/C	m/z	DBE	# C	H/C	O/C
FVRB	725	14.1	53.2	1.60	696	15.6	49.2	1.46	0.023	664	17.4	48.5	1.36	0.023	677	17.5	49.3	1.39	0.022
FSCF2	697	12.7	51.0	1.62	669	13.9	47.1	1.51	0.023	631	16.1	46.0	1.39	0.024	662	15.6	47.9	1.45	0.023
FSCF3	718	13.6	52.6	1.61	687	14.9	48.5	1.47	0.023	652	16.6	47.5	1.38	0.023	674	16.6	49.0	1.41	0.022
FSCF5	733	21.0	54.7	1.38	701	21.5	50.5	1.23	0.023	703	22.1	51.9	1.22	0.022	684	22.9	50.6	1.18	0.023
FVPal	695	14.0	54.2	1.62	732	15.1	51.7	1.54	0.022	702	17.9	51.3	1.41	0.022	730	17.8	53.0	1.49	0.022

Muestra	HC				S1					N1				O1					
	m/z	DBE	# C	H/C	m/z	DBE	# C	H/C	S/C	m/z	DBE	# C	H/C	N/C	m/z	DBE	# C	H/C	O/C
FSCF1	656	11.5	48.0	1.64	646	12.1	45.2	1.58	0.024	613	14.9	44.6	1.43	0.025	643	14.9	46.4	1.49	0.024
FSCF2	686	12.5	50.2	1.63	675	13.0	47.4	1.57	0.023	637	15.8	46.4	1.42	0.024	675	15.3	48.8	1.50	0.022
FSCF3	732	13.5	53.6	1.62	717	14.1	50.5	1.54	0.022	678	16.6	49.4	1.41	0.023	703	16.1	50.9	1.47	0.022
FSCF4	725	14.0	53.2	1.60	705	14.7	49.8	1.51	0.022	665	16.9	48.5	1.39	0.023	689	16.9	50.0	1.44	0.022
FSCF5	728	16.1	53.6	1.56	718	16.8	51.0	1.46	0.023	688	18.8	50.4	1.36	0.023	702	17.4	51.0	1.45	0.023

En forma general, los valores promedio reportados en la tabla anterior fueron calculados con base en la abundancia relativa (I_i), para cada parámetro de acuerdo con la siguiente expresión generalizada:

$$\text{Parametro}_{\text{promedio}} = \frac{\sum_i I_i \cdot \text{Parametro}_i}{\sum_i I_i} \quad 5.2$$

Dende el parámetro i , corresponde a los valores de DBE, peso molecular, relación H/C y número de carbono promedio. Los resultados muestran que la distribución de la abundancia promedio de los DBE incrementa para todas las clases en las fracciones obtenidas a partir de un mismo fondo de vacío con el aumento de la presión. Además, en las fracciones extraíbles se observa que el rango de DBE de las clases CH, S1, N1 y O1 oscila en el rango de 11.5 a 14, 12.1 a 14.9, 14.9 a 16.9 y 14.9 a 16.9, respectivamente. Lo anterior indica que las especies de las clases N1 y O1 están presentes en especies de mayor grado de aromaticidad. Por otra parte, la relación del peso molecular con el número de carbono promedio muestra que las clases N1 y O1 tienen menor longitud de cadenas alquílicas en comparación a las clases CH y S1.

En la figura 5.11 se compara la información química y diferencia porcentual de las clases de compuestos para el fondo de vacío Palagua con la información química reconstruida, a partir de los resultados de caracterización por APPI (+) FT-ICR MS, y el rendimiento de extracción de las fracciones obtenidas con n-hexano en condiciones supercríticas. La diferencia porcentual se determinó con la siguiente expresión:

$$\text{Diferencia, \%} = \frac{(\text{Clase}_{\text{Experimental}} - \text{Clase}_{\text{Reconstruida}}) * 100}{\text{Clase}_{\text{Experimental}}} \quad 5.3$$

Los resultados muestran que la abundancia de las clases HC, S1, S2, N1S1 es mayor para el fondo de vacío Palagua sin fraccionar. Entre tanto, la abundancia de las clases O1, O2, N1O1, O1S1, O2S1, N1O1S1 y N1O2 a partir de la información reconstruida de las fracciones extraíbles del fondo de vacío, son mayores con respecto al fondo de vacío sin fraccionar. Lo anterior puede estar relacionado a dos factores, el primero se debe al efecto de la variación del poder de solubilidad del solvente en el proceso de extracción en condiciones supercríticas con el aumento de la presión, lo cual hace que las interacciones moleculares entre los componentes cambien significativamente de una fracción a otra. De esta manera, el alto contenido de saturados y la variación composicional de especies aromáticas en las fracciones extraíbles afecta sus interacciones y su comportamiento frente a la ionización.

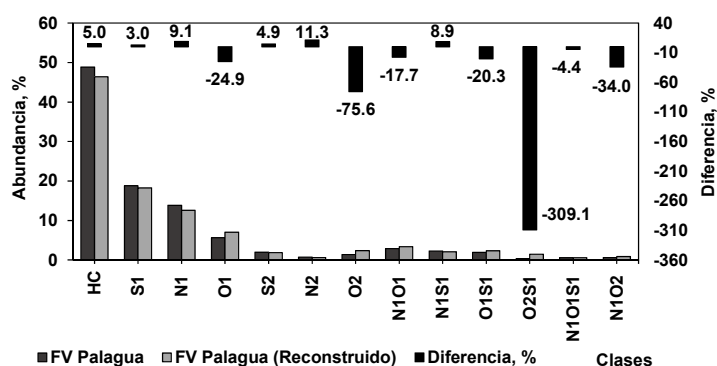


Figura 68. Comparación de las clases para el fondo de vacío Palagua sin fraccionar y las clases reconstruidas con sus fracciones extraíbles por APPI FT-ICR MS

En segundo instancia, el incremento en la abundancia de las clases a partir de la reconstrucción de las fracciones extraíbles, se puede atribuir a efectos de la supresión en la ionización. Esto se debe a que los compuestos que son fácilmente ionizados y se encuentran en mayor proporción en

el fondo de vacío, pueden suprimir los compuestos con una abundancia relativamente baja como es el caso de las clases constituidas por dos o más heteroátomos (Teravainen et al. 2006).

Es importante reiterar que las clases reportadas para las muestras por clases HC, S1, N1 y O1; es el resultado de la ionización de las especies de los aromáticos, resinas y asfaltenos; teniendo en cuenta que es poco probable que los hidrocarburos alicíclicos saturados sean detectados por la técnica APPI FT-ICR MS. Como se indica en la tabla 3.1, la suma de aromáticos, resinas y asfaltenos es significativamente menor en las fracciones extraíbles en el intervalo de presión de 650 a 950 psi, en comparación a las fracciones extraíbles a 1100 psi (FSC F4) y la fracción residual (FSC F5). Asimismo, los resultados ilustrados en la figura 5.10 muestran baja intensidad relativa para los compuestos con $DBE \leq 10$. En cuanto a las fracciones extraíbles en el rango de presión de 650 a 1100 psi (FSC F1 a F4) y las fracciones residuales, se determinó que la abundancia para este intervalo de DBE fue cercano al 2 y 1 %, respectivamente.

Si se compararan los resultados del contenido de saturados obtenidos por análisis SARA para los dos fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, se puede apreciar que los compuestos no aromáticos no fueron ionizados fácilmente por APPI FT ICR MS. Frente a estos resultados, se puede indicar que mediante el análisis APPI (+) FT ICR MS se está reportando menor información con respecto a la cantidad inicial de las fracciones extraíbles. Lo anterior se atribuye a que los compuestos saturados (alcanos o parafinas) tienen generalmente mayores energías de ionización en comparación a la energía fotónica usada en APPI (10 eV). Además, la inducción de la energía fotonica para la ionización de este tipo de muestras depende de la temperatura del nebulizador y la temperatura del capilar del equipo (Chao et al. 2011, 2012, Quian et al. 2012). Considerando lo anterior, con el propósito de identificar la fracción de saturados en las muestras de estudio, en la

siguiente sección se reportan los resultados de caracterización usando la técnica de cromatografía de gases - espectrometría de masas GC/MS con el método de Robinson.

4.3.3 Evaluación cuantitativa de compuestos saturados en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles En esta sección se utilizó la técnica GC/MS con el método de Robinson, para determinar la distribución de los tipos de compuestos no aromáticos presentes en los fondos de vacío en estudio y sus respectivas fracciones. De este modo, para el cálculo de la cantidad de saturados analizados por GC/MS a 650 °C (temperatura atmosférica equivalente), fue necesario ajustar los rendimientos de fracción destilada a partir de información adquirida por las curvas de destilación según la norma ASTM D7169. Para este propósito, se seleccionó un set de 25 fondos de vacío y sus fracciones SAR (saturados, aromáticos y resinas), los cuales fueron evaluados con la norma ASTM D7169. En la tabla 5.3 se reporta el valor máximo, mínimo y promedio de temperatura para cada porcentaje recuperado o destilado para los fondos de vacío y sus fracciones SAR.

Los resultados muestran que los hidrocarburos saturados presentan un rango de fracción destilada entre 77.3 y 99 a 650 °C. Asimismo, bajo las mismas condiciones de la norma ASTM D7169, la fracción destilada de aromáticos y resinas fue del orden de 61.3 a 78.2 y de 3.6 a 5 % en peso, respectivamente. Lo anterior permite esclarecer que la fracción de saturados presenta mayor porcentaje de destilación, lo cual indica que un alto porcentaje de estas fracciones pueden ser cuantificadas con las condiciones establecidas en el análisis por GC/MS, teniendo en cuenta que esta técnica permite elucidar el rendimiento recuperado en mezclas de hidrocarburos hasta un número de carbono C₆₀, aproximadamente.

Tabla 23.

Caracterización de fondos de vacío y sus fracciones SAR.

Fondo de vacío						
Valor	Densidad	CCR	Saturados, % peso	Aromáticos, % peso	Resinas, % peso	Asfaltenos, % peso
Mínimo	0.9875	15.1	4.5	38.0	14.7	4.8
Máximo	1.0632	29.2	22.4	59.6	36.6	24.5
Promedio	1.0158	19.6	14.3	46.9	27.7	11.0
Valor	5	20	30	50	60	% Recuperado a 720 °C (ASTM D7169)
Mínimo	447.1	522.3	554.8	618.6	654.3	56.9
Máximo	523.9	585.5	621.1	700.8	718.4	79.7
Promedio	477.9	549.8	584.5	657.9	686.7	68.1
Saturados						
Mínimo	390.8	475.0	498.4	533.4	551.5	89.1
Máximo	501.0	550.9	569.6	600.8	617.1	100.0
Promedio	435.8	497.9	520.9	559.0	578.2	95.2
Aromáticos						
Mínimo	417.9	499.8	525.9	573.6	597.8	80.1
Máximo	508.1	562.5	584.8	625.4	646.9	94.3
Promedio	457.6	524.1	550.6	597.8	622.9	88.1
Resinas						
Mínimo	505.2	611.8	653.9	707.4		39.0
Máximo	561.7	652.4	694.5	718.1		56.8
Promedio	535.3	631.1	673.4	713.0		48.1

Los resultados son comparables con los resultados reportados por Briker et al. 1999, en donde lograron clasificar los compuestos saturados de los destilados medios de crudos por tipo de hidrocarburos, usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC/MS con el método de Robinson. Además, en estos estudios se obtuvieron valores cercanos de la cantidad destilada de saturados en comparación con los resultados reportados por la técnica ASTM D2786.

Por tanto, para determinar los valores de la fracción de saturados y aromáticos totales (aromáticos y resinas) reportados por GC/MS, se desarrolló una correlación predictiva de la cantidad destilada de saturados a 650 °C ($Sat_{Des(650)}$), con base en el contenido de carbón conradson, análisis SAR (saturados, aromáticos y resinas) y el contenido destilado a 650 °C de los fondos de vacío ($FV_{Des(650)}$) según la norma ASTM D7169, como se ilustra a continuación:

$$Sat_{Des(650)} = 335.12 - 3.01CCR - 2.18Sat - 2.45Arom - 2.02Res + 0.26FV_{Des650} \quad (R^2=0.94)$$

5.4

En la tabla 5.4 se presentan los resultados del contenido de saturados y aromáticos totales obtenidos por el análisis SARA para los fondos de vacío Rubiales y Palagua, con sus fracciones extraíbles. Además, en la misma tabla se muestra la distribución composicional de las especies reportadas por el método de Robinson, las cuales fueron normalizadas previamente con el rendimiento de la cantidad destilada de la fracción de saturados con base en los resultados estimados con la ecuación 5.4.

Con los resultados reportados se puede observar que los saturados de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles están representados principalmente por compuestos tipo tricicloparafinas + (3 anillos fusionados). Por otra parte, se observa una disminución del contenido destilable a 650 °C en las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío a medida que incrementa la presión de extracción. Asimismo, se observa los compuestos saturados en cada fracción consecutiva de un mismo fondo de vacío, adquieren diferencias profundas en su composición, lo cual está asociado a mayores puntos de ebullición. Aunque no se obtuvieron rendimientos de cantidad destilada cerca del 100 % para las fracciones más pesadas, es importante destacar que la técnica GC/MS es complementaria para estimar la tendencia de los compuestos saturados en fracciones pesadas del petróleo para un amplio rango de fracción destilada.

Tabla 24.

Comparación de los resultados de tipo de hidrocarburos para fondos de vacío y sus fracciones extraíbles mediante GC-MS

Propiedades	FVRB			FVRB			FVPal				
	FVRB	FSC F2	FSC F3	FSC F5	FVPal	FSC F1	FSC F2	FSC F3	FSC F4	FSC F5	
Rendimiento, % peso		17.7	22.3	44.0		12.6	22.4	23.7	14.5	26.8	
Saturados (SARA), % peso	12.85	33.59	22.3	8.51	11.63	35.4	23.11	14.15	8.9	8.7	
Aromáticos + Resinas (SARA), % peso	60.79	65.69	77.55	40.94	83.46	63.88	76.27	85.61	90.54	41.8	
Saturados, Sat_{Rec650}	72.01	99.00	78.33	46.91	72.33	99.00	99.00	82.00	70.94	56.98	
Aromáticos + Resinas, a 650 °C	13.31	52.69	22.95	5.91	9.83	91.13	28.00	12.23	5.08	4.65	
Saturados, % peso	9.3	33.3	17.5	4.0	8.4	35.0	22.9	11.6	6.3	5.0	
Parafinas	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Monocicloparafinas	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.9	
Dicicloparafinas	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	
Tricicloparafinas +	9.3	33.3	17.2	3.6	8.4	30.3	22.9	11.6	6.3	4.1	
Aromáticos totales, % peso	8.1	34.6	17.8	2.4	8.2	58.2	21.4	10.5	4.6	1.9	
Monoaromáticos	1.30	5.20	2.95	0.39	1.44	10.91	5.01	2.32	1.01	0.45	
Alquilbencenos	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	1.09	0.15	0.00	0.00	0.00	
Naftenobencenos	0.56	2.33	1.38	0.22	0.63	4.18	2.15	1.02	0.46	0.22	
Dinaftenobencenos	0.74	2.84	1.57	0.17	0.81	5.64	2.71	1.30	0.55	0.23	
Diaromáticos	1.01	9.72	2.57	0.42	1.61	9.41	3.16	1.36	0.72	0.39	
Naftalenos	0.30	0.77	0.67	0.22	0.24	1.52	0.78	0.38	0.21	0.20	
Acenaftenos, Dibenzofuranos	0.33	2.54	0.88	0.11	0.48	3.48	1.23	0.44	0.25	0.09	
Fluorenos	0.38	6.41	1.02	0.09	0.89	4.40	1.15	0.53	0.26	0.11	
Triaromáticos	0.52	2.54	1.12	0.18	0.46	6.38	1.47	0.42	0.00	0.04	
Fenantrenos	0.30	1.05	0.70	0.08	0.13	2.03	0.57	0.17	0.00	0.04	
Naftenofenantrenos	0.22	1.50	0.42	0.10	0.32	4.35	0.90	0.24	0.00	0.00	
Tetraaromáticos	0.39	1.94	0.85	0.14	0.37	3.18	0.77	0.32	0.14	0.09	
Pirenos	0.29	0.92	0.57	0.12	0.21	1.87	0.54	0.27	0.12	0.09	
Crisenos	0.11	1.02	0.27	0.02	0.15	1.31	0.24	0.05	0.01	0.00	
Pentaaromaticos	0.49	1.19	1.06	0.19	0.33	2.23	1.00	0.53	0.24	0.14	

Propiedades	FVRB			FVPal						
	FVRB	FSC F2	FSC F3	FSC F5	FVPal	FSC F1	FSC F2	FSC F3	FSC F4	FSC F5
Perilenos	0.27	0.78	0.60	0.10	0.20	1.33	0.54	0.29	0.13	0.07
Dibenantracenos	0.22	0.40	0.47	0.09	0.13	0.90	0.46	0.24	0.11	0.07
Tiofeno aromáticos	0.34	1.28	0.75	0.15	0.39	4.29	1.07	0.53	0.25	0.15
Benzotiofenos	0.00	0.15	0.00	0.00	0.02	1.76	0.04	0.00	0.00	0.00
Dibenzotiofenos	0.20	0.68	0.43	0.08	0.20	1.35	0.55	0.29	0.14	0.08
Naftobenzotiofenos	0.14	0.46	0.32	0.08	0.18	1.19	0.47	0.24	0.11	0.07
Aromáticos no identificados	4.04	12.75	8.50	0.95	3.61	21.82	8.88	4.99	2.24	0.68

Los resultados obtenidos son consistentes con los resultados reportados por Zhu et al. 2013 y Sanches et al. 2017, los cuales lograron identificar hidrocarburos alifáticos (parafinas y cicloparafinas) libres de aromáticos, a partir de la fracción de saturados provenientes hidrocarburos y fondos de vacío, usando técnicas de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas GC/MS. En los trabajos desarrollados se lograron cuantificar los hidrocarburos parafínicos con valores cercanos a los valores de la fracción de saturados reportada por el análisis SARA tradicional. Sin embargo, las diferencias entre los resultados varían de acuerdo a la naturaleza de las especies presentes en la fracción de saturados.

Por otra parte, los resultados muestran que la cantidad destilada y detectable de aromáticos totales a 650 °C por GC/MS presenta valores muy inferiores con diferencias significativas en comparación al contenido reportado por el análisis SARA, y los valores oscilan entre 52.7 a 4.5 %. Sin embargo, estos valores disminuyen a medida que las fracciones se hacen más pesadas. En términos generales, los resultados confirman que las especies complejas de las fracciones pesadas del petróleo como las resinas y asfaltenos, son muy difíciles de determinar por cromatografía de gases-espectrometría de masas, debido a su naturaleza y sus altos pesos moleculares (García et al. 2003).

De acuerdo a los resultados, se observa que la tendencia de composición de los aromáticos totales corresponde a hidrocarburos en el orden de abundancia para la clase HC y S1, y su abundancia de DBEs oscilan en el intervalo comprendido entre 4 y 15. Sin embargo, dentro de los análisis se muestra que cerca del 35 a 50 % de aromáticos totales no fueron identificados. Lo anterior puede explicarse al hecho de que la técnica GC/MS está limitada a las condiciones de operación y factores de calibración del método, en donde varias series de compuestos no fueron tenidas en cuenta como patrones para la caracterización. Por lo tanto, para caracterizar y cuantificar fracciones complejas de hidrocarburos como aromáticos, resinas y asfaltenos, es necesario recurrir a otras técnicas analíticas.

En forma general, a partir de los resultados reportados por GC/MS con el método de Robinson y las curvas de destilación de los fondos de vacío y sus fracciones SAR con la norma ASTM 7169, se deduce que es posible obtener información relevante del contenido de saturados en las fracciones más pesadas del petróleo. En este sentido, a partir de los resultados adquiridos se puede indicar que la técnica GC/MS con el método de Robinson es una herramienta complementaria del análisis APPI FT-ICR MS, para cuantificar el contenido de los tipos de hidrocarburos saturados de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles en condiciones supercríticas.

4.3.4 Caracterización Composicional de destilados generados en los procesos de conversión de fondos de vacío por Espectrometría de Masas APPI (+) FT-ICR. En las figuras 5.12 y 5.13 se muestran los resultados de la caracterización molecular mediante APPI (+) FT-ICR-MS de los fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos después de las pruebas de reactividad, en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de catalizador disperso, bajo condiciones de reacción evaluadas en el capítulo anterior. Los resultados

representados fueron normalizados con base en los rendimientos de los productos líquidos procedentes de las pruebas de reactividad. En este sentido, se puede observar una amplia variabilidad en la abundancia de las clases, debido a la existencia de profundas transformaciones.

De acuerdo con la distribución de las clases de especies reportadas se puede observar que los productos procedentes a partir de un mismo fondo de vacío en los dos procesos de conversión experimentan transformaciones químicas similares de acuerdo a la distribución y contenido de especies. Sin embargo, la diferencia en la calidad de los productos líquidos se debe a la abundancia de los mismos.

Para ampliar los estudios comparativos entre los fondos de vacío y sus productos se seleccionaron 12 clases de compuestos como HC, S1, N1, O1, S2, N2, O2, N1O1, N1S1, O1S1, O2S1 y N1O1S1. Por otra parte, los resultados muestran que los productos líquidos tienen una tendencia similar en la distribución de las clases de componentes de los fondos de vacío, excepto para las clases O2S1 y N1O1S1; las cuales solo fueron detectadas en los fondos de vacío Palagua sin procesar.

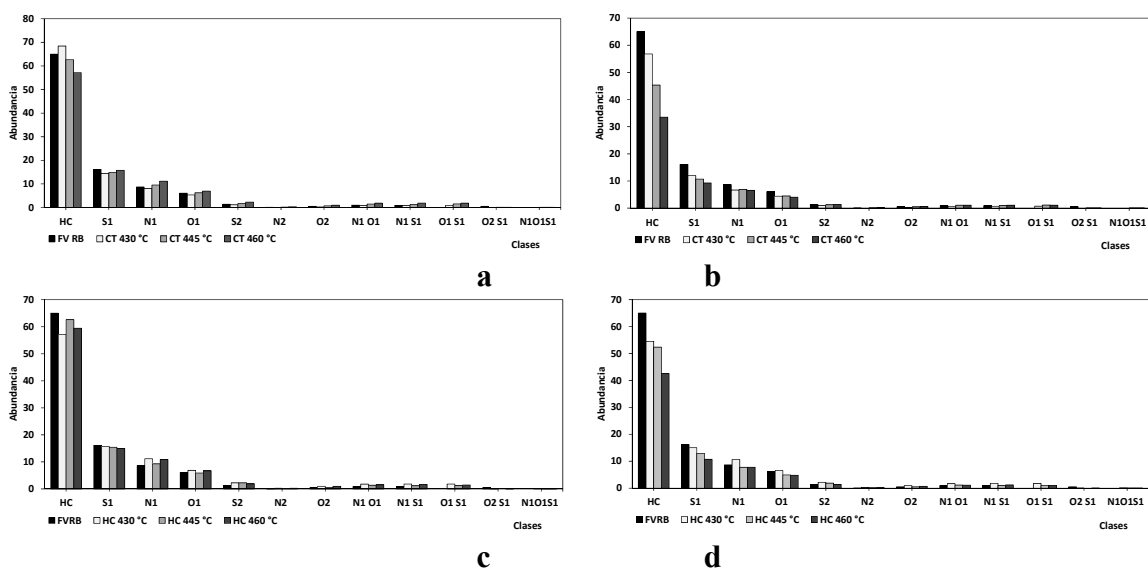


Figura 69. Distribución de clases de especies observada por APPI(+) FT-ICR-MS para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por reactividad: a- Craqueo térmico, b- Craqueo térmico (normalizado), c- Hidro craqueo térmico, d- Hidro craqueo térmico (normalizado)

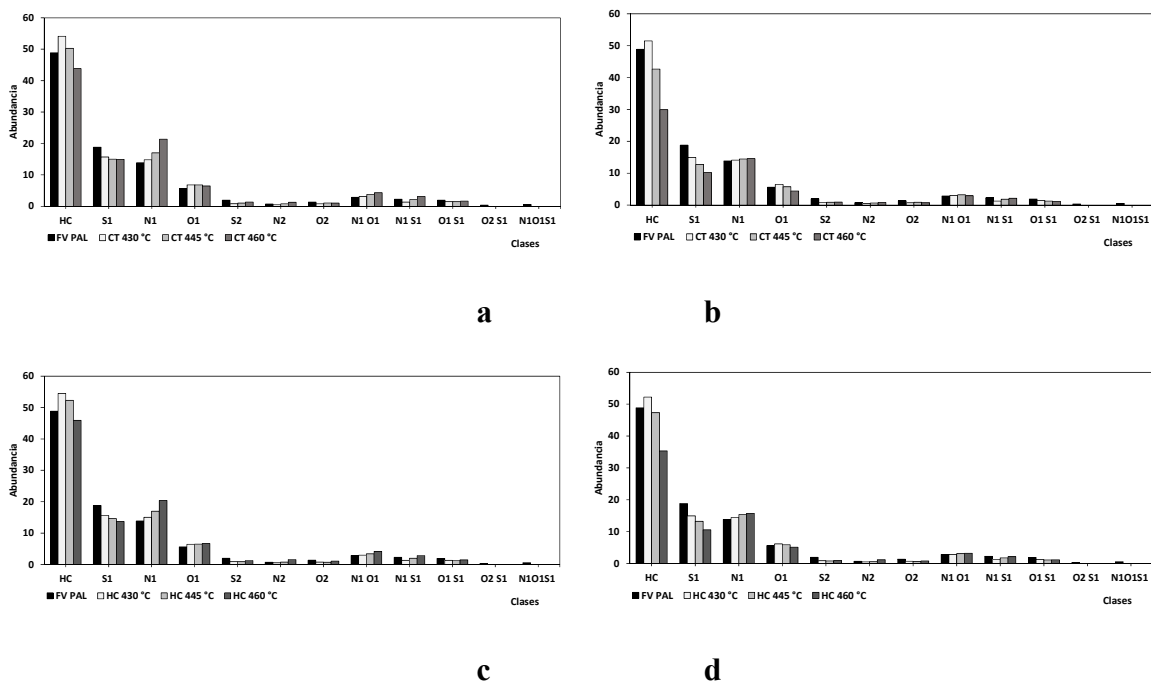


Figura 70. Distribución de clases de especies observada por APPI (+) FT-ICR-MS para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por reactividad: a- Craqueo térmico, b- Craqueo térmico (normalizado), c- Hidrocrqueo térmico, d- Hidrocrqueo térmico (normalizado).

