

Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío de las Fracciones de Destilación Molecular (DM), en Condiciones de Craqueo Térmico y Adición de Hidrógeno por Medio de FT-ICR-MS y Analítica Complementaria.

Claudia Ximena Ramirez Novoa

Tesis presentada para optar el título de

Doctora en Ingeniería Química

Director:

Profesor. Viatcheslav Kafarov, Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector:

Alexander Guzmán Monsalve, Ph.D. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctorado en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

En memoria de mi madre

Dedicatoria

Agradezco primero a Dios por darme la paciencia y sabiduría para desarrollar esta investigación.

A mi amado esposo Juan Esteban por su amor, confianza, paciencia, consejo, conocimiento y apoyo para alcanzar esta meta propuesta. Por entenderme cada día.

A mi hijo Juan Daniel por ser mi fuerza impulsora, quien encuentra siempre un motivo para hacerme sonreír.

A mi familia y amigos por su comprensión y su consejo.

Claudia Ximena Ramirez Novoa

Agradecimientos

Deseo agradecer por el apoyo al proyecto de investigación doctoral titulado "Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío de las Fracciones de Destilación Molecular (DM), en Condiciones de Craqueo Térmico y Adición de Hidrógeno por Medio de FT-ICR-MS y Analítica Complementaria", el cual hace parte de acuerdo de cooperación 5211770 AC 2 suscrito entre la universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano de Petróleo. El cual nace bajo la necesidad de lograr desarrollar e implementar metodologías de caracterización de crudos pesados y sus fracciones obtenidas por técnicas especiales de separación como lo es la destilación molecular, por medio de la combinación de la espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR-MS con técnicas analíticas convencionales. Esto con el objetivo de permitir aportar en la generación de conocimiento de la composición molecular de las fracciones más pesadas de los crudos como lo son los fondos de vacío y su relación con su comportamiento en los procesos de craqueo térmico y de adición de hidrógeno.

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo - IMP, por permitirme realizar mi pasantía de investigación, al Dr. Jorge Ancheyta quien bajo su dirección en el área de proyectos de investigación del programa de procesos de transformación del crudo del IMP, me recibió, apoyo y guio.

Agradezco de manera especial a los doctores Viatcheslav Kafarov y Alexander Guzmán por el conocimiento recibido, apoyo y guía durante todo el desarrollo del proyecto de investigación.

Contenido

I. Introducción.....	16
Bibliografía.....	25
Capítulo 1. Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío Usando FT-ICR-MS y Analítica Convencional	29
Resumen	29
Introducción	30
Enfoque del Modelado	34
Modelado de atributos estructurales	34
Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío (Uni-Carga)	35
Sección Experimental.....	39
Materiales	39
Análisis Convencional.....	39
Análisis no Convencional.....	40
Resultados y Discusión	41
Caracterización de Residuos.....	41
Reconstrucción Molecular de Residuos del Petróleo (Modo Uni-Carga).....	45
Evaluación con un simulador Comercial	54
Conclusiones	57
Bibliografía.....	59
Capítulo 2. Reconstrucción Molecular de Cortes de Destilación Molecular de Fondos de Vacío Usando FT-ICR-MS y Analítica Convencional	64
Resumen	64
Introducción	65
Enfoque del Modelado	68
Modelado de atributos estructurales	68
Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío (Multi-Carga)	70
Sección Experimental.....	72
Materiales	72
Análisis Convencional.....	73
Análisis no Convencional.....	73

Resultados y Discusión	74
Caracterización de Fracciones Obtenidas por Destilación Molecular	74
Reconstrucción Molecular de Residuos del Petróleo (Modo Multi-Carga).....	80
Evaluación de las muestras con un simulador Comercial	93
Conclusiones	99
Bibliografía.....	101
Capítulo 3. Modelos de Conversión para Procesos de Hidrocraqueo y Craqueo Térmico Basados en Moléculas Modelo	105
Resumen	105
Introducción	107
Enfoque del Modelado	112
Reconstrucción Molecular	112
Correlaciones de Conversión.....	116
Sección Experimental.....	120
Materiales	120
Análisis Convencional.....	120
Análisis no Convencional.....	121
Resultados y Discusión	122
Caracterización de productos de reacción	122
Cálculo de propiedades a partir de FT-ICR-MS.....	134
Análisis Elemental y Peso Molecular por APPI/ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS	136
Factor de Aromaticidad por APPI/ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS.....	140
Modelo de Conversión de Hidrocraqueo y Craqueo Térmico.....	141
Conclusiones	155
Bibliografía.....	158
Novedad Científica	165
Importancia Práctica	166
Publicaciones y Participación en Eventos.....	167

Lista de Figuras

<i>Figura II-1. Esquema de una refinería. (Tomado de Process Chemistry of Petroleum Macromolecules³)</i>	17
<i>Figura II-2. Variación de la composición de las fracciones del petróleo. (Tomado de The Chemistry and Technology of Petroleum⁴)</i>	19
<i>Figura II-3. Total de reservas de petróleo en el mundo. (Tomado de Paszkiewicz⁸)</i>	20
<i>Figura 1-1. Algoritmo de Reconstrucción Molecular</i>	38
<i>Figura 1-2. Porcentaje de especies detectadas por el método de ionización para las clases detectadas por FT-ICR-MS</i>	43
<i>Figura 1-3. Información obtenida por FT-ICR-MS. (●) distribución Gamma, (Δ) distribución obtenida APPI(+)/FT-ICR-MS</i>	44
<i>Figura 1-4. Gráficos del número de carbonos versus DBE para clases obtenidas por APPI/ESI(+)/ESI(-)/FT-ICR-MS empleadas en reconstrucción molecular. A. AR-MX. B. VR-T. C. VR-P. D. VR-S</i>	45
<i>Figura 1-5. Distribuciones para clases estructurales en cargas evaluadas obtenidas en la reconstrucción molecular.</i>	53
<i>Figura 1-6. Diagrama de flujo y comportamiento de los productos (Pitch y DAO) en el proceso de separación con heptano.</i>	56
<i>Figura 1-7. Influencia de la relación disolvente/ carga en la selectividad de extracción. (Adaptado de Wauquier²⁸)</i>	57
<i>Figura 2-1. Ejemplo de atributos estructurales tenidos en cuenta en la reconstrucción molecular.</i>	69
<i>Figura 2-2. Esquema estructural.</i>	70
<i>Figura 2-3. Cortes obtenidos con fraccionamiento por destilación Molecular.</i>	73
<i>Figura 2-4. Ejemplo de asignación por clases por compuestos de un espectro obtenido por FT-ICR-MS.</i>	78
<i>Figura 2-5. Distribuciones obtenidas por APPI/ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para fracciones obtenidas por DM del VR-S.</i>	79
<i>Figura 2-6. Distribuciones obtenidas por APPI/ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para fracciones obtenidas por DM del VR-T.</i>	80
<i>Figura 2-7. Distribución de composiciones en cortes de destilación Molecular del fondo VR-S.</i>	86
<i>Figura 2-8. Distribución de composiciones en cortes de destilación Molecular del fondo VR-T.</i>	87

<i>Figura 2-9. Distribuciones obtenidas con reconstrucción molecular modo multi-carga cortes de destilación molecular VR-S.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 2-10. Distribuciones obtenidas con reconstrucción molecular modo multi-carga cortes de destilación molecular VR-T.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 2-11. Distribuciones por grupo y clase obtenidas con reconstrucción molecular modo uni-carga y multi-carga del VR-S.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 2-12. Distribuciones por grupo y clase obtenidas con reconstrucción molecular modo uni-carga y multi-carga del VR-T.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 2-13. Diagrama de flujo del proceso de separación con heptano con carga obtenida de representación modo multi-carga.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 2-14. Comportamiento de los productos (Pitch y DAO) obtenidos de la reconstrucción modo uni y multi-carga en el proceso de separación con heptano del fondo VR-S.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 2-15. Comportamiento de los productos (Pitch y DAO) obtenidos de la reconstrucción modo uni y multi-carga en el proceso de separación con heptano del fondo VR-T.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 2-16. Curva binodal y líneas de reparto del sistema SAR-ASFALTENOS-HEPTANO del fondo de vacío VR-S a 30°C. (Verde VR-S, Rojo DM VR-S)</i>	<i>97</i>
<i>Figura 2-17. Curva binodal y líneas de reparto del sistema SAR-ASFALTENOS-HEPTANO del fondo de vacío VR-T a 30°C. (Verde VR-T, Rojo DM VR-T).....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 2-18. Distribución de solubilidad por tipo de estructura, DBE y PM para las moléculas obtenidas por reconstrucción modo uni-carga de la muestra VR-T.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 2-19. Distribución de solubilidad por tipo de estructura, DBE y PM para las moléculas obtenidas por reconstrucción modo multi-carga de la muestra VR-T.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 3-1. Conversión de Fondos de vacío en varios Procesos.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3-2. Diagrama de flujo del proceso Eni Slurry Technology¹⁴</i>	<i>109</i>
<i>Figura 3-3. Manejo de componentes en simuladores comerciales para mezclas complejas.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 3-4. Representación ideal de caracterización y procesamiento de cargas complejas²⁴.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 3-5. Distribución de Composiciones para VR-S y VR-T por tipo de estructura.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 3-6. Grupos y número de moléculas presentes en los sistemas de reacción planteado en los modelos de reacción estudiados para VR-S. (* Moléculas totales presentes en las reacciones propuestas).....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 3-7. Grupos y número de moléculas presentes en los sistemas de reacción planteado en los modelos de reacción estudiados para VR-T. (* Moléculas totales presentes en las reacciones propuestas).....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 3-8. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de hidrocrqueo de la muestra VR-S.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 3-9 Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de craqueo térmico de la muestra VR-S.....</i>	<i>128</i>