Por otra parte, el fondo de vacío Rubiales muestra las mismas clases de componentes, excepto que no presenta abundancia de las clases O1S1 y N1O1S1. En cuanto a la composición de los productos líquidos obtenidos, se puede observar que la disminución en la abundancia de las clases que prevalecen presentan menos contenido de heteroátomos, siendo un indicativo que la pérdida de azufre, nitrógeno y oxígeno está atribuido a efectos de rechazo de carbono en forma de insolubles en tolueno y formación de productos gaseosos como H₂S y CO₂, entre otros.

Por otra parte, el aumento en la abundancia relativa de las clases N1, O1 y N1O1 en los productos líquidos a partir del fondo de vacío Palagua, y el aumento de la abundancia relativa de las clases S1, N1 y O1 en los productos líquidos del fondo de vacío Rubiales, es un indicativo de que las clases con múltiples heteroátomos experimentan reacciones de eliminación y tienden a

formar hidrocarburos más simples. Los resultados obtenidos muestran consistencia con los resultados reportados por Yingrong et al. 2012, Miyabayashia et al. 2008, Oro et al. 2013, Zhang et al. 2017, en donde han logrado establecer mediante el uso de espectrometría de masas FT-ICR MS la pérdida secuencial de átomos en grupos multifuncionales, para producir especies con menor contenido de heteroátomos, a partir de la reactividad de crudos pesados, aceite desasfaltado, aceite bituminoso y gasóleo de vacío. Además, los resultados mostraron que la disminución y redistribución de heteroátomos, depende de la naturaleza de la muestra y las condiciones de severidad.

Por ejemplo, en la misma línea de investigación Purcell et al. 2010, durante la conversión profunda de asfaltenos, observaron una disminución de azufre en las clases Sx y N1Sx hacia productos más simples tipo S1, S2 y N1S2. Por otra parte, en trabajos similares Potapenko et al. 2012, lograron determinar que los compuestos que contienen azufre en condiciones de craqueo térmico e hidroconversión sufren cambios significativos, en este sentido la clase S2 y los sulfuros de alquilo reaccionan para producir especies de la clase HC, compuestos de la serie homóloga al tiofeno y H₂S. Asimismo, Jiménez et al. y Velásquez et al. 2013, mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y cromatografía de gases de alta resolución (GC-FD-TOF HR-MS), determinaron que las fracciones pesadas del petróleo muestran mayores contenidos de compuestos de la serie homóloga del tiofeno, cuando estas son sometidas a condiciones de conversión.

Con respecto a la clase de hidrocarburos HC, los resultados normalizados muestran que los productos líquidos obtenidos por craqueo térmico presentan menor abundancia con respecto a los productos líquidos obtenidos por hidrocraqueo térmico en todo el intervalo de temperatura de reacción. En este sentido, el fondo de vacío Rubiales presentó un intervalo de abundancia de la clase HC en condiciones de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico entre 58 a 33, y de 55 a 43

% en peso con el incremento de la temperatura de reacción de 430 a 460 °C. Por otra parte, bajo las mismas condiciones de reacción, el fondo de vacío Palagua mostró rendimientos de la clase HC en el intervalo de 53 a 30 y entre 55 a 36 % en peso, y estos presentan menores abundancias con respecto al fondo de vacío Rubiales en los dos procesos de reacción para todo el intervalo de temperatura.

Para observar de manera global la distribución de las clases de heteroátomos en los fondos de vacío y sus productos obtenidos en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, en las figuras 5.14 a 5.17 se presentan las distribuciones de los grupos de DBEs frente al número de carbono para la clase HC. Las tendencias de las clases S1, N1 y O1, en condiciones de reactividad se reportan en el anexo C5. Para la interpretación de los resultados, la abundancia de los grupos DBEs fueron normalizadas con el rendimiento de los productos líquidos.

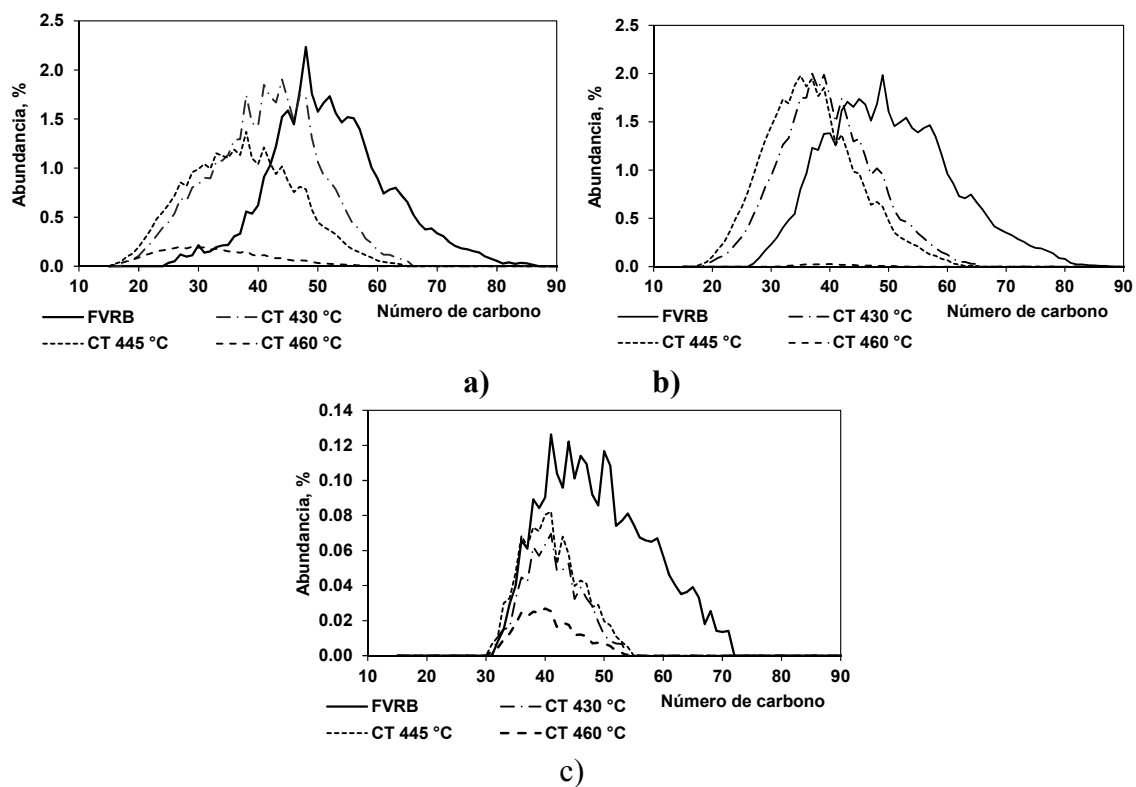
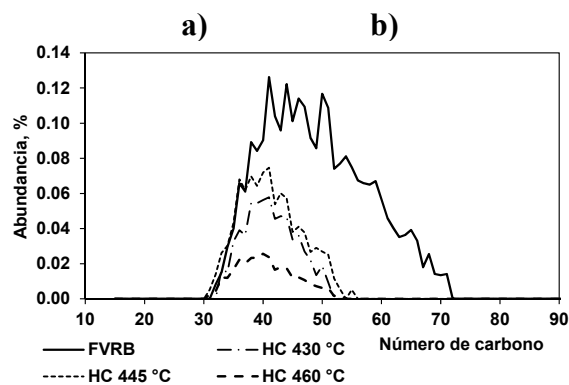
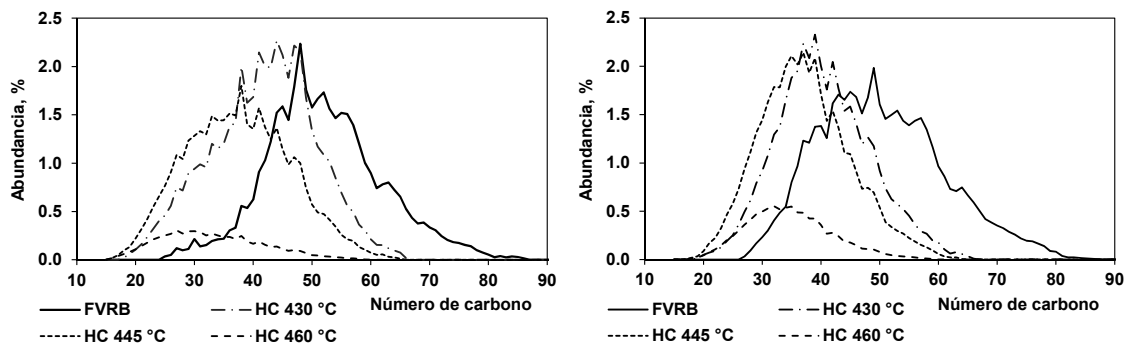


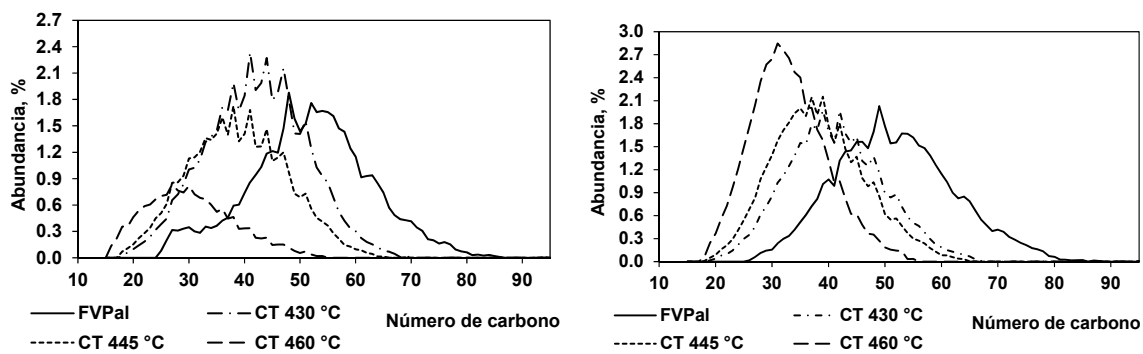
Figura 71. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$



c)

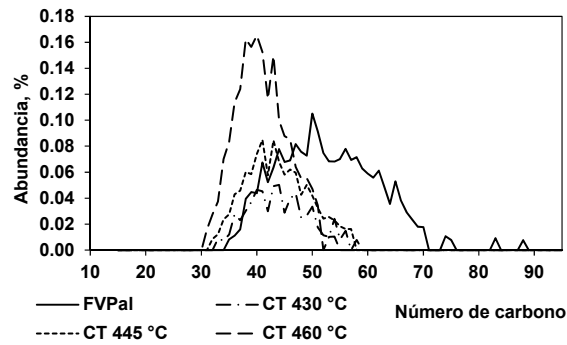
Figura 72. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq$

22



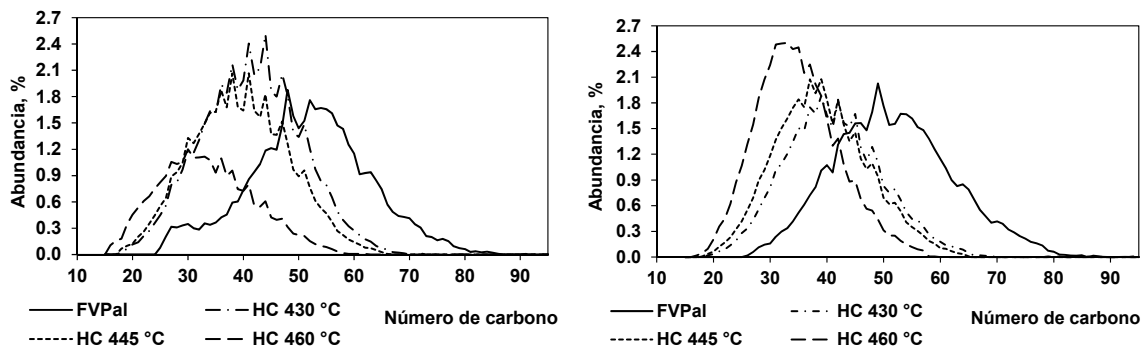
a)

b)



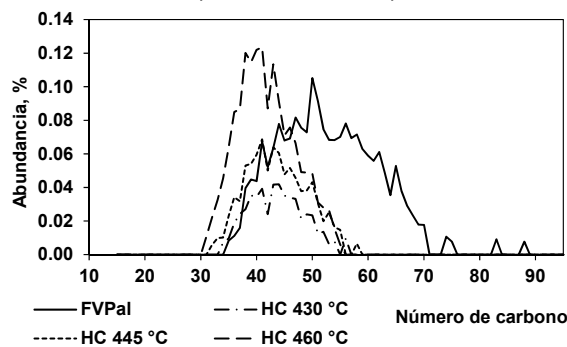
c)

Figura 73. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$



a)

b)



c)

Figura 74. Distribución de DBEs de la clase HC para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$

Por ejemplo, los fondos de vacío Rubiales y Palagua muestran que los $DBE \leq 10$, $10 < DBE < 22$ y $DBE \geq 22$ están centradas alrededor del número de carbono de 50 a 52. Sin embargo, los destilados obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales por craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico a 430, 445 y 460 °C presentan una disminución en el número de carbono alrededor de 42-30, 40-33 y 42-40, respectivamente. Entre tanto, los destilados provenientes del fondo de vacío Palagua obtenidos para las mismas condiciones de reacción presentaron una disminución hacia el número de carbonos alrededor de 44-30, 40-32, 42-40. De este modo, la mínima diferencia en la disminución del contenido de carbonos alifáticos reportados en los productos líquidos de los procesos de craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico, indican que ambos procesos están gobernados por el rompimiento térmico.

Con los resultados obtenidos se puede indicar que el número de carbonos asociados a cadenas alquílicas disminuye en las especies, a medida que aumenta el contenido de anillos aromáticos condensados y la temperatura de reacción. Por tanto, lo anterior permite esclarecer que la actividad en los procesos de reactividad se debe a la escisión de las cadenas alquílicas, lo cual indica que estas fracciones moleculares presentan mayor potencial de craqueabilidad.

Asimismo, el incremento de la clase HC se debe al rompimiento cadenas alquílicas de los building block de las macromoléculas complejas (ej. resinas y asfaltos) hacia moléculas más sencillas. Sin embargo, con el aumento de la temperatura incrementa la desagregación de los nuevos building block, seguida de una desalquilación y policondensación de las especies restantes. Por otra parte, los productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico presentan mayor abundancia relativa para $DBE \leq 10$ (0 a 3 anillos aromáticos) y $10 < DBE < 22$ (4 a 6 anillos aromáticos), en comparación con los resultados obtenidos en condiciones de craqueo térmico en todo el intervalo de temperatura de reacción.

En relación a la distribución de $\text{DBE} \geq 22$ (mayor a 7 anillos aromáticos), los destilados muestran que el contenido de estas especies es mayor en condiciones de hidrocrqueo térmico para temperaturas reactividad entre 430 y 445 °C. Sin embargo, a 460 °C la abundancia relativa de estas especies no presenta diferencias significativas cuando los fondos de vacío son sometidos a condiciones de craqueo térmico e hidrocrqueo usando las mismas condiciones de reacción. Lo anterior se puede atribuir a varios factores, en primer lugar se debe a que a altas temperaturas gobiernan las reacciones de craqueo térmico; en segundo lugar, a las especificaciones de diseño del microreactor batch asociado al contenido de hidrogeno necesario en la reacción, el cual podría ser una limitante para equilibrar los radicales libres de hidrocarburos producidos.

En el capítulo anterior se determinó que en condiciones de reactividad a 430 °C el rendimiento de insolubles en tolueno por craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico para los fondos de vacío Rubiales y Palagua fueron 14.7 – 3.3 y 0.9 – 0.7 % en peso, respectivamente. Además, los valores de rendimiento de gas para las pruebas fue inferior a 2.8 % en peso, lo cual indica que para estas condiciones se preserva un alto porcentaje del contenido de las estructuras iniciales en los productos líquidos (Wiehe et al. 1996, Velasquez et al. 2013). Por tanto, teniendo en cuenta estas condiciones y los rendimientos de los productos, se puede indicar que a 430 °C se produce una conversión significativa, de tal manera que no hay un cambio profundo en las estructuras iniciales de los fondos de vacío, especialmente para el fondo de vacío Palagua. Adicionalmente, otro resultado que podría estar sujeto a los resultados de menor reactividad de los DBEs con más de siete anillos aromáticos hacia insolubles en tolueno por parte del fondo de vacío Palagua, se debe al menor contenido de asfaltenos.

Al comparar el contenido de los asfaltenos del fondo de vacío Palagua (~4.8 % en peso) con los altos rendimientos de insolubles en tolueno formado a altas temperaturas en condiciones de

craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, se puede observar que el rendimiento de insolubles en tolueno es mayor al contenido de asfaltenos, lo cual permite evidenciar que las especies DBEs entre 4 a 6 anillos aromáticos también pueden actuar como precursores de insolubles en tolueno. De esta manera, se puede decir que el aumento de la temperatura de reactividad en los fondos de vacío produce una amplia transformación en el contenido y naturaleza química de sus componentes. Lo cual indica, que el aumento de las condiciones de severidad facilitan la obtención de especies más simples, y al mismo tiempo se produce una disminución de especies complejas por efecto del rechazo de carbono.

Con respecto a los compuestos que contienen azufre, en las figuras 5.18 a 5.21 se observa que los compuestos S1 presentan disminución en su abundancia y en el contenido de carbono, con el incremento de la temperatura en los dos procesos de reactividad. Asimismo, al comparar los resultados de las clases HC y S1 se observa que a 430 °C se produce la mayor reducción del número de carbonos, debido principalmente a las reacciones de desalquilación o disminución del contenido de cadenas alquílicas.

Por otra parte, en cuanto a la abundancia de $DBE \leq 10$, $10 < DBE \leq 22$ y $DBE > 22$, se observa una mayor disminución en su abundancia en los productos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales en comparación a los productos del fondo de vacío Palagua. Además, el incremento de la temperatura de reacción disminuye significativamente la abundancia relativa de los $DBE \leq 10$ y $DBE \geq 22$ en los productos líquidos de los dos fondos de vacío iniciales. Sin embargo, las especies con $10 < DBE \leq 22$ de los productos líquidos de los dos fondos de vacío muestran mayor abundancia con respecto al fondo de vacío inicial, pero su abundancia disminuye de 430 a 460 °C.

Por una parte se puede indicar que el incremento de los $10 < DBE \leq 22$ (4 a 6 anillos aromáticos) es producto de las reacciones de condensación y eliminación de especies provenientes de $DBE \leq$

10 y $DBE \geq 22$, respectivamente. Asimismo, los resultados revelan que los fondos de vacío sometidos a condiciones de hidrocraqueo catalítico en el intervalo de 430 y 445 °C presentan mayores rendimientos de $DBE \leq 10$ y $10 < DBE \leq 22$ de las clases HC y S1 en comparación con los rendimientos obtenidos por craqueo térmico. Sin embargo, el contenido de $DBE \geq 22$ no presenta diferencias significativas en condiciones de conversión a 460 °C con y sin catalizador.

A manera de ejemplo, en la figura 5.22 se muestra el espectro de masas de la clase HC de los productos líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales mediante los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico. En primer lugar, la reducción del intervalo m/z hacia menores valores con el aumento de la temperatura permiten evidenciar que existen profundas transformaciones con respecto al fondo de vacío inicial. Además, a medida que incrementa la temperatura, los valores promedios de m/z se desplazan y se centran a valores inferiores. La semejanza en el intervalo m/z entre los líquidos obtenidos por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico a las mismas condiciones sugiere que en ambos procesos se producen similares asignaciones moleculares pero la abundancia relativa de los mismos es diferente.

De esta manera, un aumento en la abundancia relativa de las especies de menor masa m/z en los productos líquidos, permite corroborar que las especies más complejas de la clase HC experimentan reacciones de eliminación, dando lugar a la formación de especies más sencillas. Asimismo, los espectros de masas para las otras clases de heteroátomos muestran tendencias similares, lo cual indica que todas las clases de heteroátomos tienden a formar especies más simples. En el anexo C se reportan los espectros de masas para las clases N1 y O1 de los líquidos obtenidos a partir de los fondos de vacío Rubiales y Palagua.

En relación a la distribución por grupos de DBE y peso molecular, los resultados muestran que los fondos de vacío y sus productos líquidos a pesar de tener diferencias entre sus propiedades, su

composición está constituida por componentes similares pero en proporciones diferentes, de tal manera que la abundancia de estos constituyentes en los destilados también depende de las condiciones de conversión con y sin catalizador.