<i>Figura 3-10. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de hidrocrqueo de la muestra VR-T.</i>	<i>129</i>
<i>Figura 3-11. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de craqueo térmico de la muestra VR-T.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 3-12. Algoritmo de Unión de espectros obtenidos por APPI(+)/ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS .</i>	<i>136</i>
<i>Figura 3-13. Peso molecular experimental y calculado por FT-ICR-MS para los fondos VR-T, VR-S y VR-P.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 3-14. Fracción en peso de C, H, S, N experimental y calculado por FT-ICR-MS para los fondos VR-T, VR-S y VR-P.</i>	<i>140</i>
<i>Figura 3-15. Factor de aromaticidad calculado por RMN, método Shell y FT-ICR-MS.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 3-16. Esquema de corrección de curvas de destilación de los productos de reacción HC y HT.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 3-17. Curvas de destilación de productos de hidrocrqueo y craqueo térmico VR-S.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 3-18. Densidades de productos de reacción VR-S. A. Hidrocrqueo. B. Craqueo Térmico.</i>	<i>144</i>
<i>Figura 3-19. Curvas de destilación de productos de hidrocrqueo y craqueo térmico VR-T.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 3-20. Densidades de productos de reacción VR-T. A. Hidrocrqueo. B. Craqueo Térmico..</i>	<i>147</i>
<i>Figura 3-21. Distribución de estructuras obtenidas por reconstrucción Molecular en los procesos de Hidrocrqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas del fondo VR-T.....</i>	<i>149</i>
<i>Figura 3-22. Distribución de estructuras obtenidas por reconstrucción Molecular en los procesos de Hidrocrqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas del fondo VR-S.....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 3-23. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 430°C.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 3-24. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 445°C.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 3-25. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 460°C.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 3-26. Conversión obtenida de la del fondo de vacío VR-T en los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico, a diferentes temperaturas.</i>	<i>154</i>
<i>Figura 3-27. Conversión obtenida de la del fondo de vacío VR-S en los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas.</i>	<i>155</i>
<i>Figura A-1. Requerimiento de tiempo de cómputo y variación de error con el número de moléculas reconstruidas.....</i>	<i>173</i>

Lista de Tablas

<i>Tabla I-1. Temperatura de destilación de los cortes obtenidos en la destilación del petróleo e intervalos de átomos de carbono en los hidrocarburos que componen cada corte.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla I-2. Tabla de grados API.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 1-1. Análisis convencional para muestras de residuos.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 1-2. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 1-3. Error relativo entre propiedades experimentales y calculadas.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 1-4. Principales moléculas y composiciones generadas por reconstrucción molecular. (Moléculas de Asfaltenos, x = Composición.).....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 2-1. Análisis convencional para fracciones obtenidas por DM del VR-S.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 2-2. Análisis convencional para fracciones obtenidas por DM del VR-T.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 2-3. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS para cortes de DM del VR-S.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 2-4. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS para cortes de DM del VR-T.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 2-5. Error relativo entre propiedades predichas y calculadas VR-S.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 2-6. Error relativo entre propiedades predichas y calculadas VR-T.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 2-7. Distribución de moléculas por SARA para cortes de destilación Molecular VR-S y distribución empleada en la reconstrucción modo multi-carga.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 2-8. Distribución de moléculas por SARA para cortes de destilación Molecular VR-T y distribución empleada en la reconstrucción modo multi-carga.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 2-9. Rendimientos de cortes de DM para los fondos VR-T y VR-T.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 3-1. Caracterización de cargas y productos del proceso Eni Slurry Technology(Montanari, 2011).....</i>	<i>109</i>

<i>Tabla 3-2. Principales reacciones en hidrocraqueo y craqueo térmico.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabla 3-3. Rendimiento de productos (gas, líquidos y coque) del proceso de hidrocraqueo (HC) de los fondos VR-S y VR-T a distintas temperaturas.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabla 3-4. Rendimiento de productos (gas, líquidos y coque) del proceso de craqueo térmico (HT) de los fondos VR-S y VR-T a distintas temperaturas.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabla 3-5. Destilación simulada a alta temperatura de productos líquidos de los procesos de HT y HC de los fondos VR-T y VR-S.....</i>	<i>123</i>
<i>Tabla 3-6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los productos líquidos de los procesos HC y HT del fondo de los fondos VR-T y VR-S.....</i>	<i>124</i>
Tabla 3-7. Gases de refinería de productos de HC.....	125
<i>Tabla 3-8. Gases de Refinería productos de HT.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 3-9. Porcentaje de estructuras detectadas por clase por FT-ICR-MS del fondo VR-S.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabla 3-10. Porcentaje de estructuras detectadas por clase por FT-ICR-MS del fondo VR-T.....</i>	<i>133</i>
<i>Tabla A-1 Límites de parámetros empleados en la simulación de procesos³³.....</i>	<i>171</i>

Lista de Apéndices

<i>Apéndice A</i>	171
<i>Apéndice B</i>	174
<i>Apéndice C</i>	177
<i>Apéndice D</i>	180
<i>Apéndice E</i>	184

RESUMEN ESPAÑOL

Título: RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO DE LAS FRACCIONES DE DESTILACIÓN MOLECULAR (DM), EN CONDICIONES DE CRAQUEO TÉRMICO Y ADICIÓN DE HIDRÓGENO POR MEDIO DE FT-ICR-MS Y ANALÍTICA COMPLEMENTARIA.

Autor: CLAUDIA XIMENA RAMIREZ NOVOA⁺*

Palabras Clave: RECONSTRUCCIÓN MOLECULAR, FT-ICR-MS, SIMULACIÓN DE PROCESOS, MONTE CARLO, CONTRIBUCION DE GRUPOS.

DESCRIPCIÓN

Es reportada una metodología para representar estructuralmente las moléculas de tres fondos de vacío colombianos (538+ °C) y un residuo atmosférico mexicano (300+°C) modo uni-carga y multi-carga. Información obtenida por Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de ionización por electrospray modo positivo y negativo (ESI(+), ESI(-)), foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI(+)) y resultados de métodos analíticos convencionales estandarizados fueron empleados en la reconstrucción moléculas de las cargas pesadas estudiadas. La generación de moléculas se realizó mediante la técnica Monte Carlo, obteniendo un conjunto de estructuras representativas para la representación global a través de atributos. Cada atributo en las muestras pudo ser representado mediante una función de distribución de probabilidad (PDF), la cual es optimizada con el propósito de ajustar las estructuras de las muestras y su composición a los datos experimentales. Las PDF para compuestos aromáticos, nitrogenados y azufrados fueron obtenidos por espectrometría de masas de ultra-alta resolución. Como resultado, 150 moléculas por cada residuo fueron obtenidas, en el modo de representación uni-carga y 200 moléculas en el modo multi-carga.

La representación fue aplicada al desarrollo de modelos composicionales de conversión de procesos de mejoramiento de cargas (hidrocraqueo y craqueo térmico) basados en moléculas modelo obtenidas por reconstrucción molecular. Para el desarrollo de los modelos fue necesario obtener el porcentaje de conversión de un conjunto de reacciones planteadas a partir de las moléculas modelo generadas en la reconstrucción molecular. Los valores de conversión son obtenidos a partir del ajuste del porcentaje de conversión correspondiente al conjunto de reacción definido para cada proceso, de los rendimientos y de propiedades experimentales de los productos de reacción (gases y líquidos / TBP, densidad). Los fondos estudiados representados con 150 moléculas modelo generaron alrededor 400 moléculas producto (moléculas iniciales, nuevas y repetidas).

⁺ Trabajo de grado para optar el título de doctora en ingeniería química.

* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Viatcheslav Kafarov, ingeniero químico. Codirector: Alexander Guzmán, químico.

ABSTRACT

Title: MOLECULAR RECONSTRUCTION OF VACUUM RESIDUES OF MOLECULAR DISTILLATION (DM) FRACTIONS, IN CONDITIONS OF THERMAL CRAQUEO AND ADDITION OF HYDROGEN BY FT-ICR-MS AND COMPLEMENTARY ANALYTIC.

Author: CLAUDIA XIMENA RAMIREZ NOVOA ⁺*

Keywords: MOLECULAR RECONSTRUCTION, FT-ICR-MS, PROCESSES SIMULATION, MONTE CARLO, GROUP CONTRIBUTIONS

DESCRIPTION

A methodology to represent structurally the molecules of three colombian vacuum residues (538+ ° C) and a mexican atmospheric residue (300 + ° C) single-feed and multi-feed mode is reported. Information obtained by ion-cyclotron resonance mass spectrometry with Fourier transform (FT-ICR-MS) coupled to sources of positive and negative electrospray ionization (ESI (+), ESI (-)), photo ionization at atmospheric pressure positive mode (APPI (+)) and results of standardized conventional analytical methods were used in the reconstruction of the molecules of the heavy samples studied. The generation of molecules was done using the Monte Carlo technique, obtaining a set of representative structures for global representation through attributes. Each attribute in the samples could be represented by a probability distribution function (PDF), which is optimized with the purpose of adjusting the structures of the samples and their composition to the experimental data. The PDFs for aromatic, nitrogen and sulfur compounds were obtained by ultra-high-resolution mass spectrometry. As result, 150 molecules per sample were obtained, in single-feed representation mode and 200 molecules in the multi-feed mode.

The representation was applied to the development of compositional models for the conversion of heavy samples improvement processes (hydrocracking and thermal cracking) based on model molecules obtained by molecular reconstruction. For the development of the models was necessary to obtain the percentage of conversion of a set of suggested reactions from the model molecules generated in the molecular reconstruction. The conversion values are obtained by adjusting the conversion percentage corresponding to the reaction set defined for each process, the yields and the experimental properties of the reaction products (gases and liquids / TBP, density). The studied vacuum residues represented with 150 model molecules generated around 400 product molecules.

⁺ Work to obtain the title of doctor in chemical engineering.

* Faculty of physicochemical engineering. School of chemical engineering. Director: Viatcheslav Kafarov, chemical engineer. Codirector: Alexander Guzmán, chemical.

Introducción

El petróleo es un líquido compuesto principalmente de hidrocarburos, con cantidades pequeñas de compuestos orgánicos con heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (principalmente níquel y vanadio), también contiene agua, materia inorgánica (sales y azufre elemental) y gas (Scherzer & Gruia, 1996), éste en su estado natural no es de gran utilidad, por lo tanto debe ser transformado en productos que puedan ser utilizados en el mercado. Para lograr la transformación del petróleo, su refinación, se emplea el uso de calor, presión, catalizadores y productos químicos (Gary, Handwerk, & Kaiser, 1994), con el objetivo de obtener productos derivados del petróleo de alto valor agregado, como: gas licuado de petróleo (GLP), gasolina (naftas), combustible pesado, queroseno, diésel, materias primas de petroquímicos, aceites lubricantes, ceras, asfalto entre otros.