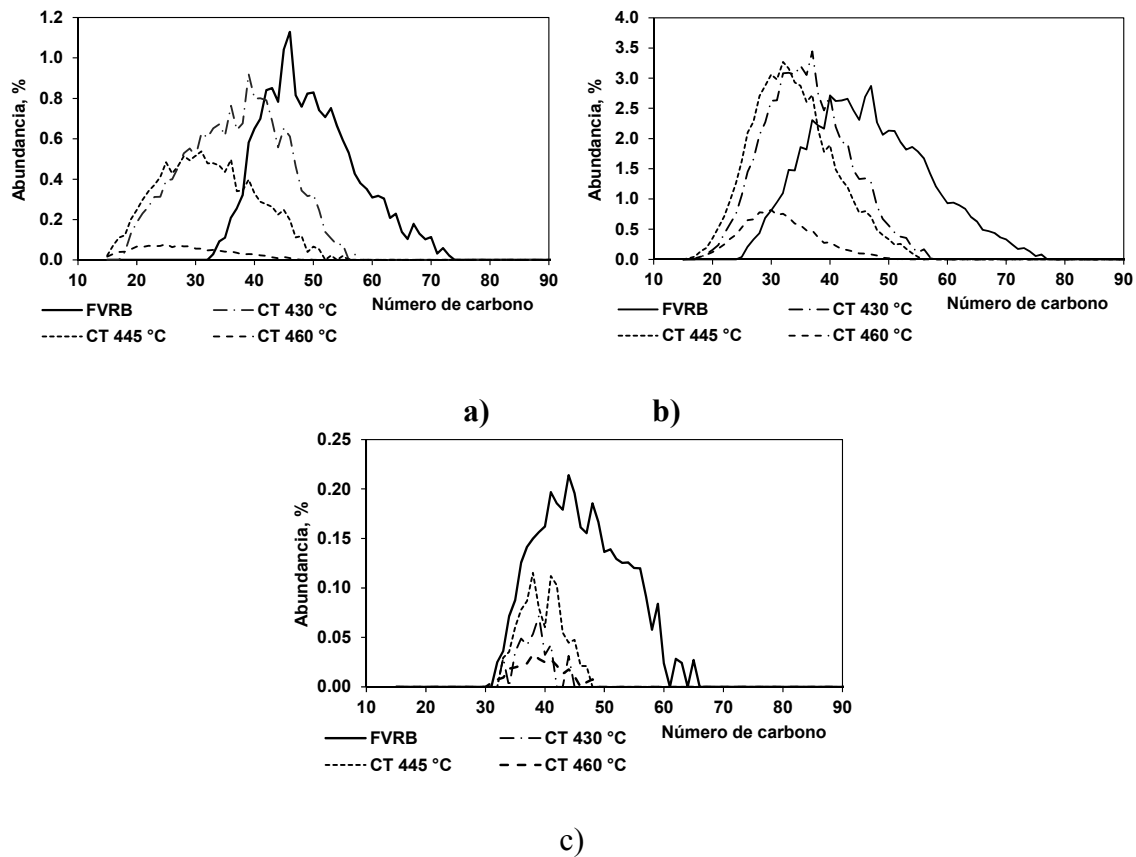


Figura 75. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$

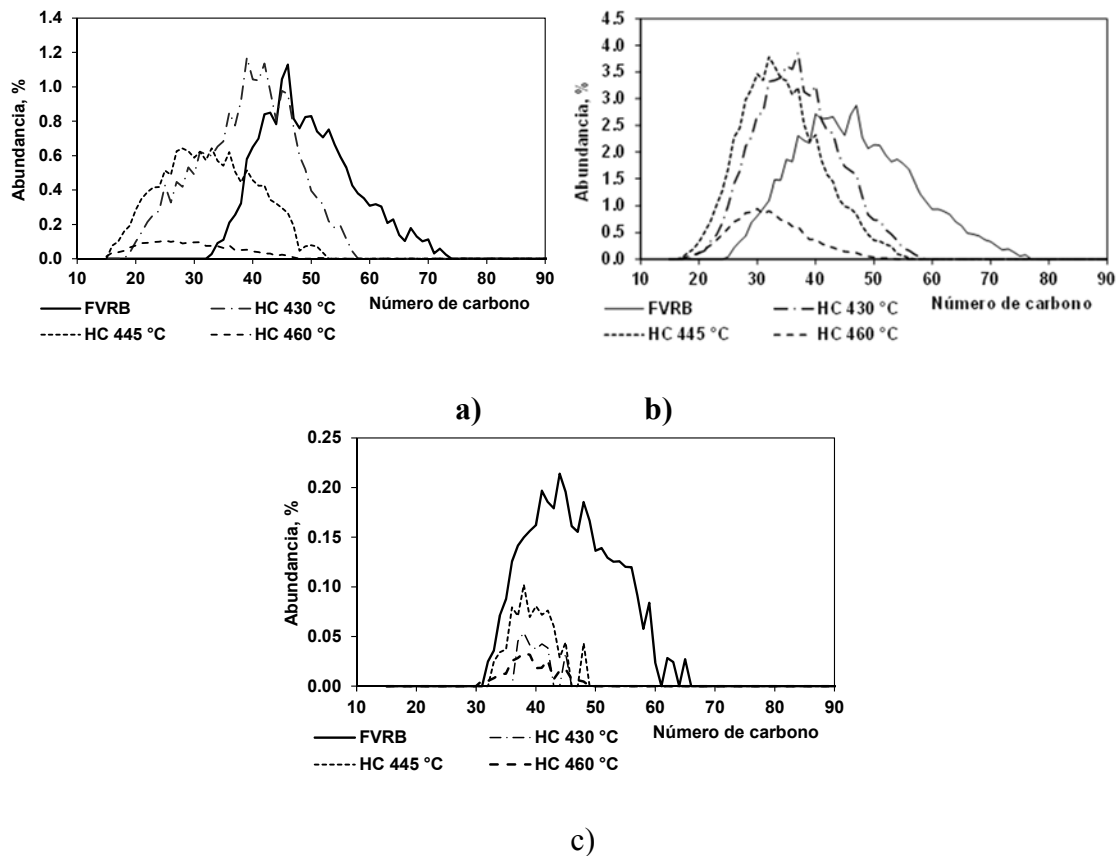
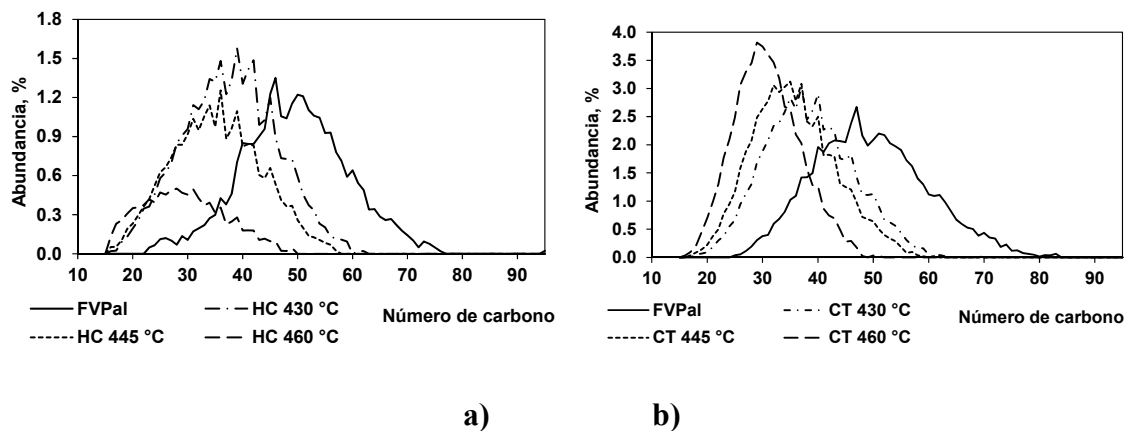
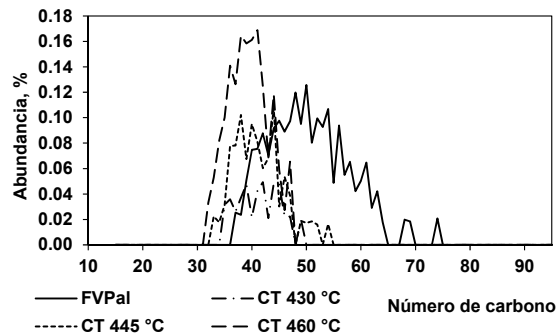


Figura 76. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Rubiales y sus productos líquidos obtenidos por hidrocraqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$

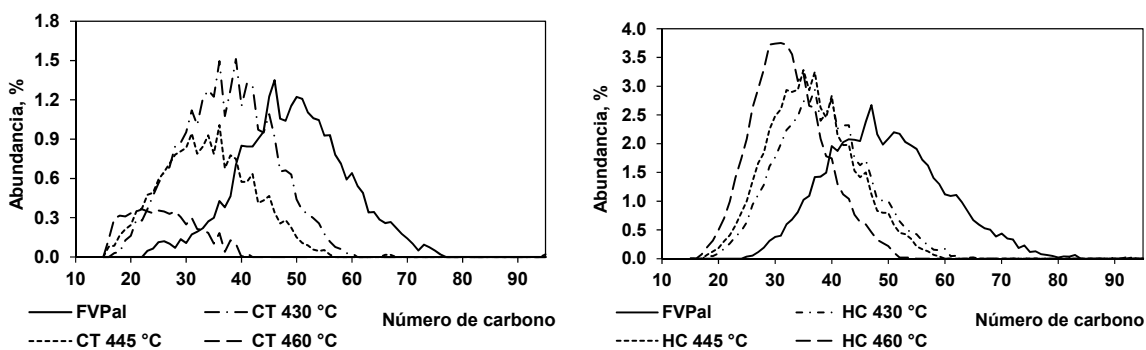
22





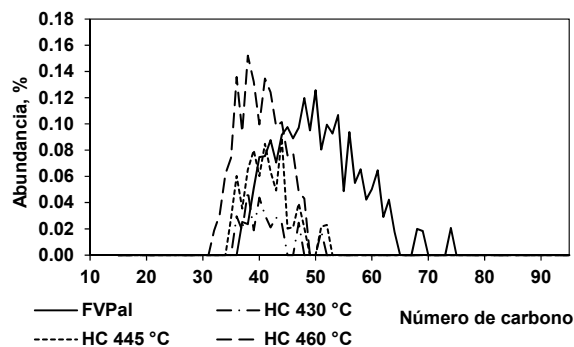
c)

Figura 77. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$



a)

b)



c)

Figura 78. Distribución de DBEs de la clase S1 para el fondo de vacío Palagua y sus productos líquidos obtenidos por hidrocrqueo catalítico (HC): a- $DBE \leq 10$, b- $10 < DBE < 22$, c- $DBE \geq 22$

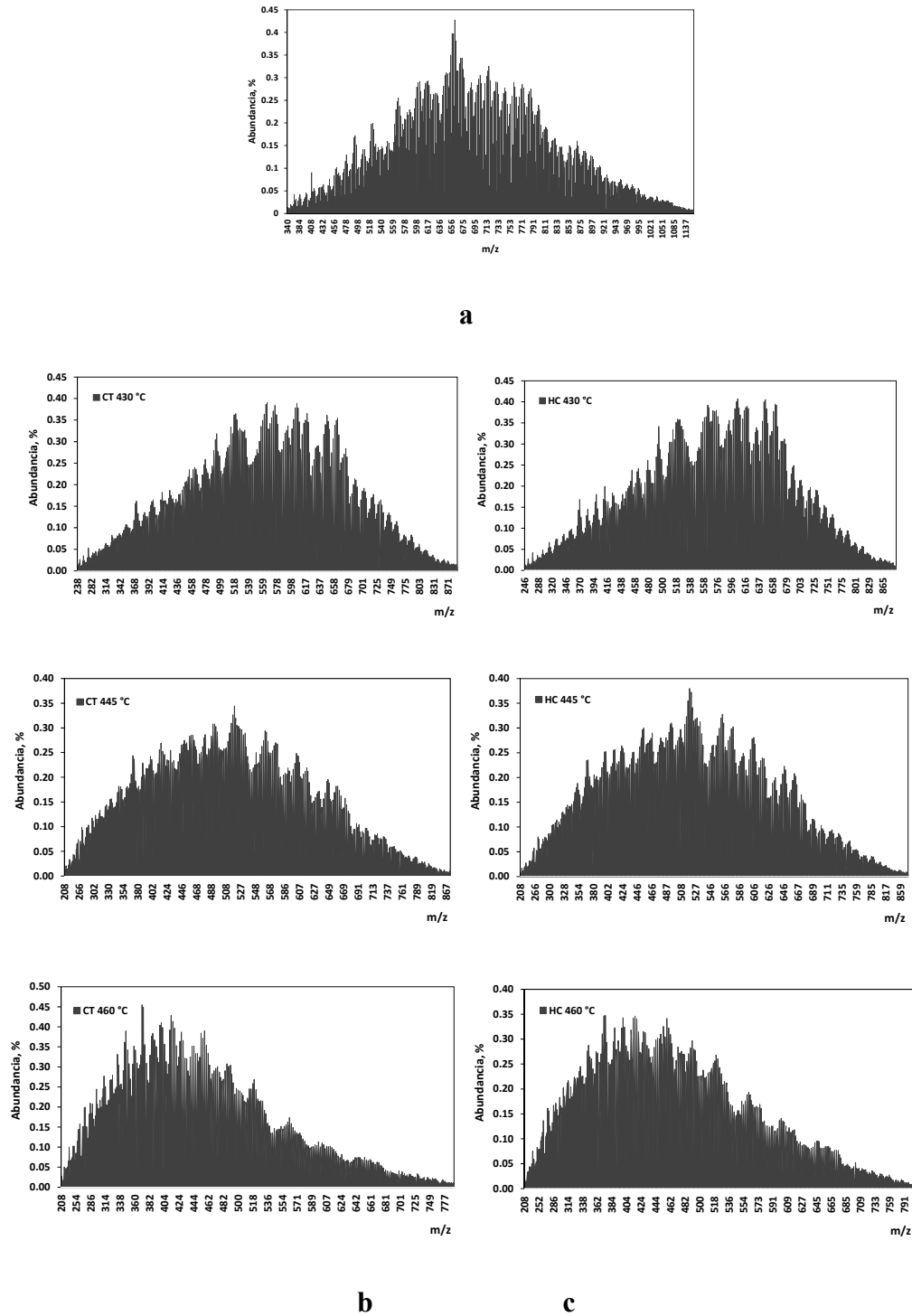
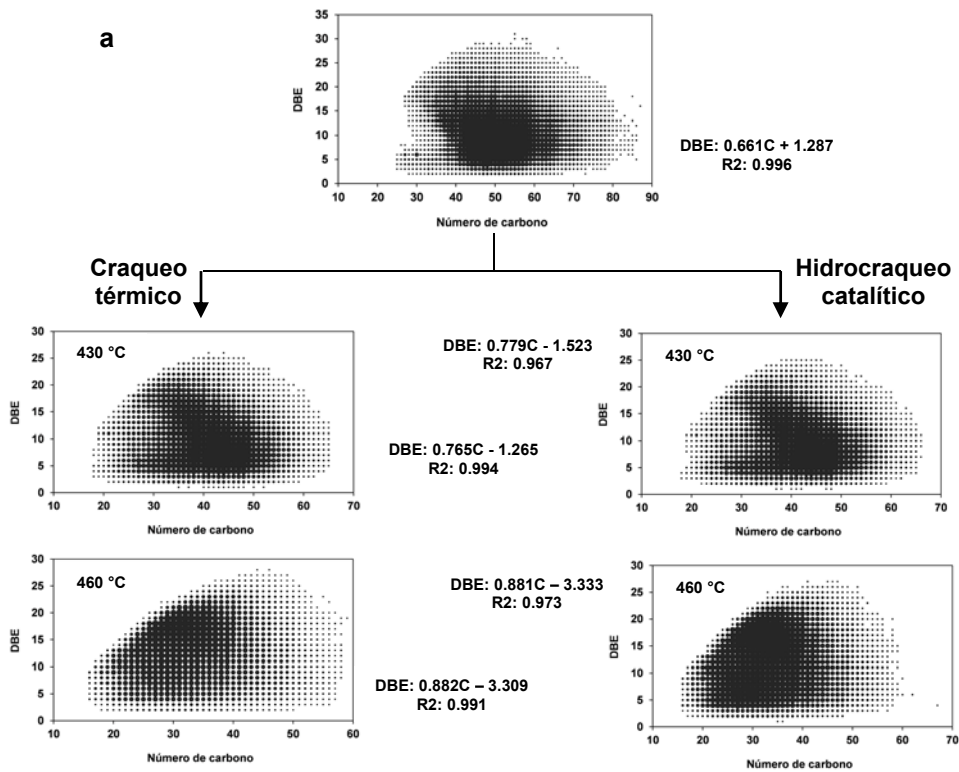


Figura 79. Distribución de pesos moleculares de la clase HC para líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales: a-Fondo de vacío, b-craqueo térmico y c-Hidro craqueo catalítico

La figura 5.23 muestra las gráficas de distribución de DBE por número de carbono para la clase de hidrocarburos aromáticos HC de los fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico. En términos generales se ha designado la clase HC como ejemplo para el análisis del limite planar por ser la clase más abundante.



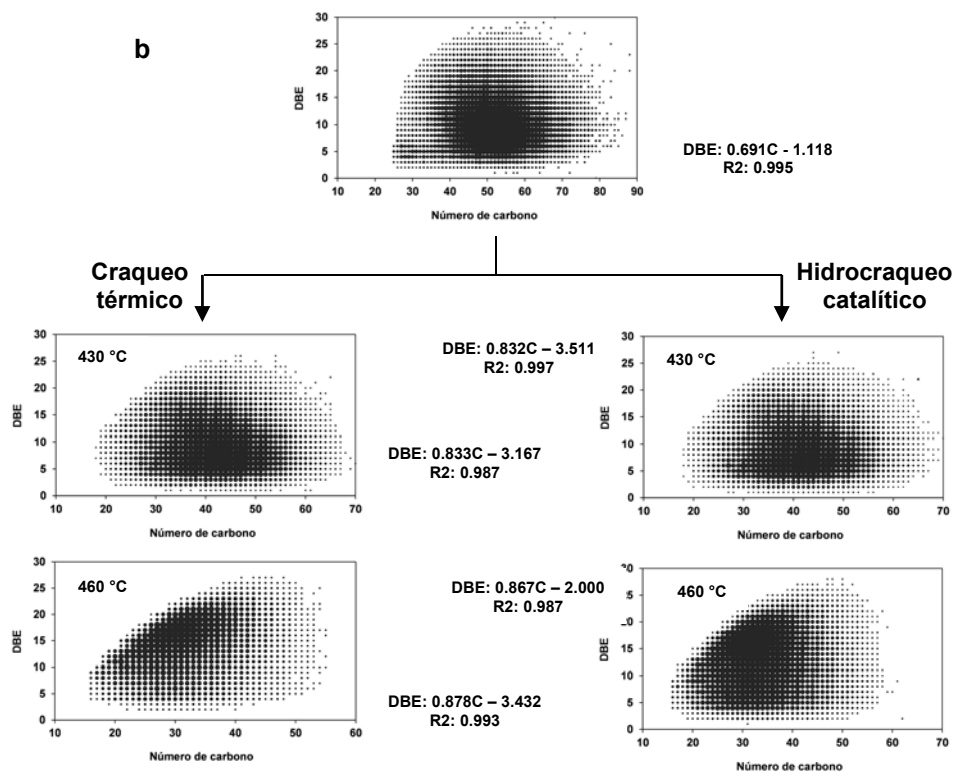


Figura 80. . DBE versus distribuciones de número de carbono para los fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos en condiciones de reactividad: a-FV Rubiales y b-FV Palagua.

En las gráficas se puede observar que los valores calculados del límite planar de los líquidos obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico son mayores con respecto a los valores de los fondos de vacío de partida, y sus valores incrementan con el aumento de la temperatura de reacción, lo cual permite corroborar que en los procesos de conversión se produce un cambio estructural hacia especies aromáticas con mayor grado de condensación y menor contenido de cadenas alquílicas.

De la misma manera, en el proceso de hidro craqueo catalítico los valores de límite planar tienden a ser mayores en los líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Palagua. A pesar que el fondo de vacío Palagua contiene un menor contenido de asfaltos, los resultados indican que

los constituyentes de los maltenos tienden a formar especies con mayor carácter aromático en comparación al fondo de vacío Rubiales.

Los resultados de distribución DBE de las figuras 5.20 y 5.21, como los valores de límite planar de los líquidos obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico a partir de los dos fondos de vacío muestran abundancias considerables de especies con más de 4 anillos aromáticos de la clase HC ($10 < DBE \leq 22$ y $DBE \geq 22$). Además, el aumento del límite planar con el incremento de la temperatura, indica las especies tienden a formar estructuras de mayor complejidad, tipo pericondensadas. Por otra parte, al comparar los resultados del límite planar de los productos líquidos obtenidos a 430 °C, se puede identificar que el fondo de vacío tiende a formar especies con mayor grado de condensación aromática en comparación al fondo de vacío Rubiales.

La cercanía de los valores de límite planar de los productos líquidos de los fondos de vacío obtenidos bajo las mismas condiciones de reactividad, permiten esclarecer que los mecanismos de reacción en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico están gobernados por radicales libres. Asimismo, los resultados revelan que el proceso de hidro craqueo catalítico produce especies con estructuras aromáticas condensadas con arquitectura molecular similar a las especies que constituyen los productos líquidos obtenidos por craqueo térmico. Lo anterior indica, que inicialmente se produce el desprendimiento de cadenas alquílicas pero a medida que incrementa la temperatura se produce mayor contenido de radicales de hidrocarburos que tienden a formar especies más complejas conforme avanza la reacción. En forma general, en la tabla 5.5 se muestra el resumen de los valores de límite planar de las clases restantes para los productos líquidos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.

Tabla 25.

Pendientes del límite planar de la clase HC para fondos de vacío y sus productos líquidos obtenidos por craqueo térmico (CT) e hidro craqueo catalítico (HC).

Muestra	Clase HC			Clase S1			Clase N1			Clase O1		
	m	b	R ²	m	b	R ²	m	b	R ²	m	b	R ²
FVRB	0.661	1.287	0.996	0.786	-2.119	0.997	0.714	5.333	0.750	0.716	-1.108	0.999
FVRB 430 CT	0.765	-1.265	0.994	0.836	-3.439	0.972	0.786	-2.243	0.939	0.801	-8.000	1.000
FVRB 445 CT	0.864	-2.855	0.954	0.852	-2.609	0.994	0.875	-3.910	0.980	0.830	-2.717	0.987
FVRB 460 CT	0.882	-3.309	0.990	0.872	-2.723	0.999	0.898	-4.102	0.969	0.893	-6.000	1.000
FVRB 430 HC	0.779	-1.523	0.967	0.843	-3.590	0.984	0.813	-3.271	0.932	0.800	-2.800	0.941
FVRB 445 HC	0.825	-2.102	0.992	0.876	-3.330	0.993	0.845	-3.439	0.966	0.828	-3.075	0.978
FVRB 460 HC	0.881	-3.333	0.973	0.881	-3.149	0.980	0.903	-1.607	0.988	0.892	-3.755	0.989
FVPal	0.691	-1.118	0.995	0.662	-0.797	0.954	0.696	-1.609	0.994	0.678	-2.893	0.902
FVPal 430 CT	0.833	-3.167	0.987	0.789	-2.211	0.996	0.788	-2.182	0.931	0.783	-2.870	0.939
FVPal 445 CT	0.847	-3.000	0.997	0.833	-2.500	0.994	0.827	-2.893	0.986	0.826	-2.957	0.972
FVPal 460 CT	0.878	-3.432	0.993	0.853	-2.559	0.989	0.860	6.167	0.750	0.887	-4.329	0.978
FVPal 430 HC	0.832	-3.511	0.997	0.827	-3.067	0.986	0.831	-3.475	0.987	0.786	-3.643	0.976
FVPal 445 HC	0.853	-2.356	0.976	0.843	-2.980	0.993	0.837	-3.402	0.983	0.830	-3.717	0.987
FVPal 460 HC	0.867	-2.000	0.987	0.891	-3.859	0.994	0.896	-3.506	0.969	0.886	-3.923	0.949

Por otra parte, los resultados muestran que los productos líquidos obtenidos por craqueo térmico e hidro craqueo catalítico, a partir de los fondos de vacío muestran un incremento en los valores del límite planar para las clases S1, N1 y O1; con el aumento de la temperatura de reacción. De la misma manera, los resultados indican que los valores del límite planar de las clases S1 y N1 en los líquidos obtenidos en condiciones de hidro craqueo catalítico, son mayores en comparación a los de craqueo térmico. Sin embargo, los valores de límite planar de la clase O1 en los líquidos obtenidos a partir de los dos fondos de vacío no presentan diferencias significativas para las mismas condiciones de reactividad con y sin catalizador disperso. Entre tanto, los resultados muestran que los valores del límite planar de las clases S1, N1 y O1 tienden a ser mayores en los líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales en comparación con los líquidos del fondo de vacío Palagua en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico.

En forma general, los resultados del límite planar para las clases muestran que a medida que incrementa la temperatura de reacción, los líquidos tienden a formar estructuras aromáticas con mayor grado de condensación. Debido al amplio número de reacciones es difícil establecer un orden de jerarquía del incremento de aromaticidad para todas las clases de especies en función de la temperatura. Sin embargo, tomando como referencia la temperatura de proceso de 460 °C, se puede indicar que los valores del límite planar para los líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Rubiales mostraron un orden creciente por clase como HC<S1<O1<N1. Por otra parte, los líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Palagua presentaron un orden creciente de S1<N1<HC<O1. Asimismo, en condiciones de hidrocrqueo catalítico para las mismas condiciones de reacción a 460 °C los líquidos a partir del fondo de vacío Palagua mostraron un orden del límite planar como HC<O1<S1<N1.

4.3.5 Caracterización de los productos insolubles en tolueno En esta sección se muestran los resultados de caracterización de los productos insolubles en tolueno provenientes de los fondos de vacío Rubiales y Palagua a partir de los procesos de conversión por craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico. La caracterización de las muestras se realizó mediante las pruebas de análisis próximo y espectroscopia de infrarrojo FTMIR-ATR, siguiendo los procedimientos descritos en la sección experimental. En la figura 5.24 se muestran los resultados de caracterización de estos productos obtenidos en condiciones de reactividad entre 430 y 460 °C.

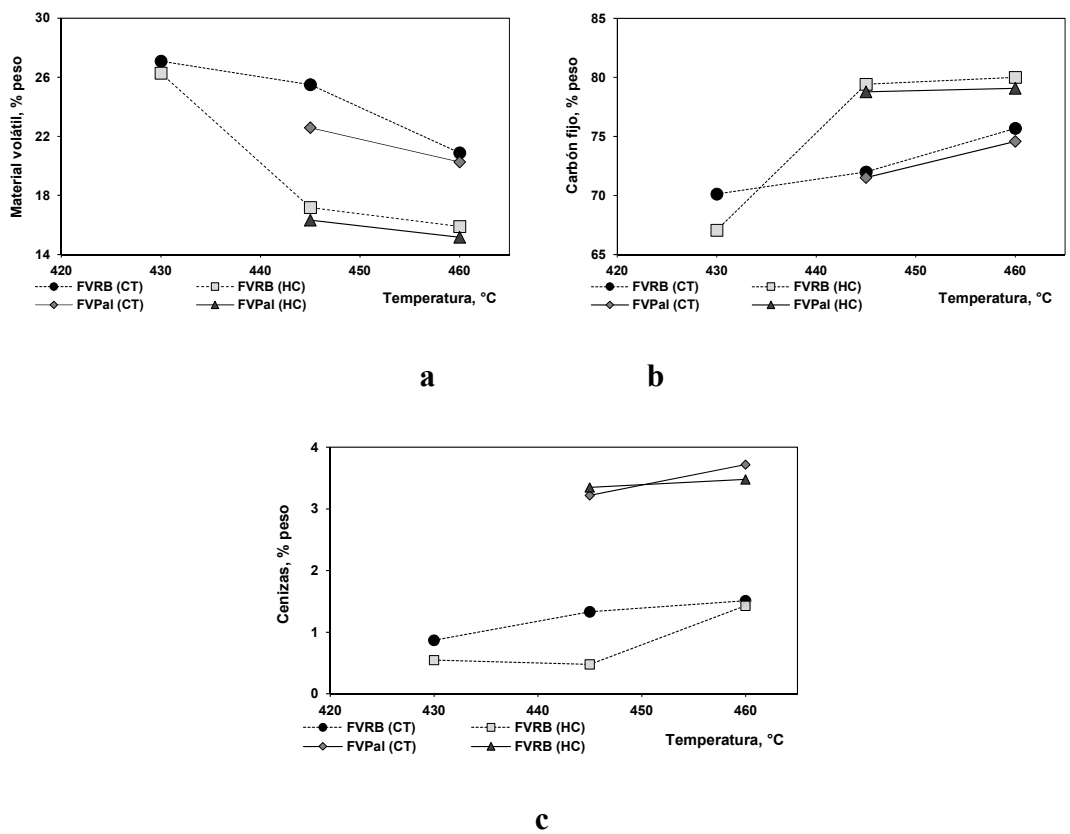


Figura 81. . Caracterización de insolubles en tolueno: a- Material volátil, b- Carbón fijo y c- cenizas

Los resultados muestran que el contenido de material volátil disminuye con el aumento de temperatura en los dos procesos de reactividad, y los valores son menores para los productos obtenidos a partir del fondo de vacío Palagua. Por otra parte, se observa para los dos fondos de vacío menores valores de material volátil y poder calorífico cuando el producto de insolubles en tolueno se obtiene en condiciones de hidrocrqueo catalítico. De la misma manera, se muestra un aumento en el contenido de carbón fijo y cenizas en los productos insolubles en tolueno con el incremento de la temperatura de reacción, lo cual podría asociarse al contenido de anillos aromáticos y al grado de condensación. En este sentido, lo anterior está relacionado con la

disminución del contenido de DBE en los productos líquidos debido a las condiciones de rechazo de carbono (Speight, 2006).

Con el propósito de poder relacionar la naturaleza de los productos sólidos con las propiedades descritas, se implementó la técnica de espectroscopia de infrarrojo con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), al considerar que estas muestras son difíciles de analizar, debido a su naturaleza, mediante otros métodos analíticos (Muller, et al., 2012, Aparicio, 2002). Por ejemplo, en las figuras 5.25 y 5.26 se muestran los espectros de infrarrojo MIR-ATR de los productos insolubles en tolueno obtenidos a partir de los fondos de vacío. Asimismo, en la tabla 5.6 se muestra la asignación de las bandas en el infrarrojo medio MIR para grupos funcionales característicos y representativos en crudos y subproductos pesados del petróleo (Ning, 2010; Shafeeyan et al, 2010, Manoj et al. 2012, 2014).

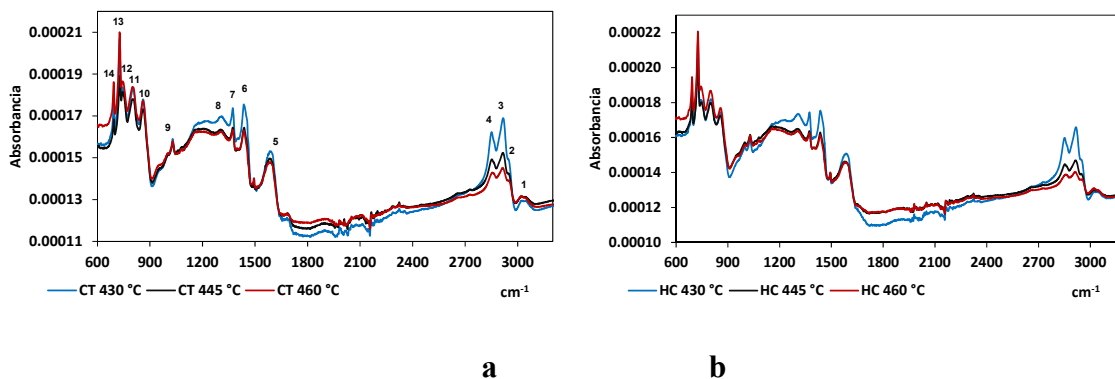


Figura 82. Espectros de infrarrojo MIR-ATR de insolubles en tolueno a partir del fondo de vacío Rubiales: a- Craqueo térmico y b- hidrocraqueo catalítico

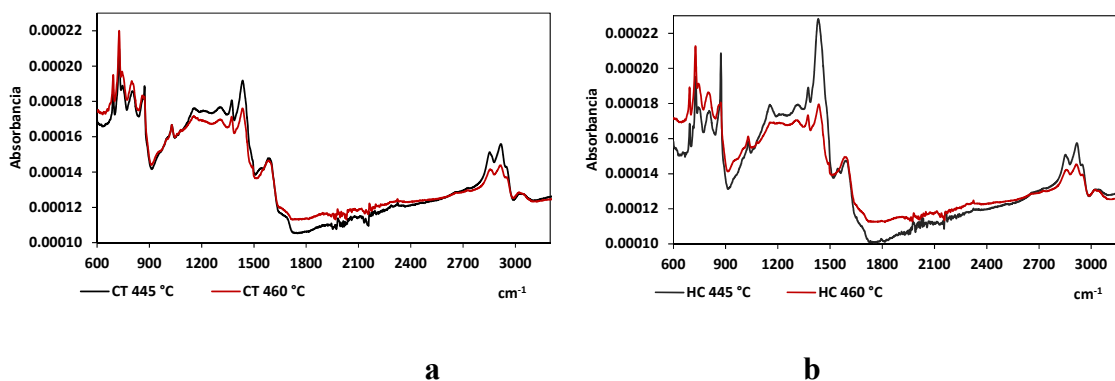


Figura 83. Espectros de infrarrojo MIR-ATR de insolubles en tolueno a partir del fondo de vacío Palagua: a- Craqueo térmico y b- hidro craqueo catalítico

En términos generales, los espectros de los productos insolubles en tolueno obtenidos bajo diferentes condiciones de reactividad presentan longitudes de onda para los mismos grupos funcionales, pero la intensidad de estas bandas muestra cierta diferencia en su abundancia. En los espectros de infrarrojo se evidencian dos zonas correspondientes a la región alifática y aromática; las cuales están comprendidas en el intervalo de 2950 a 1380 cm^{-1} y de 850 a 690 cm^{-1} , respectivamente. Además, para la región aromática se identifican intensidades características en los intervalos correspondientes entre 1650 a 1600 y de 3090 a 3000 cm^{-1} .

Tabla 26.

Asignación de bandas en el infrarrojo medio MIR

Número	Longitud de onda, cm^{-1}	Asignación de banda
1	3090 - 3000	Vib. fuera del plano enlace aromático, C-H
2	2950 - 2940	Estiramiento asimétrico, R-CH ₃
3	2920 - 2910	Estiramiento asimétrico, R ₂ CH ₂
4	2870 - 2860	Estiramiento simétrico, R-CH ₃
5	1650 - 1600	Estiramiento enlace aromático conjugado, C=C
6	1470 - 1450	Flexión simétrica, R ₂ CH ₂ -, RCH ₃ -
7	1370 - 1380	Flexión simétrica, RCH ₃ -

Número	Longitud de onda, cm^{-1}	Asignación de banda
8	1300 - 1050	Estiramiento enlace grupo ester, C-O
9	1050 - 950	Estiramiento sulfoxido y tioeter, S=O, C-S-C
10	860 - 820	Deformación aromática fuera del plano =C-H (1H adyacente)
11	810 - 800	Deformación aromática fuera del plano =C-H (2H o 3H adyacentes)
12	750 - 740	Deformación aromática fuera del plano =C-H (4H adyacentes)
13	720 - 730	Balanceo grupo alifático $(\text{CH}_2)_n$, para $n \geq 4$
14	700 - 690	Vib. Fuero del plano enlace aromático, =C-H

En las gráficas presentan una disminución en las intensidades de la región alifática cerca de 2928, 2914, 2856, 1433 y 1373 cm^{-1} , en los productos obtenidos a partir de los dos fondos de vacío con el incremento de la temperatura, a expensas del aumento de las señales asignadas a la fracción aromática. En este sentido, se puede indicar que la disminución de las intensidades de las señales corresponde a vibraciones asimétricas asignadas a los grupos CH₃ y CH₂. Sin embargo, se presenta un incremento en la relación CH₃/CH₂ debido a la presencia de cadenas alquílicas más cortas como consecuencia de las reacciones de desalquilación por ruptura β -scisión influenciada por las múltiples reacciones desarrolladas durante los procesos de conversión vía térmica.

De la misma manera, con el aumento de la temperatura de reactividad se observa un incremento de intensidad en las señales de la región aromática de alrededor de 860, 800 y 760 cm^{-1} asignadas a especies con anillos aromáticos condensados. Además, las muestras presentan un incremento en la intensidad del enlace de vibración fuera del plano del enlace aromático cerca de 3020 cm^{-1} , debido al aumento en el contenido de C-H asociado a anillos aromáticos. Los resultados son consistentes con los trabajos reportados por Zong-xian et al. 1998, Fujioka et al. 2006 y Zhang et al. 2014, Castro et al. 2014 en donde lograron establecer, mediante espectroscopia de infrarrojo que las muestras complejas de los hidrocarburos al ser sometidas en condiciones severas de

craqueo térmico e hidro craqueo, presentan disminución en la intensidad de las señales asignadas a enlaces alifáticos C-H, mientras las señales asociadas a enlaces aromáticos tienden a ser más estables.

Por otra parte, los resultados muestran que los grupos funcionales con azufre asignados cerca de la intensidad entre 1030 a 1000 cm^{-1} presentan una variación poco significativa con el incremento de la temperatura de formación. Lo anterior indica a su vez que los anillos aromáticos condensados que contienen azufre son refractarios frente a las condiciones de reactividad establecidas (Castro et al. 2009).

Con base en los resultados de la presente investigación, se puede deducir que el incremento de la temperatura de reacción favorece las reacciones de condensación de especies poliaromáticas y al mismo tiempo disminuye el contenido y longitud de las cadenas alifáticas. Además, la variación de la composición de la fracción alifática y aromática en los insolubles en tolueno tiene efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del análisis próximo. Asimismo, a partir de los resultados de caracterización de distribución de DBEs por clase de familias mediante espectrometría de masas APPI (+) ICR FT-IR, se puede relacionar que el aumento de la temperatura de reacción sobre los fondos de vacío favorece la formación de insolubles en tolueno por rechazo de carbono, a su vez, el grado de complejidad de estos productos está asociado con la condensación múltiples grupos de DBEs a partir de varias clases de especies.

4.3.6 Caracterización de fondos de vacío y sus productos obtenidos en condiciones de reactividad usando modelos multivariados En el campo de los hidrocarburos se ha venido mostrando gran interés a través de la petroquímica en la caracterización detallada de la composición y estructura de los crudos y sus subproductos, con el propósito de relacionar esta información en

los procesos de refinación. En este sentido, en el presente trabajo se relacionó la información molecular de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles a partir de la técnica APPI FT-ICR MS, con el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico. Sin embargo, debido a la amplia información contenida en los espectros fue necesario simplificar los resultados, mediante el uso de herramientas estadísticas, a partir de correlaciones desarrolladas por mínimos cuadrados parciales con el software Statgraphics Centurion XV.II.

Para cumplir con el propósito anterior, los datos de caracterización de los productos líquidos, insolubles en tolueno y gases se tomaron del capítulo 3, a partir del análisis de conversión de destilados, análisis próximo y gases de refinería, respectivamente. Asimismo, para el ajuste de las correlaciones y el procesamiento de la información por APPI FT-ICR MS se seleccionaron los DBEs por grupos de distribución ($DBE \leq 10$, $10 < DBE \leq 22$ y $DBE \geq 22$) como variables independientes, a partir de las clases de especies CH, S1, N1 y O1 como se ilustra en la figura 5.10. El tratamiento de los datos se realizó a partir de los gráficos de matriz de dispersión, conglomerados y análisis por componentes principales; para determinar la influencia de las variables independientes y establecer finalmente, los modelos por mínimos cuadrados parciales como se describe a continuación.

En primer lugar, en la gráfica de matriz de dispersión de la figura 5.27 se observa que la relación en la mayoría de pares de DBE muestran dispersiones significativas entre sí. Como podría esperarse, la distribución de algunos grupos de DBEs tiende a correlacionarse, teniendo en cuenta que los grupos de DBEs seleccionados por clases de especies son complementarios. Sin embargo, debido a la significativa variabilidad de los datos, se puede indicar que las variables independientes seleccionadas son útiles para la construcción de los modelos multivariados. Los

datos representados en la grafica de matriz de dispersión son útiles para obtener información inicial de datos multivariados [Statgraphics – Rev. 25/04/2007].

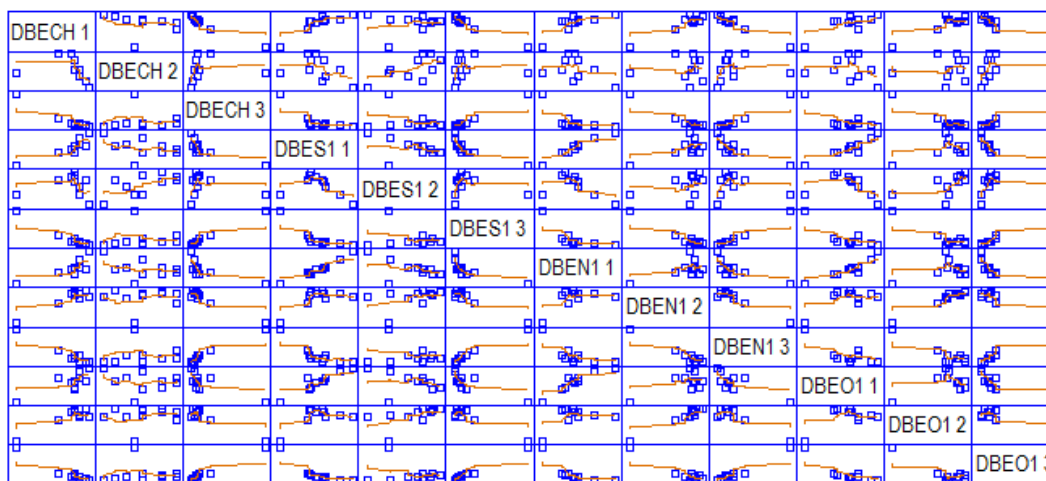


Figura 84. Matriz de dispersión de los grupos de DBEs seleccionados a partir del análisis APPI (+) FT ICR

Para complementar la relación existente entre las muestras en estudio, en la figura 5.28 se ilustran resultados del análisis de conglomerados o dendograma, usando el método de vecino más lejano y la distancia Eucladiana Cuadrada. Este procedimiento está diseñado para agrupar las variables en conglomerados a partir de la semejanza de sus propiedades. Para el caso de las muestras en estudio, el propósito es determinar las similitudes en la composición y distribución por grupos de DBEs obtenidas mediante los análisis de APPI (+) FT-ICR MS.

En el dendograma se muestra la sucesión de uniones construidas entre los conglomerados, y al mismo tiempo en el eje vertical se muestra la relación existente entre las distancias a las que fueron unidos estos conglomerados. Inicialmente, se observa que cada una de las 10 muestras forma un conglomerado por separado. Por ejemplo, los primeros conglomerados unidos fueron el fondo de vacío Rubiales y su fracción extraíble FVRB FSCF3, con una distancia de aproximadamente de

1.3. Luego las fracciones extraíbles FVPal FSC F3 y F4 fueron unidas a este conglomerado a una distancia de 0.9.

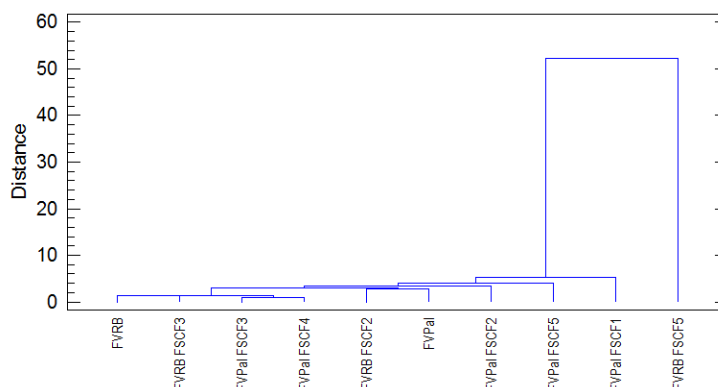


Figura 85. Dendrograma a partir de la distribución de grupos DBES por APPI (+) FT-ICR MS

Asimismo, se observa que la fracción extraíble FVRB FSC F2 y el fondo de vacío Palagua se conglomeran a una distancia de 2.76. En forma general, los resultados del dendrograma sugieren agrupar las muestras en tres grupos. El primer grupo está formado por las muestras como FVRB, FVRB FSC F3, FVPal FSC F3, FVPal FSC F4, FVRB FSC F2, FVPal, FVPal FSC F2 y FVPal FSC F5. El segundo grupo está asignado a la fracción extraíble FVPal FSC F1; y el grupo tres se asigna a la fracción residual FVRB FSC F5.

Una posible explicación a estos grupos se debe a que la fracción FVPal FSC F1 presenta la mayor abundancia de $DBE < 10$ para todas las clases de familias. Entre tanto, la fracción FVRB FSC F5 contiene la mayor abundancia de $DBE > 22$. Asimismo, las muestras que componen el grupo 1 están constituidas en gran medida por el grupo de DBE comprendido entre 11 y 21. De esta manera, los resultados permiten evidenciar que muestras tienen mayor similitud por distribución de los grupos DBEs, sin embargo las distancias entre los conglomerados indican que las muestras presentan diferencias en su contenido y composición química.

Con los valores de las propiedades de los productos obtenidos en condiciones de craqueo térmico e hidrocraqueo térmico, y la caracterización por grupos de DBE a partir de los fondos de vacío y sus fracciones, inicialmente se creó una representación simplificada de los datos mediante componentes principales, apoyado con el software Statgraphics Centurion XV.II.

En este sentido, los nuevos componentes principales son definidos como el conjunto de combinaciones ortogonales que tienen la máxima varianza entre las variables independientes, los cuales permiten reducir la dimensionalidad del conjunto de datos que pueden ser usados como variables predictoras. Por tanto, con la generación de nuevas variables y el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS – Partial Least Squares, de sus siglas en inglés) se realizan las correlaciones con estas nuevas variables para expresar la información contenida en el conjunto de datos originales. El procesamiento de los datos por validación cruzada se realiza con el software Statgraphics Centurion XV.II, el cual utiliza el algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares, “Mínimos Cuadrados Parciales Iterativos No Lineales”) [STATGRAPHICS – Rev. 4/25/2007].

Para ilustrar el tratamiento de los datos, se tomaron los resultados del rendimiento de los productos líquidos obtenidos en condiciones de craqueo térmico. En la figura 5.29 se muestran las gráficas de scores y loadings, las cuales son usadas típicamente para mostrar los resultados de análisis por componentes principales. A partir de la gráfica de scores en la figura 5.29a, se puede evidenciar que los productos líquidos presentan diferencias estructurales significativas a partir de tres grupos diferenciados. Asimismo, en la gráfica de loadings de la figura 5.29b, se observa cómo cada una de las variables originales por grupos de DBEs afecta los componentes derivados del modelo. De esta manera, la comparación entre las gráficas de scores y loadings permite visualizar

La tendencia del cuadrado medio de errores de predicción PRESS obtenido por validación cruzada es calculada a partir de las predicciones para las observaciones cuando estas no se emplean para ajustar el modelo. Por tanto, para elegir el número de componentes principales para el modelo representativo, se debe seleccionar el modelo con el menor valor PRESS o la raíz del cuadrado medio de errores de calibración RMSEP. En este sentido, los resultados muestran que el modelo para el rendimiento de líquidos obtenidos por craqueo térmico se ajusta con 9 componentes principales, y éste permite explicar cerca del 98.4 % de la variabilidad de los datos.

La influencia de cada componente principal en el modelo final está relacionada por la combinación lineal de los grupos de DBEs multiplicadas por un coeficiente de regresión y la adición de un factor β_0 . En la tabla 5.7 se reportan los componentes principales para la estimación de los modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales MCP, y el resumen de los parámetros estadísticos para cada una de las propiedades establecidas anteriormente.

En cuanto al rendimiento de los productos, se aprecia que los modelos de regresión MCP encontrados presentan coeficientes de correlación de calibración superiores al 90 % (varianza acumulada). Sin embargo, los resultados muestran un error de predicción RMSEP en el orden creciente de Gas > líquidos > insolubles en tolueno, en los dos procesos de reactividad, aunque en el proceso de hidrocraqueo catalítico se presentan mayores valores con respecto al proceso de craqueo térmico. La tendencia de estos resultados se debe a que los productos insolubles en tolueno tienen un intervalo de rendimientos mayor en comparación con los productos líquidos y gases, y por tanto estos intervalos se relacionan con la dispersión de los datos. Además, en las pruebas realizadas por hidrocraqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno, gran parte de estos ensayos promovieron rendimientos de insolubles en tolueno inferiores al 1% en peso (figura 31b).

En el caso de la variable de conversión 525 °C+ en los procesos de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico se obtuvieron valores de RMSEP de 2.45 y 3.25, respectivamente. Los valores obtenidos son cercanos al rendimiento de los productos de líquidos e insolubles en tolueno, teniendo en cuenta que la conversión se determinó en parte a partir de los rendimientos de estos dos productos.

Tabla 27.