El proceso de refinación inicia con la destilación atmosférica donde se separa el crudo en fracciones o cortes por punto de ebullición, los fondos de la destilación atmosférica, el corte más pesado, es enviado a una columna de destilación al vacío (0.026 - 0.052 atm) para obtener la mayor cantidad posible de gasóleos del residuo atmosférico, el proceso se realiza al vacío debido a que la temperatura de ebullición baja al descender la presión, esta separación en etapas busca mayores eficiencias en la obtención de productos de alto valor agregado (ver tabla I-1), cada corriente obtenida es tratada dependiendo del producto requerido, teniendo siempre en cuenta las exigencias de calidad y los requerimientos medioambientales actuales.

En la refinación del petróleo, es necesario tener en cuenta la clase y complejidad de las moléculas que componen la carga y las corrientes obtenidas. El objetivo del

tratamiento consiste en separar las estructuras más pesadas (complejas) de las livianas por medio de procesos sin reacción química (separación empleando temperaturas de ebullición, uso de solventes, alto vacío o fluidos supercríticos) o procesos con reacción química (medio de rechazo de carbón o adición de hidrógeno) donde se mejora el grado de la carga al obtener productos livianos que son de alto valor agregado en la industria, el esquema de refinación se muestra en Figura I-1.

Tabla I-1. Temperatura de destilación de los cortes obtenidos en la destilación del petróleo e intervalos de átomos de carbono en los hidrocarburos que componen cada corte.

Fracción	Intervalo de ebullición (°C)	Número de carbonos	Rendimiento con base en crudos convencionales
Gases	hasta 20	C ₁ -C ₄	1-5%
Nafta liviana	20-150	C ₅ -C ₈	10-20%
Nafta pesada	150-200	C ₈ -C ₁₁	10-25%
Queroseno	175-275	C ₁₀ -C ₁₆	8-15%
Gasóleo	250-350	C ₁₆ -C ₂₂	15-30%
Residuo	>350	>C ₂₀	30-50%

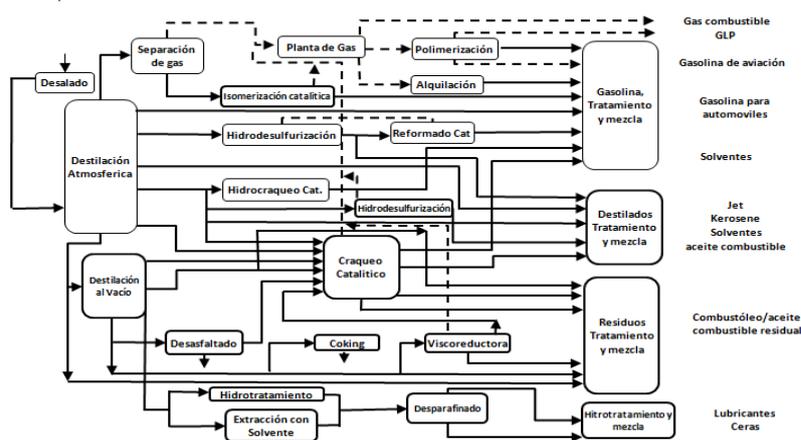


Figura I-1. Esquema de una refinería. (Tomado de Process Chemistry of Petroleum Macromolecules(Wiehe, 2008))

El rendimiento de los productos refinados depende de las características fisicoquímicas del petróleo por lo cual una clasificación en función de sus propiedades es requerida. Las propiedades básicas empleadas para la caracterización y la evaluación de rendimientos de distintos crudos son; la densidad y contenido de azufre. Conforme a su densidad este se clasifica con un valor numérico, el cual permite que se identifique en una escala de grados API (American Petroleum Institute) (ver tabla I-2).

Tabla I-2.Tabla de grados API

<i>Crudo</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>API</i>
<i>Extrapesado</i>	> 1	10.0
<i>Pesado</i>	1.0 - 0.92	10.00 - 22.3
<i>Mediano</i>	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
<i>Ligero</i>	0.87 - 0.83	31.1 - 39.0
<i>Súper ligero</i>	< 0.83	39.0

De acuerdo con su contenido de azufre en peso, el crudo se clasifica como; agrio: mayor al 1.5 por ciento, semi- agrio: entre 0.5 - 1.5 por ciento, dulce: menor del 0.5 por ciento.

Otro tipo de análisis empleados en la caracterización de crudos es el realizado con base en su composición, por clase de hidrocarburos, parafinas, naftenos, aromáticos, resinas y asfaltenos que lo componen. En la Figura I-2 se observa la variación del crudo en función de la composición, contenido de heteroátomos y su relación con el punto de ebullición, observando que a mayor temperatura de corte mayor incremento de heteroátomos y compuestos policíclicos. Cuando la clasificación del petróleo es indicada por la clase y se indica un crudo parafínico, se afirma que la composición de n-parafinas como parafinas ramificadas es muy alta y el contenido de naftenos y de aromáticos es bajo, en el caso de tener un crudo aromático se afirma que su

composición principalmente contiene mono y poli aromáticos, presentando un bajo contenido de saturados.