Modelos MCP para la predicción del rendimiento y propiedades de productos obtenidos por craqueo térmico (CT) e hidro craqueo catalítico (HC)

Propiedad	Propiedad Máx - Min	CP	R² Calib.	R² Valid.	RMSEP	G	P- Value
Líquidos, CT	40.9 - 98.8	9	96.3	95.6	2.40	3.01	0.001
Líquidos, HC	45.3 - 97.8	8	96.1	88.6	2.36	2.7	0.001
Insolubles IT, CT	1 - 55.5	8	97.2	93.2	2.77	17.5	0.001
Insolubles IT, HC	0.2 - 44	9	96.2	84.9	2.94	33.7	0.001
Gas, CT	2.4 - 13.3	9	97.3	87.7	0.65	9.2	0.001
Gas, HC	1.3 - 18.9	9	98.1	94.3	0.84	10.2	0.001
Conversión, CT	42.7 - 91.8	10	97.5	92	2.45	3.8	0.001
Conversión, HC	28.2 - 89.2	10	97.66	91.5	3.25	5.3	0.001
Material volátil, CT	18.3 - 45.9	5	98.86	82.4	4.63	17.4	0.001
Material volátil, HC	5.7 - 26.7	4	98.3	78.2	5.98	29.9	0.021
Carbón fijo, CT	52.7 - 81.1	4	96.7	80.6	2.53	12.7	0.001
Carbón fijo, HC	72.6 - 93.9	4	98.91	84.9	4.91	6.2	0.036
Cenizas, CT	0.3 - 3.3	4	97.8	82.3	0.61	49.2	0.001
Cenizas, HC	0.3 - 3.4	4	95.1	78.4	0.58	32.8	0.026
CH ₄ , CT	40.8 - 50.7	8	93.2	84.3	1.37	2.9	0
CH ₄ , HC	40.3 - 55.7	9	93.7	81.3	1.29	2.7	0.005
C ₂ H ₆ , CT	8.9 - 21.9	9	98.8	92.7	0.28	1.4	0
C ₂ H ₆ , HC	14.4 - 22.7	9	95.8	72.5	0.55	2.9	0.002
C ₃ H ₈ , CT	10.4 - 15.3	9	95.3	88.9	0.38	2.9	0.005
C ₃ H ₈ , HC	1.5-19.5	9	95.3	70.1	1.04	8.5	0.01
Olefinas, CT	2.4-7.6	9	96.5	84.3	0.29	6.5	0.005
Olefinas, HC	1.2-6.1	8	88.6	77.4	0.34	11.6	0.02

Por otra parte, la raíz del cuadrado medio RMSEP para la composición de los gases estuvo en el intervalo de 0.28 a 1.37, siendo relativamente mayor en condiciones de hidrocrqueo catalítico. Asimismo, se observa que las propiedades de análisis próximo de los productos de insolubles en tolueno en los procesos presentaron valores de RMSEP en el intervalo de 0.58 a 5.58, siendo mayor para material volátil seguido de carbono fijo y cenizas. A su vez, estas diferencias se deben al amplio intervalo en los valores de las propiedades.

Por otra parte, aunque los valores de RMSEP representan la desviación estándar entre los valores experimentales y calculados con los modelos de predicción, estos valores obtenidos no son determinantes para clasificar el porcentaje de error de los modelos, teniendo en cuenta que para este parámetro estadístico no se incluye la magnitud de las propiedades descritas. Por tanto, los análisis es imprescindible calcular los errores globales como pieza clave para evaluar los modelos. Por tanto, en la tabla 5.9 se reporta el valor de los errores globales de predicción (%EG), a partir de la siguiente expresión:

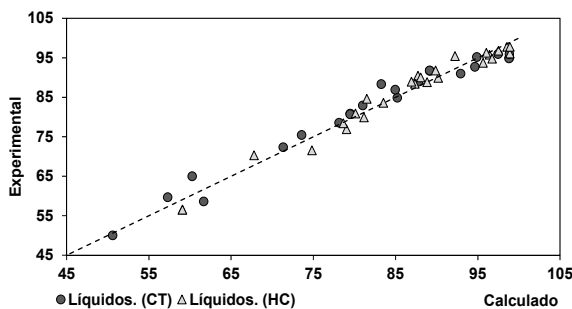
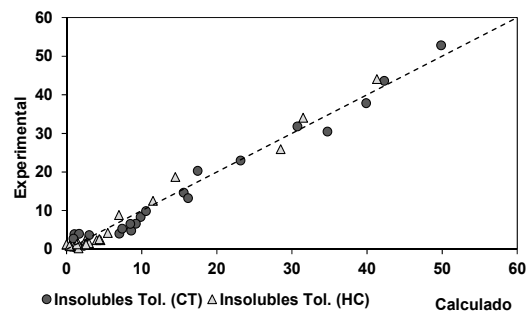
$$\%EG_i = \left(\frac{RMSEP_i}{\text{promedio}_i} \right) * 100 \quad 5.4$$

Las correlaciones propuestas muestran valores aceptables de RMSEP; no obstante, la mayoría de las propiedades registran valores de errores globales inferiores al 6%. Sin embargo, un número significativo de propiedades presenta errores globales en el intervalo comprendido entre 10 y 50 %, a pesar que los modelos de estas propiedades presentaron coeficientes de correlación superiores a 95 %. En este sentido, se puede observar que las propiedades con mayor porcentaje de error en orden ascendente fueron Gas HC < carbón fijo < material volátil < insolubles en tolueno < cenizas. Los resultados permiten esclarecer que estos últimos modelos predictivos son cuestionables debido a dos razones; la primera, a la limitante del número de muestras o cargas caracterizadas por APPI

FT-ICR MS. En segundo lugar, el amplio intervalo de los datos en las propiedades, los cuales pueden afectar la dispersión de los datos.

En las figuras 5.31 a 5.33 se muestran las tendencias entre los valores experimentales y calculados, a partir de las correlaciones generalizadas para los rendimientos y propiedades de los productos obtenidos de los fondos de vacío Rubiales y Palagua con sus respectivas fracciones extraíbles. En este sentido, las gráficas descritas para cada propiedad presentan tendencias satisfactorias entre los valores experimentales vs calculados, para las propiedades de caracterización y puntos de ebullición de la curva de destilación en fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

Por otra parte, en la tabla 5.7 se reportan valores de P-value en el intervalo de 0 a 0.036 para los modelos descritos, siendo menores a 0.05, lo cual corrobora que el efecto de la temperatura y la abundancia de la distribución de DBEs por clase de especies seleccionados en cada correlación son estadísticamente significativos para un nivel de confianza de 95 %.

**a****b**

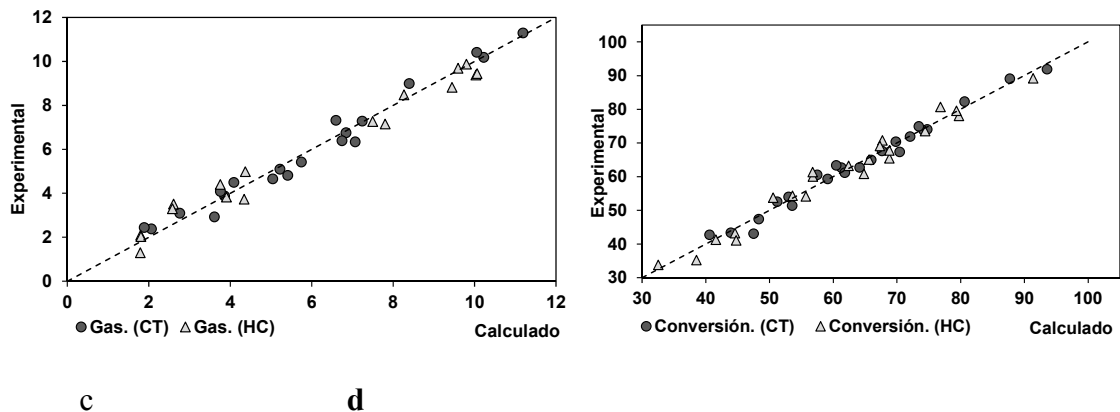


Figura 88. Comparación de valores experimentales vs calculados de los productos obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT-ICR MS: **a-** Líquidos, **b-** Insolubles en tolueno (IT), **c-** Gases y **d-** Conversión X525°C+

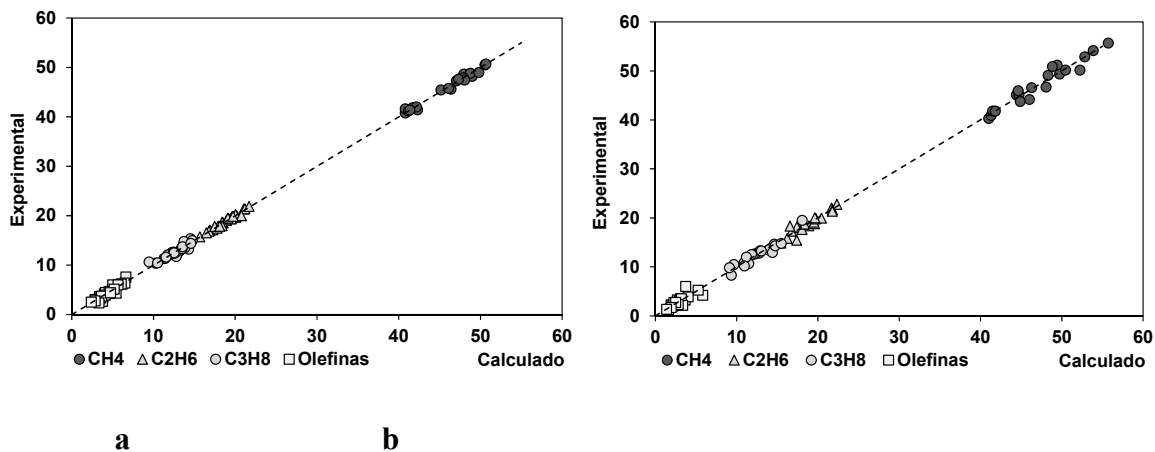


Figura 89. Comparación de valores experimentales vs calculados de la composición de los gases obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT-ICR MS: **a-** Craqueo térmico (CT) y **b-** Hidrocraqueo catalítico (HC)

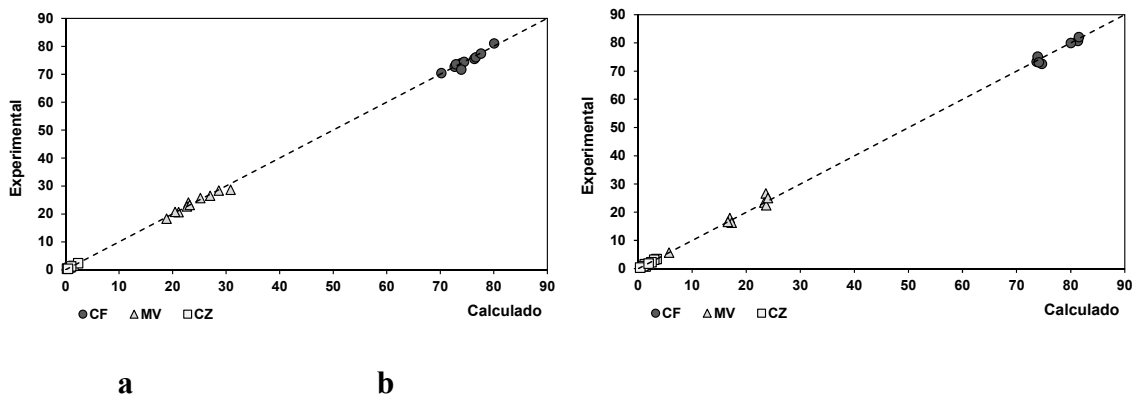


Figura 90. Comparación de valores experimentales vs calculados de la calidad de los productos insolubles en tolueno (IT) obtenidos a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando APPI FT-ICR MS: **a**- Craqueo térmico (CT) y **b**- Hidrocraqueo catalítico (HC)

En términos generales, se puede indicar que la información adquirida con la técnica APPI FT-ICR MS, y consolidada en la distribución de grupos DBEs por clase de especies con mayor abundancia como HC, S1, N1 y N1; permite evidenciar que la calidad de los productos está profundamente relacionada con la composición y estructura molecular de las muestras, así como de las condiciones de severidad de los procesos de conversión.

En este estudio, se empleó con éxito el análisis multivariable de regresión por mínimos cuadrados parciales. Por tanto, los resultados mostraron que las agrupaciones de DBEs de las clases más abundantes desempeñan un papel importante en el desarrollo de correlaciones relacionadas con el rendimiento y calidad de los productos. Es interesante observar, que las correlaciones obtenidas para predecir el rendimiento de los productos, a partir de los parámetros moleculares o estructurales por RMN y la caracterización detallada a partir de la composición por APPI FT-ICR MS son consistentes. Lo anterior indica, que el método estadístico usado en esta sección muestra credibilidad para la interpretación de la información adquirida de los espectros de masas de alta resolución de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles.

En términos generales, el análisis de regresión por mínimos cuadrados parciales a partir de la información suministrada por APPI FT ICR MS son de gran importancia, teniendo en cuenta que esta técnica permite realizar estudios con mayor detalle molecular por clases de heteroátomos, y al mismo tiempo aporta resultados sobresalientes para explicar el comportamiento del rendimiento y calidad de los productos en los procesos de conversión por craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico.

4.4. Conclusiones

En el trabajo desarrollado en este capítulo, se encontró que la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR MS ofrece información relevante en la caracterización de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles con n-hexano en condiciones supercríticas. En este sentido, los resultados permitieron establecer que la clase de hidrocarburo aromático HC presentó la mayor abundancia, seguidas por las clases de componentes en orden decreciente como S1, N1, O1 y S2. Asimismo, las fracciones obtenidas con el incremento de la presión de extracción a partir de un mismo fondo de vacío presentaron incrementos en el contenido de compuestos con grupos multifuncionales como N1O1, N1S1 y O1S1, entre otros. Por otra parte, la fracción residual de los fondos de vacío Rubiales y Palagua (FVRB FSCF5 y FVPal FSCF5) mostraron valores cercanos en la abundancia de la clase N1 y O1. Sin embargo, la fracción residual del fondo de vacío Rubiales presentó la mayor abundancia de la clase S1 y S2, pero al mismo tiempo presenta abundancias poco significativas de las clases N2, O2, N1O1, N1S1 y O1S1. Por otra parte, las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío mostraron estrechas diferencias en el intervalo de

pesos moleculares m/z , pero la abundancia de estos constituyentes afecta significativamente el peso molecular promedio de las fracciones.

Los resultados de caracterización mediante APPI FT-ICR MS revelaron que los fondos de vacío abarcan un mayor intervalo de DBEs en comparación a las fracciones extraíbles, teniendo en cuenta que en el fondo de vacío se ioniza un mayor contenido de resinas y asfaltenos, en comparación a las fracciones extraíbles que presentan porcentajes considerables de saturados y aromáticos. Entre tanto, en las fracciones residuales mostraron mayores valores de DBEs debido a que en esta fracción se concentran los asfaltenos y un alto contenido de resinas pesadas provenientes de los fondos de vacío. En este sentido, a medida que las fracciones extraíbles se hacen más pesadas, la distribución de DBEs se desplaza hacia mayores valores debido a que adquieren un incremento en el carácter de aromaticidad en todas las clases de especies. Los datos de distribución de DBE permitieron establecer que las fracciones extraíbles con el incremento de la presión de extracción presentan poca variabilidad en el $10 < DBE < 22$. Sin embargo, estas fracciones mostraron disminución de $DBE < 3$ y al mismo tiempo presentaron incrementos de $DBE > 22$. Por tanto, estos resultados permitieron esclarecer que las fracciones extraíbles están constituidas en mayor proporción por especies aromáticas con heteroátomos entre 4 y 6 anillos condensados.

Las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío con el incremento de la presión de extracción presentaron un aumento en el valor de límite planar en todas las clases de especies, lo cual permitió corroborar que a medida que las fracciones se hacen más pesadas adquieren mayor grado de condensación. En este sentido, se logró determinar que el grado de condensación en las clases de las fracciones extraíbles del fondo de vacío de Palagua estuvieron en el orden de $N1 > O1 > HC > S1$, mientras que en las fracciones del fondo de vacío Rubiales la tendencia fue del

orden S1>N1>O1>HC. En relación a las fracciones residuales de los fondos de vacío Rubiales y Palagua mostraron un grado de condensación aromático en el orden de O1>N1>HC>S1 y O1>S1>HC>N1, respectivamente. Por tanto, los resultados permitieron evidenciar que la diferencia en la composición de las fracciones obtenidas a partir de los dos fondos de vacío está relacionado con la abundancia de las clases de especies y el grado de condensación de los constituyentes.

En condiciones de reactividad los líquidos obtenidos a partir de los fondos de vacío mostraron disminución en el contenido de las clases con múltiples heteroátomos, siendo un indicativo de que estas especies experimentan transformaciones hacia hidrocarburos más simples tipo HC, S1, N1 y O1. Por otra parte, los resultados revelaron que la disminución en la abundancia de las clases de S1, N1 y O1 con el aumento de la temperatura de reacción, se puede atribuir a efectos de rechazo de carbono en forma de insolubles en tolueno y formación de productos gaseosos como H₂S y CO₂, entre otros. Por otra parte, los productos líquidos presentaron aumentos en la abundancia relativa de las especies de menor masa m/z, lo cual permite corroborar que las especies más experimentan reacciones de eliminación, dando lugar a la formación de especies más sencillas.

En condiciones de hidrocrqueo con naftenato de molibdeno en fondos de vacío, se obtuvieron mayores rendimientos de especies de hidrocarburos HC en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C, en comparación a las pruebas realizadas sin catalizador. Asimismo, el incremento del límite planar con el aumento de la temperatura en los líquidos obtenidos a partir de los fondos de vacío son mayores con respecto a los valores de los fondos de vacío de partida, lo cual permite corroborar que en los procesos de conversión se produce un cambio estructural hacia especies aromáticas con mayor grado de condensación y menor contenido de cadenas alquílicas. Además, la cercanía de los valores de límite planar entre los productos líquidos obtenidos por craqueo

térmico e hidrocraqueo catalítico en los fondos de vacío, se atribuye a que en los procesos de conversión los mecanismos de reacción están gobernados por radicales libres. Lo cual indica, que inicialmente se produce el desprendimiento de cadenas alquílicas pero a medida que incrementa la temperatura se produce mayor contenido de radicales de hidrocarburos que tienden a formar especies más complejas conforme avanza la reacción. Sin embargo, el efecto del catalizador en hidrogeno, disminuye las reacciones de condensación de radicales libres de hidrocarburos formados en el medio reaccionante.

En el proceso de hidrocraqueo térmico se obtuvieron mayores rendimientos de especies aromáticas hasta 6 anillos en comparación a los valores reportados en condiciones de craqueo térmico. Asimismo, los valores de límite planar evidenciaron que estas especies con el aumento de la temperatura tienden a formar estructuras pericondensadas, siendo en mayor proporción para los productos del fondo de vacío Palagua. Por tanto, con el aumento de la temperatura en los dos procesos de reactividad los líquidos provenientes del fondo de vacío Rubiales muestra un orden creciente en el límite planar en el orden creciente de HC<S1<O1<N1. Por otra parte, los líquidos obtenidos a partir del fondo de vacío Palagua en condiciones de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico presentaron un orden creciente de S1<N1<HC<O1 y HC<O1<S1<N1. En este sentido, se puede indicar que el naftenato de molibdeno reduce la complejidad de las estructuras HC, siendo estas las especies de gran interés por su mayor abundancia en los productos líquidos.

La caracterización de los productos de insolubles en tolueno usando FTIR-ATR permitió corroborar que en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico se presenta una significativa disminución en las intensidades de la de la región alifática con el incremento de la temperatura de reacción. Los resultados son consistentes al considerar que los productos de insolubles en tolueno se deben a reacciones de condensación de las especies con altos valores de

DBE, y la disminución en el número de carbono en las cadenas alquílicas tanto en los productos líquidos como en los insolubles en tolueno se debe a las reacciones de desalquilación por ruptura β -scisión influenciada por las múltiples reacciones desarrolladas durante los procesos de conversión vía térmica.

El empleo de análisis multivariable permitió el desarrollo de correlaciones de regresión sobre mínimos cuadrados parciales MCP, como métodos alternos en la predicción del rendimiento y calidad de los productos obtenidos por craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico a partir de fondos de vacío y sus fracciones, usando información consolidada de grupos de DBE por clase de especies como HC, S1, N1 y O1. Las correlaciones propuestas por mínimos cuadrados parciales permiten evidenciar que es posible integrar la información obtenida a partir de la técnica APPI (+) FT-ICR MS con los procesos de conversión con resultados satisfactorios en cortos periodos de tiempo y con mínima cantidad de muestra preparada.

Considerando el potencial de la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR MS para la predicción de los rendimientos y calidad de los productos de reactividad, se recomienda ampliar el número de muestras de fondos de vacío y otras dietas de carga a evaluar bajo las mismas condiciones de conversión, para encontrar modelos de gran rigurosidad y que puedan ser aplicados como una herramienta alternativas en los procesos de conversión.

5. Conclusiones y Recomendaciones Generales

El propósito de esta investigación fue desarrollar una metodología de reactividad y caracterización a escala laboratorio en un microreactor batch, para el estudio del craqueo térmico e hidrocrqueo catalítico de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas de crudos típicos de Colombia, con n-hexano en condiciones supercríticas. A partir de los resultados obtenidos se lograron deducir las siguientes conclusiones:

Se desarrolló una nueva metodología de fraccionamiento a escala piloto de fondos de vacío, usando n-hexano en condiciones supercríticas a 265 °C en el intervalo de presión de 650 a 1100 psi, con incremento de 150 psi para cada fracción extraíble. Con la metodología propuesta fue posible separar fracciones en cantidades significativas con diferencias en sus propiedades como densidad, contenido de azufre y carbón conradson, entre otras. Asimismo, los resultados de espectrometría de masas MALDI TOF/TOF y los parámetros moleculares promedio estimados por RMN ¹H y ¹³C, así como la distribución composicional SARA y los datos de las curvas de destilación, permitieron evidenciar que las fracciones extraíbles a partir de un mismo fondo de vacío se hacen más pesadas y adquieren mayor complejidad molecular, con el incremento de la presión de extracción a temperatura constante. A diferencia de otras técnicas de separación, la metodología de fraccionamiento y caracterización propuesta en condiciones supercríticas permite separar fondos de vacío de manera inigualable y del mismo modo, permite ampliar el área de caracterización de la región más compleja de los crudos, a partir de fracciones con propiedades medibles.

Se realizó el diseño, construcción y puesta en marcha de un microreactor batch, para el estudio de reactividad de fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, en condiciones de craqueo térmico e hidro craqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno. Dentro del estudio, las condiciones de temperatura de reacción fueron establecidas con el análisis de termogravimetría, a partir del intervalo de conversión reportado en la zona de reactividad. En este sentido, los resultados de las muestras analizadas revelaron un intervalo de temperatura comprendido entre 430 a 460 °C en donde existen diferencias significativas de conversión.

Los resultados de hidro craqueo catalítico mostraron mayores rendimientos de productos líquidos y gases. Además, fue posible inhibir la formación de insolubles en tolueno para los fondos de vacío Rubiales y Palagua de 77.4 a 41.2, y de 22.2 a 56.7 %, en el intervalo de temperatura comprendido entre 430 a 460 °C. De la misma manera, las fracciones extraíbles a partir de los dos fondos de vacío presentaron valores de inhibición en la formación de insolubles en tolueno en el intervalo de 65.3 a 76, y de 82.9 a 65.3 %. Sin embargo, las fracciones residuales presentaron menor inhibición en la formación de insolubles en tolueno con el incremento de la temperatura, los cuales mostraron valores entre 75 a 21 %. Lo anterior permitió corroborar que en condiciones de hidro craqueo catalítico el naftenato de molibdeno sintetizado en este trabajo favorece la hidrogenación de los radicales libres de los hidrocarburos formados durante la reacción, teniendo en cuenta que en el proceso vía hidrogeno se producen de forma paralela las reacciones de termólisis por craqueo térmico.