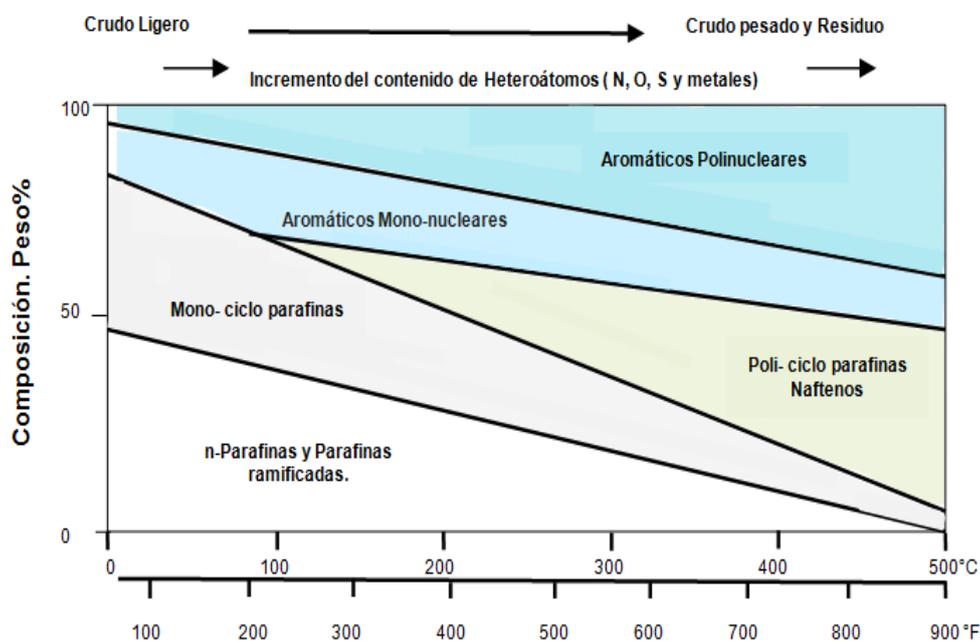


Figura I-2. Variación de la composición de las fracciones del petróleo. (Tomado de The Chemistry and Technology of Petroleum(Ahmad, Zhang, & Jobson, 2011))

Con base en cargas convencionales y su caracterización, las tecnologías de refinación han sido desarrolladas, por lo tanto, las cargas de diseño a la mayoría de las unidades de refinación fueron corrientes con API mayores a 22.3 (Belani, 2006; Castañeda, Muñoz, & Ancheyta, 2014). Actualmente se ha evidenciado un aumento en la cantidad de crudos pesados y viscosos a nivel mundial(Felix et al., 2013), los cuales presentan un mayor grado de dificultad en su producción, transporte y refinación, debido al tipo de moléculas que lo componen. Ahora procesar estos crudos pesados con las tecnologías convencionales de refinación, tienden a generar grandes retos en producción y operación.

En reportes de reservas a nivel mundial (ver figura I-3), se ha mostrado que alrededor de un 70% de estas reservas pertenecen a petróleo pesado, extra pesado, bitumen y

arenas bituminosas, razón por la cual se ha incrementado la necesidad de mejorar las tecnologías de refinación actuales y desarrollar tecnologías apropiadas para su recuperación, transporte y refinación, teniendo el objetivo de obtener de una manera rentable y adecuada productos de alto valor agregado a partir de este tipo de crudos.

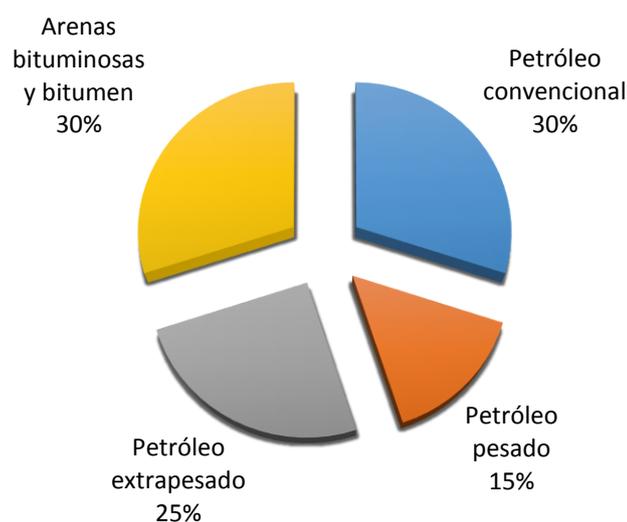


Figura I-3.Total de reservas de petróleo en el mundo. (Tomado de Paszkiewicz(Paszkiewicz, 2014))

Asegurar el correcto manejo y desarrollo de tecnologías para el tratamiento de crudos pesados y sus fondos, implica necesariamente un conocimiento profundo de estos tipos de cargas, en otras palabras, se requiere tener conocimiento de las moléculas y tipo de estructuras que los conforman, lo que involucra el empleo de nuevas tecnologías en la caracterización de estas cargas.