Durante las pruebas de reactividad se determinó que las fracciones extraíbles del fondo de vacío Palagua presentaron menores rendimientos de insolubles en tolueno, aunque su contenido de aromáticos y resinas fueron mayores con respecto las fracciones extraíbles del fondo de vacío Rubiales que, a su vez, contienen mayores valores de carbón catacondensado C_{aa} y pericondensado

C_{aaa}. Considerando los resultados de RMN, se encontró que el contenido y naturaleza del carbón aromático no es el único factor en la formación de insolubles en tolueno. Lo anterior se puede atribuir a que las fracciones extraíbles del fondo de vacío Palagua presentan mayores valores del parámetro molecular de sustitución alquílica C_{ar-alk}, los cuales proveen mayor formación de centros de radicales libres pero al mismo tiempo, estas nuevas especies tienen mayor probabilidad de ser estabilizados durante la etapa de hidrogenólisis. Los resultados son consistentes con los análisis de cromatografía de gases, en donde se determinó que el fondo de vacío Palagua y sus fracciones presentaron mayores consumos de hidrogeno con el aumento de la temperatura de reacción. De la misma manera, el incremento del contenido de sustitución alquílica y el grupo metilo en las fracciones del fondo de vacío Palagua, indica que estas fracciones experimentan mayores reacciones de escisión β, dando como resultado mayores rendimientos de productos livianos 525 °C-.

Los resultados mostraron que el producto de gases obtenidos en los dos procesos de reactividad presentaron composiciones similares. Sin embargo, el incremento del parámetro R_{iC/nC} ((R_{iC/nC} = i-C₄H₁₀ + i-C₅H₁₂)/(n-C₄H₁₀ + n-C₅H₁₂)) con respecto al proceso de hidrocraqueo catalítico reveló que la presencia de naftenato de molibdeno como precursor del MoS₂ en hidrogeno, produce reacciones de isomerización con mayor orientación hacia isoparafinas tipo i-C₄ y i-C₅.

Se desarrolló un modelo cinético de cuatro (4) pseudocomponentes y sus parámetros cinéticos fueron determinados en el intervalo de temperatura de 430 a 460 °C con el modelo de Monte Carlo, asumiendo un modelo global de descomposición de primer orden para dar una mejor comprensión de la distribución de los productos. Los resultados revelaron que los fondos de vacío en condiciones de craqueo térmico presentaron energías de activación en el orden creciente como líquidos 525 °C-, gas e insolubles en tolueno. Lo anterior indica que los últimos productos

cinéticamente están más influenciados por la temperatura. Por otra parte, se determinó que las energías de activación de los productos obtenidos a partir del fondo de vacío Palagua son mayores, lo cual indica que este fondo de vacío presenta mayor reactividad en comparación al fondo de vacío Rubiales, bajo las mismas condiciones de craqueo térmico. De la misma manera, los resultados mostraron que los productos 525 °C- presentan mayores velocidades de reacción hacia los productos de gas. Entre tanto, durante las pruebas de hidrocraqueo catalítico en presencia de naftenato de molibdeno, se disminuyeron las energías de activación para la formación de los productos. Sin embargo, los productos líquidos 525 °C- presentaron una mayor disminución en la energía de activación hacia insolubles en tolueno, lo cual indica que el catalizador formado MoS₂ favorece las reacciones de hidrogenación de los radicales libres de hidrocarburos presentes en el producto líquido 525 °C-.

Se realizó una caracterización de la composición molecular detallada de los fondos de vacío Rubiales y Palagua por clases de heteroátomos, con la técnica de espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier con fotoionización a presión atmosférica APPI (+) FT-ICR MS. Los resultados mostraron que la clase de hidrocarburo aromático HC presentó la mayor abundancia, seguida por las clases de componentes en orden decreciente como S1, N1, O1 y S2. Por otra parte, se determinó para todas las clases que la distribución de DBEs en las fracciones extraíbles, a partir de un mismo fondo de vacío con el aumento de la presión, se desplazan hacia mayores valores, lo cual indica que adquieren un mayor grado de aromaticidad. Por tanto, a medida que las fracciones se hacen más pesadas, muestran incrementos en la abundancia de DBE >22, y al mismo tiempo presentan disminución de DBE < 3; mientras la abundancia de las especies $11 < \text{DBE} < 22$ presentan diferencias poco significativas. De la misma manera, el aumento del límite planar en todas las clases de especies permitió establecer que, a

medida que las fracciones extraíbles se hacen más pesadas, su grado de condensación aromática aumenta.

Los resultados revelaron que los fondos de vacío presentaron, en condiciones de reactividad, disminución en el contenido de las clases de múltiples heteroátomos, debido a reacciones de transformación hacia hidrocarburos con clases de especies más simples. Asimismo, la reducción del contenido de especies de las clases de S1, N1 y O1 con el aumento de la temperatura de reacción, se puede atribuir a efectos de rechazo de carbono en forma de insolubles en tolueno y formación de productos gaseosos como H₂S y CO₂, entre otros. Por otra parte, los resultados mostraron incrementos del límite planar en los líquidos obtenidos por reactividad con el incremento de la temperatura, pero los resultados mostraron valores cercanos en los procesos de craqueo térmico e hidrocraqueo catalítico. Esto indica que, en los procesos de conversión las reacciones están gobernadas por reacciones de radicales libres. Entre tanto, el catalizador MoS₂ disperso formado in situ, disminuye la condensación entre radicales libres de hidrocarburos formados durante la reacción.

Los análisis realizados por APPI (+) FT-ICR MS mostraron resultados relevantes en la distribución de especies por clases de familias y grado de aromaticidad, a partir de la distribución de DBEs. Sin embargo, para complementar los estudios de caracterización se utilizaron las técnicas de GC/MS con el método de Robinson, y RMN, para determinar la distribución de la fracción de saturados y el contenido de diferentes grupos estructurales. Por tanto, se logró establecer que la fracción de saturados a partir de los fondos de vacío y sus fracciones extraíbles, están representados principalmente por compuestos tipo tricicloparafinas + (3 anillos fusionados). Además, se observó que estos compuestos también adquieren diferencias en su composición y complejidad, lo cual está asociado a mayores puntos de ebullición.

Los estudios realizados de análisis por mínimos cuadrados parciales, a partir de la información suministrada por APPI FT ICR MS son de gran importancia, teniendo en cuenta que la técnica permite realizar estudios con mayor detalle molecular por clases de heteroátomos, y al mismo tiempo permite explicar el comportamiento del rendimiento y calidad de los productos en los procesos de conversión. Por estas razones, para futuros trabajos se recomienda ampliar los estudios de reactividad para un mayor número de fondos de vacío, para comprender y predecir la calidad de los productos y sus rendimientos en cortos periodos de tiempo.

6. Apropiación social del conocimiento

1. Seis (6) artículos publicados.

- Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltene fractions in toluene. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (4), pp 3868–3877.
- Prediction and extension of curves of distillation of vacuum residue using probability functions. *J. Phys.: Conf. Ser.* 687 012093 (2016).
- Reactivity study of thermal cracking of vacuum residues. *J. Phys.: Conf. Ser.* 687 012094 (2016).
- Treatment of vacuum residues in hydroconversion conditions. *J. Phys.: Conf. Ser.* 687 012095 (2016).
- Prediction of the quality of coke obtained in processes of conversion from vacuum residues by using spectroscopy infrared FTIR-ART. *J. Phys.: Conf. Ser.* 687 012092 (2016).

- Estudio de la reactividad del craqueo térmico de un fondo de vacío típico de Colombia y sus fracciones, usando análisis termogravimétrico y extracción supercrítica. VIII INGEPET 2014 (NRTE-CP-AL-09-E).

2. Ocho (8) tesis de pregrado co-dirigidas en Ingeniería Química, Química e Ingeniería Metalúrgica.

- Estudio de la corrosión del acero 316 en condiciones de hidroconversión de fracciones pesadas del petróleo. (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2017).

- Caracterización de coques obtenidos en los procesos de conversión de fondos de vacío usando espectroscopia Raman y Quimiometría. (Codirector tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2016).

- Tratamiento térmico de fondos de vacío y sus fracciones SARA, usando análisis termogravimétrico y espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

- Conversión de fondos de vacío en condiciones de craqueo térmico. (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

- Metodología para la predicción y extensión de las curvas de destilación de los fondos de vacío usando funciones de probabilidad. (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

- Efecto de las condiciones de hidroconversión en la reactividad de fondos de vacío. (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

- Predicción de las propiedades de los coques obtenidos en los procesos de conversión de fondos de vacío usando espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR y Quimiometría. (Codirector tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

- Predicción de parámetros cinéticos en condiciones de reactividad de fracciones pesadas del petróleo. (Director tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, UIS. Escuela de Ingeniería Química, 2015).

3. Once (11) ponencias internacionales y un (1) producto tecnológico con el Instituto Colombiano del Petroleo, ICP.

- Industry and Science Advisory Board Meetings (IAB, SAB). Lawrence KS, United States. April 18-19, 2016. Batch Hydrocracking Conversion of Vacuum Residues Using a Homogeneous Catalyst.

- 3rd International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology – IMRMPT. 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. Bucaramanga, Colombia. 4 a 9 de Mayo de 2015. Prediction of the quality of coke obtained in process of conversion from vacuum residues by using spectroscopy infrared FTIR-ART.

- 3rd International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology – IMRMPT. 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. Bucaramanga, Colombia. 4 a 9 de Mayo de 2015. Kinetic study of thermal cracking of vacuum residues and its SARA fractions by using thermogravimetry.

- 3rd International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology – IMRMPT. 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. Bucaramanga, Colombia. 4 a 9 de Mayo de 2015. Methodology for the prediction and extension of curves of distillation of vacuum residue using probability functions.

- 3rd International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology – IMRMPT. 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. Bucaramanga, Colombia. 4 a 9 de Mayo de 2015. Reactivity study of thermal cracking of vacuum residues.
- 3rd International Meeting for Researchers in Materials & Plasma Technology – IMRMPT. 1st Symposium on Nanoscience and Nanotechnology. Bucaramanga, Colombia. 4 a 9 de Mayo de 2015. Reactivity study of vacuum residues in hydroconversion conditions.
- 249th ACS National Meeting & Exposition. Denver, United States. 22–26 March 2015. Compositional changes in uncracked and hydrocracked vacuum residue and its molecular distillation cut and end-cut by (+) APPI FTICR MS.
- 249th ACS National Meeting & Exposition. Denver, United States. 22–26 March 2015. Improved characterization and fractionation of vacuum residues of heavy crude oils using supercritical fluid extraction.
- International Scientific Committee ICCET. Rio de Janeiro, Brazil. Febrero 27 y 28 de 2014. Density Determination by Dilution for Extra Heavy Oil Residues Obtained Using Molecular Distillation and Supercritical Fluid Extraction as Upgrading and Refining Process.
- 2014 AIChE Annual Meeting. Atlanta Marriott Marquis. November 16-21, 2014. Characterization of vacuum residues typical of Colombia with supercritical hexane.
- Congreso Internacional de Exploración y Explotación de Hidrocarburos, INGEPET VIII. Lima, Perú. Noviembre 3 al 7 de 2014. Estudio de la reactividad del craqueo térmico de un fondo de vacío típico de Colombia y sus fracciones, usando análisis termogravimétrico y extracción supercrítica.

- Producto tecnológico en Ecopetrol - ICP 2012: Metodología de Extensión de curvas TBP a partir de caracterización de fracciones de fondos de vacío obtenidas mediante destilación molecular.

Referencias Bibliográficas

Abdolhossein Hemmati-Sarapardeha, Reza Alipour-Yeganeh-Marand, Ali Naseri, Anoush Safiabadi, Farhad Gharagheizi, Poorandokht Ilani-Kashkouli, Amir H. Mohammadi. *Fluid Phase Equilibria* 354 (2013) 177-184.

Abourriche, A.; Oumam, M.; Hannache, H.; Adil, A.; Pailler, R.; Naslain, R.; Birot, M.; Pillot, J. P. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009, 51, 24.

Afroz Eshraghian, Maen M. Husein. *Fuel*. 2017, 190, 396–408.

Aijun Guo, Xuejun Zhang, Zongxian Wang. *Fuel processing technology* 89 (2008), 643- 650.

Akbarzadeh, K.; Ayatollahi, S.M. Moshfeghian, H. Alboudwarej, H.W. Yarranton. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43, 2004, 31-39.

Akrami H.A, Yardim M. F, Akar A, Ekinçi E. *Fuel* 1997, Vol. 76, No. 14/15, pp. 1389-1394.

Alboudwarej H., Felix J., Taylor S., Badry R., Bremner C., Brough B., Skeates C., Baker A., Palmer D., Pattison K., Beshry M., Krawchuk P., Brown G, Calvo R., Cañas Triana J. A., Hathcock R., Koerner K., Hughes T., Kundu D., López Cárdenas J., West C. *Oilfield Review*. 2006; 18 (2): 38-59.

Alexander Santamaría, Fanor Mondragón, Alejandro Molina, Nathan D. Marsh, Eric G. Eddings, Adel F. Sarofim. *Combustion and Flame* 146 (2006) 52–62.

Ali H. Alshareef, Khalid Azyat, Rik R. Tykwinski, and Murray R. Gray. *Energy Fuels* 2010, 24, 3998–4004.

Alicia Beatriz Pomilio, Eduardo Alberto Bernatené, Arturo Alberto Vitale. *Acta Bioquím Clín Latinoam* 2011; 45 (1): 47-79.

Altoé, R., M.C.K. de Oliveira, H.E. Lopes, C. Teixeira, L.C.M. Cirilo, E.F. Lucas, G. Gonzalez. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 445, 2014, 59–66.

Alvarez, E.; Marroquín, G.; Trejo, F.; Centeno, G.; Ancheyta, J.; Díaz, J. A. I. Fuel 2011, 90, 3602.

Andersen, S. and Birdi, K. En: Fuel Science and Technology International. Vol. 8, No. 6 (1990); p. 593 – 615.

Anderson, K., Goodrich, P., Hardacre, C., Hussain, A., Rooney, D.W., Wassell, D. Fuel 108 (2013) 715–722.

Andre Hauser, Faisal AlHumaidan, Hassan Al-Rabiah, and Mamun Absi Halabi. Energy Fuels 2014, 28, 4321-4332.

Andre Hauser, Faisal AlHumaidan, Hassan Al-Rabiah. Fuel 113 (2013) 506-515.

André J. Simpson, David J. McNally, Myrna J. Simpson. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 58 (2011) 97–175.

André J. Simpson, David J. McNally, Myrna J. Simpson.. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 58 (2011) 97-175.

Angeles, M.J., Leyva, C. Ancheyta, J., Ramírez, S. Catalysis Today. 2014, 220-222, 274- 294.

Aparicio, M., 2002. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante, aplicaciones a la industria petroquímica. 1 ed. Tarragona: Universidad de Rovira y Virgili, Departamento de química analítica y química orgánica.

Arash Karimi / Kuangnan Qian, William N. Olmstead, Howard Freund, Cathleen Yung, and Murray R. Gray. Energy Fuels. 2011, 25, 3581-3589.

Ashtari, M.; Ashrafizadeh, S. N.; Bayat, M. Journal of Petroleum Science and Engineering 2012, 82–83, 44.

Ashtari, M.; Bayat, M.; Sattarin, M. *Energy Fuels* 2011, 25, 300.

ASTM D 4530 – 00. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method).

ASTM D 6352-04 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography..

ASTM D 7169 – 05 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.

ASTM D 7213 – 05. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 to 615°C by Gas Chromatography.

ASTM D-2007. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method 1. 1998.

ASTM D2549 – 02 (2012). Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography.

ASTM D3172 - 13. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.

ASTM D3174 - 12. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.

ASTM D3175 - 11. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.

ASTM D-3279. Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. 1990.

ASTM D3302/D3302M - 15. Standard Test Method for Total Moisture in Coal.

ASTM D5292 - 99 (2009). Standard Test Method for Aromatic Carbon Contents of Hydrocarbon Oils by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.

ASTM D7582 - 15. Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis.

ASTM: D5865 - 13. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.

ASTM: D5865 - 13. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.

Babita Behera, Siddharth S. Ray, I.D. Singh. Fuel 87 (2008) 2322-2333.

Bacaud, R. Fuel. 2014, 117, 624–632.

Barth, E. J. Science and Tecnology, Gordon and Breach Science Publishers, 1984, 112-170 y 182-207.

Baugh T D., Grande K., Mediaas H., Vindstad J. E., Wolf N. O., The discovery of high molecular weight naphthenic acids (Arn acid) responsible for calcium naphthenates deposits, 2005, SPE 93011, presented at the 7th International Symposium on Oilfield Chemistry, Aberdeen, UK, May 11-12.

Baugh T. D., Wolf N. O., Mediaas H., Vindstad J. E., Grande K. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 2004, 49 (3), 274-276.

Behera, B.; Ray, S. S.; Singh, I. D. Fuel 2008, 87, 2322.

Behrenbruch, P.; Dedigama, T. Journal of Petroleum Science and Engineering 2007, 57, 166.

Belma Demirel, Shaoli Fang, Edwin N. Givens. Applied Catalysis A: General 201 (2000) 177–190.

Belma Demirel, Shaoli Fang, Edwin N. Givens. Applied Catalysis A: General 201 (2000) 177–190.

Boduszynski, M. M. Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 2002, 224, U275.

Boduszynski, M.M. Petroleum Chemistry Division Preprints, 2002. 47(4), 329-330.

Boeva, R. S.; Kotov, S. V.; Jordanov, N. React. Kinet. Catal. Lett. 1984, 24, 239.

Boeva, R., KotoV, S., and NI. Jordanov, React. Kinet. Catal. Lett., 24, 239—242 (1984).

Boletín estadístico de Minas y Energía 2007 – 2011. República de Colombia Ministerio de Minas y Energía.

Bonilla, H. INGEOMINAS. 1989.

Brandal O., Interfacial (O/W) properties of naphthenic acids and metal naphthenates, naphthenic acid characterization and metal naphthenate inhibition, 2005, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.

Bridjanian. H, Khadem Samimi. Petroleum & Coal. 2011, 53 (1), 13-21.

Briker, Y., Rahimi, P., Iacchelli, A. Ring and C. Fairbridge. Spring (ANAHEIM), 1999, 44 (1).

Budeebazar Avid, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, and Ikuo Saito. Energy Fuels, 2004, 18 (6), pp 1792-1797.

Caanova, M. M. Refinado de aceites usados. Universidad de Vigo 2003.

Carauta, A. N. M.; Seidl, P. R.; Chrisman, E. C. A. N.; Correia, J. C. G.; Menechini, P. d. O.; Silva, D. M.; Leal, K. Z.; de Menezes, S. M. C.; de Souza, W. F.; Teixeira, M. A. G. Energy Fuels 2005, 19, 1245.

Carrillo, J.A, Corredor, L. M. Ingeniería química, 2008, N°. 459, págs. 92-104.

Castañeda, L. C.; Muñoz, J. A. D.; Ancheyta, J. Fuel 2012, 100, 110.

Castañeda, L.C., Muñoz, J.A.D., Ancheyta, J. Fuel 100, 2012, 110–127.

Castro, L. V, Vasquez, F. Energy & Fuels, 2009, Volume 23, p. 1603–1609.

Cavitt, S. B., Process for hydrocarbon soluble metal salts. Google Patents: 1971.

Ce Zheng, Mingming Zhu and Dongke Zhang. Energy Procedia 75 (2015) 847 - 852.

Celio Pasquini, Aeronon Ferreira Bueno. Fuel. 2007, 86, 1927-1934.

Cesar Ovalles, Estrella Rogel, Jaime Lopez, Ajit Pradhan, and Michael Moir. Energy Fuels 2013, 27, 6552–6559.

Cesar Saldarriaga Bermúdez, Gladys Valderrama Cuellar. Métodos para análisis de carbón y coque. Ingeominas, 1988.

Chandra Mohan Sinnathambi and Norhusna Mohamad Nor. Journal of Applied Sciences, 12, 2013, 2479-2483.

Chang S. Hsu, Vladislav V. Lobodin, Ryan P. Rodgers, Amy M. McKenna, and Alan G. Marshall. Energy Fuels 2011, 25, 2174–2178.

Charles A. Eckert, John G. Van Alsten, Thomas. Stoicos. Environ. Sci. Technol. 1986, 20 (4), pp 319–325.

Ching, M. J. T. M.; Pomerantz, A. E.; Andrews, A. B.; Dryden, P.; Schroeder, R.; Mullins, O. C.; Harrison, C. Energy Fuels 2010, 24, 5028.

Cho Y, Kim YH, Kim S. Anal Chem 83, 2011, 6068-6073.

Christensen, L. H.; Agerbo, A. Anal. Chem. 1981, 53, 1788.

Christine W. Curtis and Joan L. Pellegrino. Energy & Fuels. 1989, 3, 160-168.

Christine W. Curtis and Joan L. Pellegrino. *Energy & Fuels*. 1989, 3, 160-168.

Chunming Xu, Keng H. Chung, Renan Wang. *Fuel*. 2005, Vol. 84, pag. 635-645.

Cindy-Xing Yin, Jeffrey M. Stryker, and Murray R. Gray. *Energy & Fuels*. 2009, 23, 2600-2605.

Cindy-Xing, Y.; Stryker, M. J.; Gray, M. R. *Energy & Fuels*. 2009, 23, 2600-2605

Cohelo, R. R., Hovell, I. De Bello Monte. M. B. *Fuel processing technology*. 2006. Vol. 87. pp. 325 - 333.

Cristina M.S. Sad, Ívina L. Santana, Milton K. Morigaki, Edna F. Medeiros, Eustáquio V.R. Castro, Maria F.P. Santos, Paulo R. Filgueiras. *Fuel*, Volume 150, 15 June 2015, Pages 705-710.

Da Silva Ramos A. C, Marlus Pinheiro Rolemberg, Lyzette Gonc-alves Moraes de Moura, Evaldo Lopez Zilio, Maria de Fa'tima Pereira dos Santos, Gaspar Gonzalez. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 102 (2013) 36-40.

Daniel J. O'Donnell, Stan O. Sigle, K.Darrell Berlin, Gene P. Sturm, James W. Vogh. *Fuel*, Volume 59, Issue 3, March 1980, Pages 166-174.

Dicho Stratiev, Ivelina Shishkova, Tania Tsaneva, Magdalena Mitkova, Dobromir Yordanov. *Fuel* 170 (2016) 115–129.

Dinneen, G. U.; Smith, J. R.; Van Meter, R. A.; Allbright, C. S.; Anthony, W. R. *Anal. Chem.* 1955, 27, 185.

Dong Liu, Zhongtao Li, Yue Fu, Yinghao Zhang, Peng Gao, Caili Dai, and Kaiyuan Zheng. *Energy Fuels*. 2013, 27, 3692–3698.

Douda, J. Alvarez, R. and Navarrete B. J. *Energy & Fuels* 2008, 22, 2619–2628.

Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. Principios de análisis instrumental. Ed. McGraw-Hill/Interamericana de España. Madrid. 2001. 410-870.

Du, H.; Li, M.; Liu, D.; Ren, Y.; Duan, Y. Applied Petrochemical Research 2015, 5, 89.

Duan, P.; Zhang, C.; Wang, F.; Fu, J.; Lü, X.; Xu, Y.; Shi, X. Catal. Today 2016, 274, 73.

Elena Alvarez, F. Gustavo Marroquín, Fernando Trejo, Guillermo Centeno, Jorge Ancheyta, José A.I. Díaz. Fuel 90 (2011) 3602-3607.

Esequivel, A. y Vargas, P. Tecnología en Marcha. Vol. 20-4 - Octubre - Diciembre 2007, pag. 41-50.

EunJung Bae, Jeong-Geol Na, Soo Hyun Chung, Hyun Sik Kim, and Sunghwan Kim. Energy Fuels 2010, 24, 2563-2569.

Eunkyong Kim, Myoung-han No, Jaesuk Koh, and Sungwhan Kim. Mass Spectrom. Lett. 2011 Vol. 2, No. 2, 41-44

Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Y., Akhemetov, B. R. Journal of Petroleum Science and Engineering. 2003, Vol. 37, pp. 135-143.

Ezio Tempesti, Paolo Ferruti, Elisabetta Ranucci, Alejandro Boyach, Giuseppe Airoidi. Reactive & Functional Polymers 26 (1995) 67-74.

Faisal AlHumaidan, Haitham M.S. Lababidi, Hassan Al-Rabiah. Fuel 103 (2013) 923-931.