Entre estas nuevas tecnologías de caracterización está la espectrometría de masas de resonancia ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS), técnica que permite obtener una caracterización detallada de mezclas complejas como es el caso de las fracciones pesadas del petróleo(Chang S. Hsu, Hendrickson, Rodgers,

McKenna, & Marshall, 2011; Marshall & Rodgers, 2008; Rodgers & Marshall, 2007). Con este nuevo modo de caracterización son empleadas varias técnicas de ionización para detectar compuestos polares y no polares que pueden estar presentes en los cortes pesados, técnicas como: ionización por electrospray (ESI)(Bae, Na, Chung, Kim, & Kim, 2010; Handle et al., 2017; Kujawinski, 2002; Y. Zhang et al., 2014) y la fotoionización a presión atmosférica (APPI)(Bae et al., 2010; Chiaberge et al., 2013; Cho et al., 2017; Pudenzi & Eberlin, 2016). Los avances en instrumentación han aumentado el poder de resolución para especies menos abundantes, por lo tanto, la cantidad de información obtenida es mucho mayor(Cho, Ahmed, Islam, & Kim, 2015; Elbaz et al., 2015; Chang Samuel Hsu, 2012).

Con FT-ICR-MS es posible conocer los dobles enlaces equivalentes (DBE), fórmula química, peso molecular e intensidad de ionización del conjunto de estructuras presentes en las muestras complejas estudiadas y detectadas por cada método de ionización. Información cualitativa que ha sido ampliamente usada en la caracterización de muestras pesadas del petróleo y en las muestras obtenidas después del upgrading de éstas(Arenas-Diaz et al., 2017; Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, Orrego-Ruiz, Gómez-Escudero, & Combariza, 2015; Handle et al., 2017; L. Zhang et al., 2013). Sin embargo, el uso de información de FT-ICR-MS como datos de entrada en el área de reconstrucción molecular ha sido muy difícil debido a la incertidumbre de no conocer la composición de las especies detectadas en la muestra estudiada(Cho et al., 2017), esto se debe a que lo que es detectado por la técnica es la intensidad de ionización de cada especie en cada modo empleado. Del mismo modo obtener solo a partir de la formula molecular y los DBE obtenidos por FT-ICR-MS una estructura es aún un reto que requiere el acople de técnicas convencionales y herramientas computacionales para una adecuada contribución.

El presente proyecto de doctorado, sobre reconstrucción molecular de fondos de vacío de las fracciones de destilación molecular- MD, bajo condiciones de craqueo térmico y adición de hidrógeno **nació con la necesidad de aportar a la falta de detalle molecular existente de fondos de vacío, a su vez contribuir en el desarrollo de modelos de simulación de procesos de *Upgrading***, implementando metodologías de reconstrucción. Las hipótesis planteadas en la investigación doctorar fueron:

- A partir de la información adquirida por FT-ICR-MS y analítica complementaria de un conjunto representativo de fondos de vacío y sus cortes de fraccionamiento por destilación molecular, es posible obtener un conjunto de moléculas modelo que reproduzcan las propiedades de fondos de vacío colombianos.

- Es posible que se pueda obtener un modelo de reacción molecular para los fondos de vacío colombianos, basados en la información adquirida por FT-ICR-MS y analítica complementaria de las corrientes de entrada y de salida de los sistemas de conversión (hidrocraqueo y craqueo térmico) a distintas temperaturas.

Dando a lugar al objetivo general de la tesis:

Reconstruir molecularmente fondos de vacío colombianos a partir de la información adquirida por FT-ICR-MS y analítica complementaria para obtener un modelo de reacción molecular de fondos bajo condiciones de hidrocraqueo y craqueo térmico.

Y los siguientes objetivos específicos:

- Incorporar la información obtenida por (APPI/ESI) FT-ICR-MS a la metodología de reconstrucción molecular de fondos de vacío.

- Obtener un conjunto de moléculas representativas de fondos de vacío colombianos de los cortes obtenidos por destilación molecular con la información adquirida por FT-ICR-MS y analítica complementaria.

- Desarrollar un modelo de reacción para los sistemas de hidro craqueo y craqueo térmico de los fondos de vacío a partir de las moléculas modelo obtenidas.

A lo largo de este trabajo los resultados obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución (FT-ICR-MS) junto con resultados obtenidos por analítica convencional son usados para la representación molecular de fondos de vacío colombianos y sistemas de reacción.

Esta disertación está dividida en tres capítulos. El primer capítulo el cual está basado en: *Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis*. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Díaz, Enrique Mejía-Ospino, Viatcheslav Kafarov, Alexander Guzmán, and Jorge Ancheyta. *Energy & Fuels* 2017 31 (12), 13353-13363. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02507, introduce al lector dentro de la reconstrucción molecular de cargas con técnicas de análisis convencionales y espectrometría de masas de ultra alta resolución de modo uni-carga (cada fondo de vacío estudiado es molecularmente representado de manera individual)

El capítulo dos basado en: *Molecular Representation of Molecular Distillation Cuts of Vacuum Residue by Spectrometry Ultra-High Resolution and Conventional Analytic*. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Díaz, Enrique Mejía-Ospino, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán; *Chem. Eng. Trans.* 2017, 57, 1069–1074. DOI: 10.3303/CET1757179, presenta una

metodología de reconstrucción multi-carga donde las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío evaluados son reconstruidas simultáneamente.