Falla, F.S. Larini, G. A. C. and Quina, F. H. Journal of petroleum science and engineering, 51. 2006, pp. 127 - 137.

Fang-Jing Liu, Maohong Fan, Xian-Yong Wei, and Zhi-Min Zong. Mass Spectrometry Reviews, 2016, 1-37.

Farcasiu, M.; Smith, C. Energy Fuels 1991, 5, 83.

Farcasiu, M.; Smith, C. M.; Ladner, E. P. ACS Div. Fuel Chem. Preprints. 202nd Annual Meeting 1991, 1869.

Felipe Sanchez-Minero, Jorge Ancheyta, Guadalupe Silva-Oliver, Sergio Flores-Valle. Fuel 110 (2013) 318-321.

Fergoug, T., Boukratem, C., Bounaceur, B., Bouhadda, Y. Egyptian Journal of Petroleum (2016).

Fuhr, B. J.; Hawrelechko, C.; Holloway, L. R.; Huang, H. Energy Fuels 2005, 19, 1327.

Fukuyama, H. and Terai, S. Petroleum Science and Technology, 25:277–287, 2007.

García M. J., Ortiz, J. E. Industria y Minería (2003), 351, 31-40.

Giuseppe Bellussi, Giacomo Rispoli, Alberto Landoni, Roberto Millini, Daniele Molinari, Erica Montanari, Daniele Moscotti, Paolo Pollesel. Journal of Catalysis. 2013, 308, 189–200.

Gray, M. R. Ind. Eng. Chem. 1990. Vol. 29. 505 - 512.

Gray. R, M. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils. 1994.

Guangua Yang, Renan Wang. Journal of petroleum science & engineering. 1999, Vol. 22, p 47-52.

Guilherme P Dalmaschio, Majorie Mara Malacarne, Vinicius M. D. L. de Almeida, Wanderson Romão. Mass spectrometry. Volume 115, January 2014, Pages 190-202.

Guo, A.; Zhang, X.; Wang, Z. Fuel Process. Technol. 2008, 89, 643.

Haitham M.S. Lababidi, Dduha Chedadeh, M.R. Riazi, Ayman Al-Qattan, Hamad A. Al-Adwani. Fuel 90 (2011) 719-727.

Hauser, A., AlHumaidan, F., Al-Rabiah, H. Fuel 113 (2013) 506-515.

- Hauser, A.; AlHumaidan, F.; Al-Rabiah, H.; Halabi, M. A. *Energy Fuels* 2014, 28, 4321.
- Hedrick, B.W.; seibert, K.D and crewe, C. *A New Approach to Heavy Oil And Bitumen Upgrading*. 2006.
- Heon Jung, Jang Sik Shin, Wang-Lai Yoon, Jong Soo Park, and Hotae Lee. *Energy & Fuels*. 2004, 18, 924-929.
- Hertkorn, N., Ruecker, C., Meringer, M., Gugisch, R., Frommberger, M., Perdue, E.M. *Anal Bioanal Chem* (2007) 389:1311–1327.
- Hiroshi Nagaishi, Edward W. Chan, Emerson C. Sanford, and Murray R. Gray. *Energy & Fuels* 1997, 11, 402-410.
- Hugo Ortiz-Moreno, Jorge Ramírez, Felipe Sanchez-Minero, Rogelio Cuevas, Jorge Ancheyta. *Fuel*. 2014, 130, 263–272.
- Hui Du, Ming Li, Dong Liu, Yuyang Ren and Yajing Duan. *Appl Petrochem Res*. 2015, 5, 89–98.
- Huiyan Zhang, Shanshan Shao, Rui Xiao, Dekui Shen, and Jimin Zeng. *Energy Fuels*, 2014, 28 (1), pp 52–57.
- Hussein Alboudwarej, Kamran Akbarzadeh, James Beck, William Y. Svrcek, and Harvey W. Yarranton. *AIChE Journal* 49, 2003, 2948-2956.
- Ingvar Eide and Kolbjørn Zahlsten. *Energy & Fuels* 2005, 19, 964-967.
- Irwin A. Wiehe. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 530-536.
- Ishihara, A.; Morita, S.; Kabe, T. *Fuel* 1995, 74, 63.
- Jaber, J.O., Probert. S. D. *Fuel Processing Technology*. 2000, 63, 57–70.

Jan Mosio-Mosiewski, Ireneusz Morawski. *Applied Catalysis A: General* 283, 2005, 147–155

Jang Mi Jin, Sunghwan Kim, and Justin E. Birdwell. *Energy Fuels* 2012, 26, 1054-1062.

Jeremiah M. Purcell, Priyanka Juyal, Do-Gyun Kim, Ryan P. Rodgers, Christopher L. Hendrickson, and Alan Marshall, G. *Energy & Fuels* 2007, 21, 2869-2874.

Jhon M. Prausnitz, Rudiguer N. Lichtenthaler, Edmundo Gomes de Azevedo. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall Iberia, Madrid. Tercera edición, 2000. 254-260.

Jia, N.; Moore, R. G.; Mehta, S. A.; Ursenbach, M. G. *Fuel* 2009, 88, 1376.

John Kollar Wallington, N.J. June 29, 1964. Patente: 3362972

John, K. W., Process for the preparation of certain molybdenum and vanadium salts. Google Patents: 1968.

Juan-Carlos Poveda, Daniel-Ricardo Molina and Edgar-Francisco Pantoja-Agreda. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 5 Num. 4 Jun. 2014* Pag. 49- 60.

Jung Moo Lee, Sangcheol Shin, Seonju Ahn, Jeong Hwan Chun, Ki Bong Lee, Sungyong Mun, Sang Goo Jeon, Jeong Geol Na, Nam Sun Nho. *Fuel Processing Technology*, 119, 2014, 204–210.

Kapur, G.S, Anju Chopra and A. S. Sarpal. *Energy Fuels*, 2005, 19 (3), pp 1065-1071

Karacan O, Kok MV. *Energy Fuels* 1997;11:385–91.

Kawarpal Singh, Bernhard Blümich. *Trends in Analytical Chemistry* 83 (2016) 12-26.

Keiko Miyabayashi, Yasuhide Naito, Mami Yamada, Mikio Miyakea, Masaru Ushio, Jun Fuchigami, Ryuzo Kuroda, Takashi Ida, Kumi Hayashida, Hisaya Ishihara. *Fuel Processing Technology*, 89, 4, 2008, 397-405.

Keiko Miyabayashia, Yasuhide Naito, Mami Yamada, Mikio Miyake, Masaru Ushio, Jun Fuchigami, Ryuzo Kuroda, Takashi Ida, Kumi Hayashida, Hisaya Ishihara. Fuel processing technology 2008, 89, 397-405.

Kejing Li, Babajide A. Akeredolu, Andrew M. Renehan, Yuan Yang, Michael Batzle, Robert J. Evans, John R. Dorgan, Matthew W. Liberatore, Andrew M. Herring. Fuel 103 (2013) 843-849.

Keng H. Chung, Chunming Xu, Yunxiang Hu, Renan Wang. Oils and gas. 1997, Jan. 20. P 66-69.

Keng H. Chung. Chunming Xu, Yunxiang Hu, Renan Wang. Oil & Gas Journal. Jan 20, 1997. pp. 66 - 69.

Khulbe KC, Sachdev AK, Mann RS, Davis S. Fuel Process Technol 1984;8:259-66.

Kim, H.; Curtis, C. W. Energy Fuels 1990, 4, 206.

Kok, M. V. Thermochemica Acta. 1993, 214, 315-324.

Kok, M. V.; Karacan, O. Journal of Thermal Analysis. 1998, 52, 781-788.

Koolen HH, Swarthout RF, Nelson RK, Chen H, Krajewski LC, Aepli C, McKenna AM, Rodgers RP, Reddy CM. Energy Fuels 29, 2015, 641-648.

Kuangnan Qian, Kathleen E. Edwards, Gary J. Dechert, Stephen B. Jaffe, Larry A. Green, and William N. Olmstead. Anal. Chem. 2008, 80, 849-855.

Kuangnan Qian, Kathleen E. Edwards, John H. Diehl, and Larry A. Green. Energy & Fuels 2004, 18, 1784-1791.

Kuangnan Qian, Skillman, NJ. (US); Kathleen E. Edwards, Freehold, NJ (US); Allthony S. Mennito, Flemington, NJ (US); Roland B. Saeger, Runnemede, NJ (Us). US 2012/0153139 A1. 2012.

Kui Zhang, Jian Yu, Shiqiu Gao, Changming Li, and Guangwen Xu. *Energy Fuels* 2017, 31, 1362-1369.

Kun Chao, Yanling Chen, Jian Li, Xianmin Zhang, Bingyang Dong. *Fuel Processing Technology* 104, 2012, 174-180.

Larson, M. L., Method for making molybdenum naphthenate product. Google Patents: 1971.

Lateefah A. Stanford, Sunghwan Kim, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. *Energy Fuels*, 2006, 20 (4), pp 1664–1673.

Laurie L. Williams, James B. Rubin, and H. W. Edwards. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 4967-4972.

León A. Y, Martha-Josefina Parra. *C.T.F Cienc. Tecnol. Futuro.* 2010, vol.4 no.2, 101-112.

León A.Y, Parra M, Grosso, J.L. *C&TF Science Technology and Future Magazine.* 2008, Vol 3, 129-142.

León Adan-Yovani and Martha-Josefina Parra. *CTF*, 2010, vol.4 (2), 101-112.

Leon, A. Y.; Parra, M. J. *Ct&F-Ciencia Tecnologia Y Futuro* 2010, 4, 101.

Li, S.; Zhang, Q.; Yao; Sun, X.; Fan, Q.; Chen, J. *Energy Fuels* 2007, 21, 1145.

Lilla Molnárné Guricza and Wolfgang Schrader. *Journal of Chromatography A.* 2016, 1-22.

Lin Zhou, Zhang YaHe Zhang, SuoQi Zhao, ChunMing Xu, Keng H. Chung, Quan Shi. *Science China Chemistry*, 2013, Volume 56, 874–882.

Lina Navarro, Mario Álvarez, Jorge-Luis Grosso y Uriel Navarro. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 2 Núm. 5 Dic. 2004.* 53 - 67.

Linzhou Zhang, Zhen Hou, Scott R Horton, Michael T Klein, Quan Shi, Suoqi Zhao, and Chunming Xu. *Energy Fuels*, 2014, 28 (3), pp 1736-1749.

Linzhou Zhang, Zhiming Xu, Quan Shi, Xuewen Sun, Na Zhang, Yahe Zhang, Keng H. Chung, Chunming Xu, and Suoqi Zhao. *Energy Fuels* 2012, 26, 5795-5803.

Liu Yingrong; Wang Wei; Hu Qiuling; Zhu Yuxia; Deng Jinghui; Tian Songbai. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 2012, Vol. 14, No. 2, pp 18-24.

Liu, C.; Zhu, C.; Jin, L.; Shen, R.; Liang, W. *Fuel Process. Technol.* 1999, 59, 51.

Long, J.; Shen, B.; Ling, H.; Zhao, J.; Lu, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 11259.

M. Nikookar, M. R. Omidkhan, and G. R. Pazuki. *Petroleum Science and Technology* 2008, 26:1904-1912.

Magendie, G.; Guichard, B.; Espinat, D. *Catal. Today* 2015, 258, Part 2, 304.

Mahdi Mirzaee, Bahram Bahramian, Jafar Gholizadeh, Abdollah Feizi, Roghayeh Gholami. *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 160–168.

Manoj Balachandran. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5, 367-372.

Manoj, B. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5, 367-372.

Maowen Li, Dingsheng Cheng, Xiaohua Pan, Lirong Dou, Dujie Hou, Quan Shi, Zhigang Wen, Youjun Tang, Sneha Achal, Marina Milovic, Luc Tremblay. *Organic Geochemistry* 41 (2010) 959–965.

Mar Juárez, E. Ortega García, Schacht Hernández, F.J. P. *Fuel* Volume 135, 1 November 2014, Pages 51–54.

Marcílio Pelicano Ribeiro.. *Revista eletrônica de petróleo e gas.* Ano I, n. 1, 2013, 24 – 29.

Marcos Millan, Mahtab Behrouzi, Fatma Karaca, Trevor J. Morgan, Alan A. Herod, Rafael Kandiyot. *Catalysis Today* 109 (2005) 154-161.

Marisol Faraldos, Consuelo Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC). Madrid. 2012.

Martha L. Chacón-Patiño, Cristian Blanco-Tirado, Jorge A. Orrego-Ruiz, Andrea Gómez-Escudero, and Marianny Y. Combariza. *Energy Fuels*, 2015, 29 (10), pp 6330-6341.

Martinez-Escandell. M, Torregrosa. P, Marsh. H, Rodriguez. F. R, Santamaria-Ramirez. R, Gomez de Salazar. C, Romero, P. E. *Carbon* 37, 1999, 1557 – 1582.

Mary Ellen P. McNally, Connie M. Deardorff, and Tarek M. Fahmy. *Supercritical Fluid Technology*, Chapter 12, 1992, pp 144-164. ACS Symposium Series, Volume 488.

McHugh, M.A., Krukonis, V.J. *Supercritical Fluid Extraction- Principles and Practice*, Butterworths, Boston (1986).

Mei Liu, Linzhou Zhang, Suoqi Zhao, and Dezhi Zhao. *Energy Fuels*, 2016, 30 (1), pp 740–747.

Melvin L. Larson, Royal Oak, Mich. Patent 1971, 3598847.

Merdrignac, I., and Espinat, D. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 7-32.

Mieczyslaw M. Boduszynski. *Energy Fuels*, 1988, 2 (5), pp 597–613.

Mikhail A. Varfolomeev, Andrey Galukhin, Danis K. Nurgaliev, Mustafa V. Kok. *Fuel* 186 (2016) 122-127.

Milind D. Deo, Jongsic Hwang and Francis V. Hanson. *Fuel*, Volume 71, 1992, 1519-1526.

Mohamed Chehbouni. Environmental, synthetic, and materials applications of molybdenum trioxide. Thesis Chemical Engineer, University of Applied Sciences Aachen, Germany 1999.

Mohammad A. Khadim, Mohammad A. Sarbar. Journal of Petroleum Science and Engineering 23 1999. 213 - 221.

Mohammad Farhat Ali, Saeed Abbas. Fuel Processing Technology. 2006, 87, 573-584.

Mohammad Marufuzzaman and Amr Henni. The canadian journal of chemical engineering, vol 93, 2015, pp 553-564.

Mohan S. Rana, Vicente Sámano, Jorge Ancheyta, J.A.I. Diaz. Fuel 86 (2007) 1216-1231.

Mortada Daaou, Asma Larbi, Bruno Martínez-Haya, Marek Rogalski. Journal of Petroleum Science and Engineering, 138, 2016, 50-56.

Muller, A. L. H., Picoloto, R. S. & Mello, P. A., 2012. Spectrochimica acta, Parte A (89), pp. 82-87.

Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer publishing, 2007, 63-93.

Murat K. N., Michael L. E., Agar, N.Y., and Jeffrey N. Agar. J Am Soc Mass Spectrom. 2010; 21(7): 1218-1222.

Mustafa Versan Kok, Kiyemet Gizem Gul. Thermochemica Acta 569 (2013) 66– 70.

Mustafa Versan Kok, M. RehaPamir.. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 55 (2000) 185–194.

Mutelet, F., R. Ekulu, R. Solimando & M. Rogalski. (2004). Energy and Fuels. 18(3): 667 - 673.

Neeraj Rai, J. Ilja Siepmann, Nathan E. Schultz, and Richard B. Ross. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15634-15641.

Nguyen, M. T.; Nguyen, N. T.; Cho, J.; Park, C.; Park, S.; Jung, J.; Lee, C. W. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016, 43, 1.

Nguyen, T. S.; Tayakout-Fayolle, M.; Lacroix, M.; Gotteland, D.; Aouine, M.; Bacaud, R.; Afanasiev, P.; Geantet, C. *Fuel* 2015, 160, 50.

Nicole E. Oro and Charles A. Lucy. *Energy Fuels*, 2013, 27 (1), pp 35-45.

Olga Bicáková, Pavel Straka. *Energy Conversion and Management* 116 (2016) 203–213.

Oliver C. Mullins, Ahmed Hammami, Alan G. Marshall and Eric Sheu. Springer. New York. 2007.

Ortiz-Moreno, H.; Ramírez, J.; Sanchez-Minero, F.; Cuevas, R.; Ancheyta, J. *Fuel* 2014, 130, 263.

Ostlund, A., Wattana, P., Nydén, M., and Fogler, S. *Journal of colloid and interface science*. 2004. Vol. 271, pp. 377-380.

Ovalles, C.; Rogel, E.; Lopez, J.; Pradhan, A.; Moir, M. *Energy Fuels* 2013, 27, 6552.

Oviawe, A. P.; Nicole, D.; Gerardin, R. *Fuel* 1995, 74, 259.

Palacio, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Mark P. Barrow, Hernandez, R.F., Mejía-Ospino, E. *Fuel* 171 (2016) 247-252.

Panariti A, N. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna. *Applied Catalysis A: General* 204, 2000, 203–213.

Pankaj Tiwari, MilindDeo. *Fuel* 94 (2012) 333-341.

Parlov Vuković, J.; Novak, P.; Plavec, J.; Friedrich, M.; Marinić Pajc, L.; Hrenar, T. *Croat. Chem. Acta* 2015, 88, 89.

Parra M. J, León A.Y, and Hoyos L.J. *CT&F. Volumen 4 número 2 - Diciembre 2010.*

Parra M. P, León A. Y, Hoyos L. J. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro. 2010, Vol. 4 Num. 2, 83 - 90.*

Pasquini, C. and Ferreira, B. A. *Fuel*, 86. 2007, pp. 1927 - 1934.

Pasquini, C.; Bueno, A. F. *Fuel* 2007, 86, 1927.

Pena, M. T.; Casais, M. C.; Mejuto, M. C.; Cela, R. *Anal. Chim. Acta* 2008, 626, 155.

Per Redelius. *Energy & Fuels* 2004, 18, 1087-1092.

Peter Behrenbruch, Thivanka Dedigama. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57 (2007) 166-180.

Petersen, J. C. *Transportation Research Record*, 1990, 2, 1-10.

Piskorz, J.; Radlein, D. S. A. G.; Majerski, P.; Scott, D. S., *Hydrotreating of heavy hydrocarbon oils in supercritical fluids. Google Patents: 1996.*

Potapenko, O. V.; Doronin, V. P.; Sorokina, T. P.; Talsi, V. P.; Likholobov, V. A. *Appl. Catal., B* 2012, 117-118, 177-184.

Poveda J. C, Daniel-Ricardo Molina and Edgar-Francisco Pantoja-Agreda. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro - Vol. 5 Num. 4 Jun. 2014 Pag. 49- 60.*

Poveda, J. C.; Molina, D. R. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2012, 84-85, 1.

Pratap Rikka, B. Pharm. Spectrometric identification of naphthenic acids isolated from crude oil. Texas State University-San Marcos. 2007.

Rajesh K Gupta, Poonam Gera. International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science. Vol. 03, 2015, 643-656.

Ramazan Oguz Caniaz, Can Erkey. Chemical engineering research and design, 2014, 92, 1845–1863.

Rana, M. S.; Sámano, V.; Ancheyta, J.; Diaz, J. A. I. Fuel 2007, 86, 1216.

Redelius, P.; Soenen, H. Fuel 2015, 140, 34.

Reza Asgharzadeh Shishavan, Mohammad Ghashghae, Ramin Karimzadeh. Fuel Processing Technology 92 (2011) 2226–2234.

Reza Asgharzadeh Shishavan, Mohammad Ghashghae, Ramin Karimzadeh. Fuel Processing Technology 92 (2011) 2226-2234.

Reza Asgharzadeh Shishavan, Mohammad Ghashghae, Ramin Karimzadeh. Fuel Processing Technology 92 (2011) 2226-2234.

Rezaei, H.; Liu, X.; Ardakani, S. J.; Smith, K. J.; Bricker, M. Catal. Today 2010, 150, 244.

Riazi M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. 1st ed. ASTM Manual Series, American Society of Testing and Materials. Philadelphia, PA, 2005.

Riazi. M. R. and Al-Sahhaf. T. Fluid Phase Equilibria 117 1996. p. 217 - 224.

Rosa I. Rueda-Velasquez, Howard Freund, Kuangnan Qian, William N. Olmstead, and Murray R Gray. Energy Fuels. 2013, 27, 1817-1829.

Rueda-Velasquez, R. I.; Freund, H.; Qian, K.; Olmstead, W. N.; Gray, M. R. Energy Fuels 2013, 27, 1817-1829.

Rueda-Velasquez, R. I.; Freund, H.; Qian, K.; Olmstead, W. N.; Gray, M. R. *Energy Fuels* 2013, 27, 1817-1829.

Rustam N. Magomedova, Artem V. Pripakhayloa, Tatiana A. Maryutina. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017, 119, 150–158.

San Filippo, Domenico. *Bottom Of the Barrel Technology Within Refining Extracting Additional Value From Oil Feedstocks From San Donato Milanese*. Italy. 2009.

Sanches F, P., Aldrigui L. S., Rasmussen B. G., Oliveira M. G., Sampaio, D. M., Bastos, C. E. *Microchemical Journal*, Volume 135, November 2017, Pages 226-238.

Sánchez-Lemus, M.C., Schoeggl, F., Taylor, S .D., Yarranton, H. W. *Fuel* 180 (2016) 457-472.

Sanchez-Minero, F., Ancheyta, J., Silva-Oliver, G., Flores-Valle, S. *Fuel* 110 (2013) 318-321.

Sang Goo Jeona, Jeong-Geol Na, Chang Hyun Ko, Ki Bong Lee, Nam Sun Rho, Seung Bin Parkc. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 606–610.

Sapkale G. N, Patil S. M, Surwase U. S, Bhatbhage P. K. *Int. J. Chem. Sci.:* 8(2), 2010, 729-743.

Sawarkar, A. N., Pandit, A. B, and Joshi, J. B. *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85(A4): 481–491.

Saytro, A. Marco and Yarranton Harvey. *Energy and fuels*. 2009. Vol 23. Pag. 3960-3970.

Scott, D. S.; Radlein, D.; Piskorz, J.; Majerski, P.; deBruijn, T. J. W. *Fuel* 2001, 80, 1087.

Scott, D.S . D Radlein, J Piskorz, P Majerski, Th.J.W deBruijn. *Fuel*, 80, 2001, 1087–1099.

Selma E. Guigard and Warren H. Stiver. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3786-3792.

Seng-Li Chen, Sheng-Sheng J, Yun-Hua Luo and Suo - Qi Zhao. *Fuel* 1984. Vol. 73, pp 439-442.

- Shang, H.; Liu, Y.; Shi, J.-C.; Shi, Q.; Zhang, W.-H. *Fuel Process. Technol.* 2016, 142, 250.
- Shaoping Li, Qi Zhang, Yao Yao, Xin Sun, Qiang Fan, and Jianliang Chen. *Energy & Fuels*. 2007, 21, 1145-1150.
- Sharma, Y. K., Adhvaryu, A., Perez, J. M., Erhan, S. Z. *Fuel Proces. Teh.* 89 (2008) 984-991.
- Shu-An Qian, Chung-Feng Li, Peng-Zhou Zhang. *Fuel*, Volume 63, Issue 2, February 1984, Pages 268-273.
- Siavash Ashoori, Mehdi Sharifi, Mohammad Masoumi, Mehdi Mohammad Salehi. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 2017, 209-213.
- Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., *Spectrometric identification of organic compounds*, 1991, 5th edition, John Wiley and Sons.
- Singh, J.; Kumar, S.; Garg, M. O. *Fuel Process. Technol.* 2012, 94, 131.
- Singh, K., Blümich, B. *Trends in Analytical Chemistry* 83 (2016) 12-26.
- Speight, J. G., 2006. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5 ed. New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Stanley Bruce Cavitt. Sept. 17, 1969. Patente: 3595891.
- Stashenko, E., Martínez, J. R., Castrillón, J. *Boletín de Geología* Vol. 36, N° 1, enero-junio de 2014.
- Stoyanov, S. R.; Yin, C.-X.; Gray, M. R.; Stryker, J. M.; Gusarov, S.; Kovalenko, A. *Can. J. Chem.* 2013, 91, 872.
- Stratiev, D.; Dinkov, R.; Petkov, K.; Stanulov, K. *Petroleum & Coal* 2010, 52, 35.

Stratiev, D.; Shishkova, I.; Tsaneva, T.; Mitkova, M.; Yordanov, D. *Fuel* 2016, 170, 115.

Stratiev, D., Dinkov, R., Petkov, K., Stanulov, K. *Petroleum & Coal* 52(1) 35-43, 2010.

Stratiev, D., Dinkov, R., Petkov, K., Stanulov, K. *Petroleum & Coal*. 2010, 52(1), 35-43.

Subramanian, M, Hanson, F.V. *Fuel Processing Technology*, 1998, 55, 35-53.

Suoqi Zhao, Renan Wang, and Shixioing Lin. *Petroleum Science and Technology of 2006*. Vol. 24, p 297 – 318.

Suoqi Zhao, Zhiming Xu, Chunming Xu, Keng H. Chung, Renan Wang. *Fuel* 2005, Vol. 84, p 635-645.

Svetlana Rudyk, Pavel Spirov, Rashid Al-Hajri, Gholamreza Vakili-Nezhaad. *Journal of CO2 Utilization*, 17, 2017, 90-98.

Tarifa, E. Enrique. Erdmann, E. Humana, D. Franco, S. Fuentes, L. Vol. 28 No. 1, Abril 2008. Pag. 50 - 56.

Teravainen, M. J.; Pakarinen, J. M. H.; Wickstrom, K.; Vainiotalo, P. *Energy Fuels* 2006, 21 (1), 266-273.

Thanh Son Nguyen, Melaz Tayakout-Fayolle, Marie Ropars, Christophe Geantet. *Chemical Engineering Science*. 2013, 94, 214–223.

Thieres M.C. Pereira, Gabriela Vanini, Emanuele C.S. Oliveira, Felipe M.R. Cardoso, Felipe P. Fleming, Alvaro C. Neto, Valdemar Lacerda Jr., Eustáquio V.R. Castro, Boniek G. Vaz, Wanderson Romão. *Fuel* 118 (2014) 348-357.

Tie-Pan Shi, Yun-Xiang Hu, Zhi-Ming Xu, Tong Su, and Ren-An Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 3988-3992.

Timo Kekalainen, Jaana M. H. Pakarinen, Kim Wickstrom, and Pirjo Vainiotalo. *Energy Fuels* 2009, 23, 6055–6061.

Tissot, B. *Oil and Gas Science and Technology*. 1981, 36, 4, 429-446.

Tomomi Sugino, Ayako Kido, Naoto Azuma, Akifumi Ueno, and Yasuo Udagawa. *Journal of Catalysis* 190, 118–127 (2000).

Topsøe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis*. In *Catalysis: Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; pp 1-269.

Tran Mai Huong, Kazuya Fukushima, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta. *Catalysis Communications* 7 (2006) 127–131.

Trejo F, Rana MS, Ancheyta J. *Catal Today* 2010;150:272–8.

Trejo, J. Ancheyta, T. J. Morgan, A. A. Herod, and R. Kandiyoti. *Energy & Fuels* 2007, 21, 2121-2128.

Turmanova, S. Ch., Genieva, S. D., Dimitrova, A.S., Vlaev. L. T. *Polymer Letters* Vol.2, No.2 (2008) 133–146.

Tye, C. T.; Smith, K. J. *Catal. Lett.* 2004, 95, 203.

UL-Hasan, M., Nahid. D, S., and Arab, M. *Fuel*, 1988, 67, 1131-1134.

Valerde, A. Garcia. *Extracción con fluidos supercríticos: principios y aplicaciones al análisis de residuos de plaguicidas*. 1995, ISBN 84-8108-094-2, págs. 141-154.

Vicente L. Cebolla, Luis Membrado, and Jesus Vela. *Energy & Fuels*. 1995, 9, 901-905.

Viet, T. T.; Lee, J. H.; Ma, F.; Kim, G. R.; Ahn, I. S.; Lee, C. H. *Fuel* 2013, 103, 553.

Wang L. Yoon, Ho T. Lee, H. Chung, Deuk K. Lee, Bong H. Lee, Young H. Wi and Chong Y. Kim. *Fuel*. 1997, 76, 5, 397 – 405.

Wang, J.; Anthony, E. J. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 157.

Wang, L.; Peng, Q.; Li, S.; Du, L.; Cai, H. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013, 19, 655.

Wang, S.; Chung, K.; Masliyah, J. H.; Gray, M. R. *Fuel* 1998, 77, 1647.

Wei Wang, Yingrong Liu, Zelong Liu, and Songbai Tian. *Energy Fuels*, 2016, 30 (2), pp 968-974.

Wei, X.; Ogata, E.; Zong, Z.; Zhou, S.; Qin, Z.; Liu, J.; Shen, K.; Li, H. *Fuel Process. Technol.* 2000, 62, 103.

Wenbao Jia, Yanquan He, Yongsheng Ling, Daqian Hei, Qing Shan, Yan Zhang, Jiatong Li. *Radiation Physics and Chemistry* 109 (2015) 17–22.

Wiehe, A. I. *Energy & Fuels* 1994, 8, 536-544.

Wiehe, I.A., and Liang, K.S. *Fluid Phase Equilibria*. 1996. 117. P. 201-210.

Workman J. J. *Analytical technologies*. 2005, pp. 18 - 23.

Xu Zhao, Yu Liu, Chunming Xu, Yuanyuan Yan, Yahe Zhang, Qingyu Zhang, Suoqi Zhao, Keng Chung, Murray R. Gray, and Quan Shi. *Energy Fuels* 2013, 27, 2874–2882.

Xu, C.; Hamilton, S.; Ghosh, M. *Fuel* 2009, 88, 2097.

Yahe Zhang, Linzhou Zhang, Zhiming Xu, Na Zhang, Keng H. Chung, Suoqi Zhao, Chunming Xu, and Quan Shi. *Energy Fuels* 2014, 28, 7448-7456.

Yahe Zhang, Linzhou Zhang, Zhiming Xu, Na Zhang, Keng H. Chung, Suoqi Zhao, Chunming

Yahya. H. K, Nabih A. I, and Ihsan. M. S. *Energy Conversion and Management*, 44. 2003, pp. 125-134.

Yin, C.-X.; Stryker, J. M.; Gray, M. R. *Energy Fuels* 2009, 23, 2600.

Ying Tang, Christine W. Curtis. *Fuel Processing Technology*. 1996, 46, 195-215.

Yongxia Miao, Guanzhong Lu, Xiaohui Liu, Yanglong Guo, Yanqin Wang, Yun Guo. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 306 (2009) 17–22.

Young Cheol Park, Jin-Young Paek, Dal-HeeBae, and Dowon Shun. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26(6), 1608-1612.

Young Hwan Kim and Sunghwan Kim. *Am Soc Mass Spectrom* 2010, 21, 386 – 392.

Yuji Fujioka, Masayuki Nishifuji, Koji Saito, Kenji Kato.. *NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT* No. 94 July 2006, 58-62.

Yunju Cho, Jeong-Geol Na, Nam-Sun Nho, SungHong Kim, and Sunghwan Kim. *Energy Fuels* 2012, 26, 2558-2565.

Yunju Cho, Matthias Witt, Young Hwan Kim, and Sunghwan Kim. *Anal. Chem.* 2012, 84, 8587-8594.

Zhan Gang Zhang, Shaohui Guo, Suoqi Zhao, Guangxu Yan, Langi Song, and Libo Chen. *Energy and Fuels*. 2009, 23. P. 374-385.

Zhao, S. Sparks, B.D, Kotlyar, L.S, Chung, K. H. *Catalysis Today* 125 (2007) 122-136.

Zhao, S.; Wang, R.; Lin, S. *Pet. Sci. Technol.* 2006, 24, 285.

Zhi-Yong Zeng, Yuan-Yuan Xu and Yong-Wang Li. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (23), pp 9663–9669.

Zhu Xinji., Liu, Zelong, Tian, Songbai, Wang, Wei. Fuel 112 (2013) 105–110.

Z-xian Wang, Ai-Jun Guo, Guo-he Que. ACS Division of Fuel Chemistry 43 (1998) 758–761.

Zubair A. Chandio M. Ramasamy Hilmi B. Mukhtar. Chemical Engineering Research and Design, Volume 94, February 2015, Pages 573-583.

Apéndices

Apéndice A Ajuste de curvas tbp con funciones de probabilidad FDP

En la tabla A2.1 se reportan las funciones de probabilidad seleccionadas para describir la tendencia de las curvas de destilación de las fracciones más pesadas del petróleo. Por tanto, la comparación y selección de la función de probabilidad con mayor ajuste de las curvas TBP, se realizó con base en criterios estadísticos. La estimación de cada uno de os parámetros de las funciones de probabilidad se determinaron con regresión no lineal con el uso de la herramienta solver de Excel.

Tabla A2-1. Funciones de probabilidad

FUNCIÓN	ECUACIÓN
Weibull Extreme	$\frac{T - A}{B} = \left[\ln \left(\frac{1}{1 - x^{1/D}} \right) \right]^{1/C}$
Riazi	$\frac{T - T_0}{T_0} = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{1 - x} \right) \right]^{1/B}$
Kumaraswamy	$Xi = 1 - \left[1 - \left(\frac{T - A}{B - A} \right)^C \right]^D$
Weibull	$Xi = 1 - \text{Exp} \left(- \left(\frac{T - A}{B} \right)^C \right)$

Para seleccionar la mejor función de probabilidad para la extensión de las curvas de destilación se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Los valores de las temperaturas de ebullición de las curvas TBP fueron normalizadas para obtener valores comprendidos entre 0 y 1, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\theta_i = \frac{T_i - T_0}{T_l - T_0} \quad \text{A.1}$$

Siendo θ_i la temperatura adimensional, T_i la temperatura de ebullición experimental, y las variables T_0 y T_l las temperaturas de referencia.

El ajuste de los parámetros de las funciones de probabilidad se ajustaron considerando la función de la suma de los cuadrados del error residual, con la siguiente expresión:

$$RSS = \sum (T_{exp,i} - T_{cal,i})^2 \quad \text{A.2}$$

Donde $T_{exp,i}$ y $T_{cal,i}$ son los valores de temperatura experimental y calculado para cada valor rendimiento destilado en la curva de destilación.

2. La eficiencia de predicción de curvas de destilación a partir de funciones de probabilidad se clasificó de acuerdo al coeficiente de correlación R^2 y los parámetros estadísticos AIC (*Akaike Information Criterion*) y BIC (*Bayesian Information Criterion*).

El parámetro AIC es un indicador operacional que tiene en cuenta la complejidad de un modelo y el buen ajuste de los datos. Esta metodología busca encontrar el mejor modelo para el ajuste de datos con un mínimo número de parámetros. El criterio estadístico AIC se determina con la siguiente expresión:

$$AIC = 2k + n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) \quad \text{A.3}$$

Donde k representa el número de parámetros; que para el caso de este estudio varía entre 3 y 4, n el número de observaciones, y RSS la suma de los cuadrados del error residual. Por otra parte, el parámetro BIC al igual que el parámetro AIC también es un indicador operacional y es calculado con la siguiente expresión:

$$BIC = k \ln(n) + n \ln\left(\frac{RSS}{n}\right) \quad \text{A.4}$$

La función de probabilidad con más bajo valor de AIC y BIC será la mejor para el ajuste de curvas de destilación de los fondos de vacío. El coeficiente de variabilidad R^2 se determinó comparando los datos experimentales de la zona destilada o experimental con los datos calculados en la zona destilada a partir de cada función de probabilidad.

Con el propósito de encontrar la función de probabilidad más adecuada para la extrapolación de curvas TBP considerando el rango en donde no se obtiene cerca del 100 % de muestra recuperada en la prueba de destilación simulada, fue necesario considerar el parámetro de variabilidad R^2 solo para la zona destilada a partir de la data experimental con respecto al total de datos de la curva de destilación.

Apéndice B. Síntesis de N aftenato de Molibdeno

B1. Síntesis del Naftenato de Molibdeno

Para llevar a cabo la síntesis del naftenato de molibdeno se partió del bis acetilacetato de molibdeno como intermedio orgánico del molibdeno y ácido nafténico. En la figura B1 se ilustra la interacción química que puede ocurrir a partir de los compuestos de partida para obtener la sal o producto sintetizado.



Figura B1. Modelo reacción para obtener el naftenato de molibdeno.

naftenato de molibdeno es un líquido viscoso de color púrpura oscuro que tiene un contenido de molibdeno en el rango comprendido entre 3 y 9 % en peso, y su contenido varía dependiendo de la naturaleza de del ácido nafténico utilizado, así como de las condiciones de reacción. La sal de molibdeno se sintetiza con calentamiento vigoroso, con tiempo suficiente y en atmosfera inerte recirculando gas nitrógeno que tiene la finalidad de realizar la eliminación continua de los subproductos formados como acetyl acetona, y actúa como atmosfera protectora para evitar la

introducción de trazas de oxígeno, el cual tiende a promover la auto-oxidación del producto molibdeno-naftenato formado.

Procedimiento: Una mezcla de ácido nafténico y bis acetilacetato de molibdeno con relación 4:1 en peso, se introducen en un matraz de 250 ml de capacidad, el cual está conectado a una columna de destilación con condensador receptor de destilación tipo Dean-Stark, el cual está equipado con un sistema de agitación magnética. La mezcla de reacción se desgasifica por ciclos por medio de una bomba de vacío y recirculación constante de nitrógeno.

La reacción inicia con una rampa de calentamiento controlada de temperatura ambiente a 191 °C durante un periodo aproximado a 90 minutos, y luego se eleva la temperatura hasta 196 °C durante un periodo de 170 minutos, y se mantiene a una temperatura constante durante 50 minutos. Posteriormente, se eleva la temperatura gradualmente hasta 207 °C y se mantiene a una temperatura constante por un periodo de 54 minutos. Después de este periodo, la temperatura del baño se disminuye entre 201 a 202 °C en un periodo de 35 minutos y se mantiene durante un periodo de 43 minutos. Al finalizar la reacción, se recolecta un condensado que está compuesto por acetilacetona, acetona, agua y ácido acético.

Transcurrido el tiempo de reacción, se detiene la agitación y se saca el matraz del baño de aceite. La solución final se mezcla con heptano con una relación 4:1 en volumen, y luego se filtra para separar el molibdeno precipitado. Finalmente, la solución se somete al proceso de roto vaporación para extraer el heptano y eliminar las trazas del solvente en el producto final.

B2 Estudio cinético usando análisis por termogravimetría, TGA

B2.1 Método dinámico

Para el estudio cinético de modo dinámico se determina la conversión fraccional (α) en función del tiempo para una velocidad de calentamiento constante. La conversión fraccional se define en función de la masa inicial (m_o) de la muestra, la masa final (m_f) y la masa en cualquier tiempo (m_t):

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad \text{B.1}$$

La forma clásica de estudiar la descomposición térmica consiste en suponer que la pérdida de peso depende de la masa y la temperatura con la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{B.2}$$

Donde t es el tiempo, T es la temperatura, $k(T)$ es la constante de velocidad y $f(\alpha)$ es la función de conversión que depende del material. Se asume que la constante de velocidad sigue la ley de Arrhenius y se puede expresar de la siguiente forma:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{B.3}$$

En las pruebas dinámicas la temperatura no es constante. Sin embargo, a una velocidad de calentamiento constante con el tiempo ($\beta = dT/dt$), la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{B.4}$$

El método Dinámico en el caso de un calentamiento programado linealmente se obtiene al introducir las ecuaciones (1), (3) y (4) en la ecuación (2), y aplicando logaritmos naturales, se obtiene la ecuación general:

$$\ln \left[\beta \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{f(\alpha)} \right] = \ln \left[A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \right] \quad \text{B.5}$$

Resolviendo la integral de la función de conversión $f(\alpha)$ se obtiene el modelo cinético $g(\alpha)$ generalizado con la expresión:

$$\ln[g(\alpha)] = \ln \left[\frac{A}{\beta} \right] - \left[\frac{E_a}{RT} \right] \quad \text{B.6}$$

Si la función $g(\alpha)$ supuesta es la adecuada, el primer término de la izquierda en función del inverso de la temperatura se debe ajustar a la ecuación de una línea recta con pendiente negativa e igual a E_a sobre la constante de los gases ($R = 8.3143 \text{ kJ/mol}$) y con ordenada en el origen igual a $\ln(A/\beta)$.

Tabla B1. Modelos cinéticos

Modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$
Unidimensional, D1	$1/2 \alpha$	(α^2)
Tridimensional, D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Ginstling-Brounshtein, D4	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - (2/3) * \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Contracción de área, R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contracción de volumen, R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Segundo orden, F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Primer orden, F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Avrami –Erofe’ev, A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
Avrami –Erofe’ev, A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
Avrami –Erofe’ev, A4	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$((-\ln(1 - \alpha))^{1/4})$
Bidimensional, D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$((1 - \alpha) * \ln(1 - \alpha) + \alpha)$
Ley de Potencia, P1	$2\alpha^{1/2}$	$(\alpha^{1/2})$
Ley de Potencia, P2	$3\alpha^{2/3}$	$(\alpha^{1/3})$
Ley de Potencia, P3	$4\alpha^{3/4}$	$(\alpha^{1/4})$
Ley de Potencia, P4	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$(\alpha^{3/2})$

Los parámetros cinéticos para cada zona de reactividad se determinan con el método diferencial de Arrhenius y los diferentes modelos cinéticos propuestos en la tabla anterior. En este sentido, se seleccionaron los modelos cinéticos que mejor se ajustaron a los datos experimentales de acuerdo al mejor coeficiente de determinación R^2 .

B2.2 Método diferencial de Friedman

Los resultados del análisis por termogravimetría pueden ser usados para relacionar la cinética de reacción de la descomposición térmica de las muestras en estudio. El método diferencial de Friedman a partir del modelo diferencial (modelo bidimensional), permite estimar los parámetros cinéticos de una muestra para incrementos de conversión fraccional (α). El método se basa en la comparación de los análisis por termogravimetría para 3 velocidades diferentes de calentamiento. Por este método, es posible determinar la energía de activación de los procesos térmicos o ciertos procesos sin tener conocimiento de la estructura de la ecuación cinética. Con el propósito de ajustar el modelo diferencial, se realiza el ajuste de datos a la expresión final del modelo cinético de Friedman representada con la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{dw(\alpha_i)}{dT} \right) = \ln A(\alpha_i) - \frac{E(\alpha_i)}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{B.7}$$

$dw/dT(\alpha_i)$: Diferencial de la masa con la temperatura por conversión.

$E(\alpha_i)$: Energía de activación por conversión.

Con la expresión anterior es posible obtener los valores cinéticos para conversiones fraccionadas entre 0.1 y 0.8. Teniendo en cuenta, que los valores superiores a 0.8 presentan incertidumbres para muestras complejas probablemente debido a la dificultad de obtener valores exactos de diferencial de masa cerca de la finalización de reacción. Para el desarrollo del modelo es necesario generar los valores de $\ln(dw/dT)$ versus el inverso de la temperatura para obtener la

tendencia lineal con los puntos obtenidos a partir de tres (3) velocidades de calentamiento para una misma conversión fraccional (α_i).

B3 Secciones microreactor Batch

B3.1 Sistema de presurización

Para las pruebas con hidrógeno o nitrógeno, el microreactor se presuriza entre 100 y 800 psi a temperatura ambiente. El sistema tiene en la salida de la línea de gas un manómetro digital que permite registrar la presión de hidrógeno o nitrógeno adicionado al microreactor como se ilustra en las figuras B2 y B3.

B3.2 Sistema de agitación

La configuración incluye un sistema mecánico para una agitación vertical alternativa y continua. El soporte del microreactor está unido a una varilla, cuyo cuerpo superior es colocado en la leva giratoria accionada por el motor de velocidad variable, el cual transmite el movimiento vertical alternativo al microreactor dentro del baño de arena (ver figura B4). La velocidad angular de 90 rpm del motor induce un desplazamiento alternativo vertical al microreactor de 4 cm hacia arriba y abajo, con respecto al punto de referencia en modo apagado.

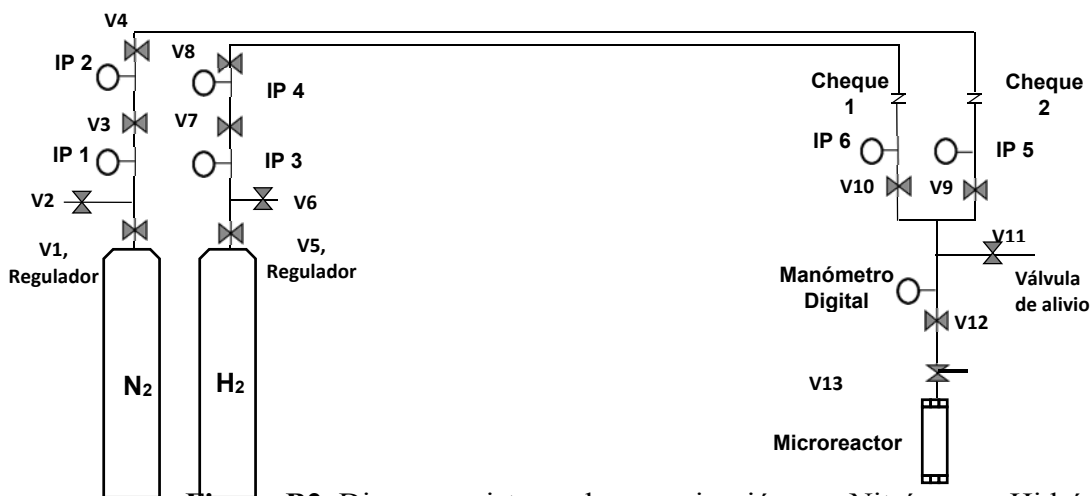


Figura B2. Diagrama sistema de presurización con Nitrógeno e Hidrógeno.



Figura B3. Diagrama acople manómetro digital al sistema de presurización.



Figura B4. Sistema de agitación: **a-** Baño de arena fluidizado SBS-4 con controlador TC-9D y **b-** microreactor batch en acero inoxidable.

B3.3 Sistema de Calentamiento

En la figura B5 se ilustra el diagrama de bloques del sistema de calentamiento para las pruebas de reactividad por craqueo térmico e hidroconversión. El calentamiento en el baño de arena está suministrado por unas resistencias sólidas, las cuales son energizadas a 220 voltios.

Figura B5. Diagrama de calentamiento del microreactor Bath: 1. Baño de arena Fluidizada, 2. Brida anti-desbordamiento, 3. Regulator de presión (aire), 4. Filtro de aire, 5. Compresor de aire, 6. Arena (oxido de aluminio Al_2O_3), 7. Controlador de temperatura, 8. Motor Variador de 1/4 o 1/8 hp, 9. Microreactor.

B4 Caracterización de maltenos (DAO) y asfaltenos por TGA

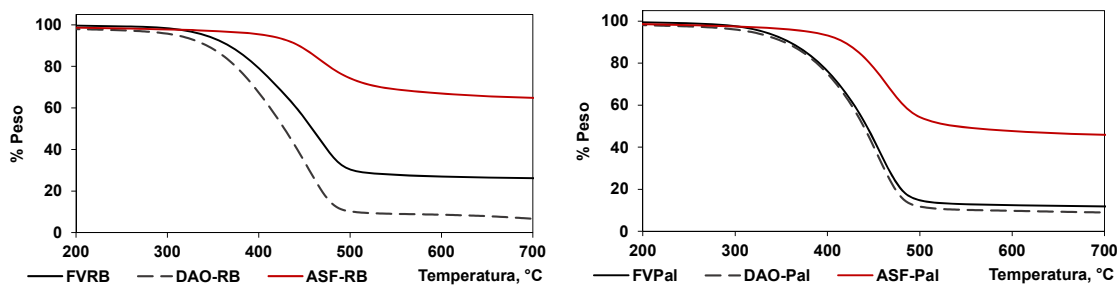


Figura B6. Termogramas con velocidad de calentamiento a 15 °C/min para fondos de vacío, aceite desasfaltado (DAO) y asfaltenos (ASF): a- Fondo de vacío Rubiales (FVRB) y Fondo de vacío Palagua (FVPal).