Finalmente, el capítulo tres basado en: Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. Claudia X. Ramírez*, Juan E. Torres+, David de J. Pérez-Martínez, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán. Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. Computer Aided Chemical Engineering. 2016, 38, 2271-2276. DOI:10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0, presenta los modelos de conversión propuestos para los procesos de hidrocraqueo y craqueo térmico basados en moléculas modelo.

Bibliografía

- Ahmad, M. I., Zhang, N., & Jobson, M. (2011). Molecular components-based representation of petroleum fractions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(4), 410–420. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.07.016>
- Arenas-Diaz, J. P., Palacio, D. C., Ramirez, C. X., Cabanzo, R., Guzmón, A., & Mejía-Ospino, E. (2017). Chemical characterization of polar species in Colombian vacuum residue and its supercritical fluid extraction subfractions using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Chemical Engineering Transactions*, 57. <https://doi.org/10.3303/CET1757268>
- Bae, E., Na, J. G., Chung, S. H., Kim, H. S., & Kim, S. (2010). Identification of about 30 000 chemical components in shale oils by electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled with 15 T fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) and a comparison to. *Energy and Fuels*, 24(4), 2563–2569. <https://doi.org/10.1021/ef100060b>
- Belani, A. (2006). It ' s Time for an Industry Initiative on Heavy Oil. *Journal of Petroleum Technology*, (June), 2006.
- Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2014). Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *Catalysis Today*, 220–222, 248–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. A., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015). High resolution mass spectrometric view of asphaltene-SiO₂ interactions. *Energy and Fuels*, 29(3), 1323–1331.

<https://doi.org/10.1021/ef502335b>

- Chiaberge, S., Fiorani, T., Savoini, A., Bionda, A., Ramello, S., Pastori, M., & Cesti, P. (2013). Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Processing Technology*, *106*, 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.023>
- Cho, Y., Ahmed, A., Islam, A., & Kim, S. (2015). *Developments in FT-ICR-MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. Mass Spectrometry Reviews* (Vol. 34). <https://doi.org/10.1002/mas>
- Cho, Y., Birdwell, J. E., Hur, M., Lee, J., Kim, B., & Kim, S. (2017). Extension of the Analytical Window for Characterizing Aromatic Compounds in Oils Using a Comprehensive Suite of High-Resolution Mass Spectrometry Techniques and Double Bond Equivalence versus Carbon Number Plot. *Energy and Fuels*, *31*(8), 7874–7883. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00962>
- Elbaz, A. M., Gani, A., Hourani, N., Emwas, A., Sarathy, S. M., & Roberts, W. L. (2015). TG/DTG, FT-ICR Mass Spectrometry, and NMR Spectroscopy Study of Heavy Fuel Oil. *Energy & Fuels*, *29*(12), 7825–7835. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01739>
- Felix, J. J., Bremner, C., Brough, B., Baker, A., Pattison, K., Brown, G., ... Cárdenas, J. L. De. (2013). La importancia del petróleo pesado. *Oilfield Review*, *18*, 38–59.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (1994). *Petroleum Refining Technology and Economics* (4th Ed). New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Handle, F., Harir, M., Füssl, J., Koyun, A. N., Grossegger, D., Hertkorn, N., ... Grothe, H. (2017). Tracking Aging of Bitumen and Its Saturate, Aromatic, Resin, and

- Asphaltene Fractions Using High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, acs.energyfuels.6b03396. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03396>
- Hsu, C. S. (2012). Mass resolving power requirement for molecular formula determination of fossil oils. *Energy and Fuels*, 26(2), 1169–1177. <https://doi.org/10.1021/ef201848k>
- Hsu, C. S., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., McKenna, A. M., & Marshall, A. G. (2011). Petroleomics: Advanced molecular probe for petroleum heavy ends. *Journal of Mass Spectrometry*, 46(4), 337–343. <https://doi.org/10.1002/jms.1893>
- Kujawinski, E. (2002). Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FT-ICR MS): Characterization of Complex Environmental Mixtures. *Environmental Forensics*, 3(3–4), 207–216. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0109>
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2008). Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47), 18090–18095. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805069105>
- Paszkiwicz, L. (2014). <http://oilproduction.net>. Retrieved October 23, 2017, from <http://oilproduction.net/no-convencionales/heavy-oil-oil-sands/item/2127-petroleo-crudo-extra-pesado-en-la-oferta-de-energia-mundial>
- Pudenzi, M. A., & Eberlin, M. N. (2016). Assessing Relative Electrospray Ionization, Atmospheric Pressure Photoionization, Atmospheric Pressure Chemical Ionization, and Atmospheric Pressure Photo- and Chemical Ionization Efficiencies in Mass Spectrometry Petroleomic Analysis via Pools and Pairs . *Energy and Fuels*, 30(9), 7125–7133. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01403>

- Rodgers, R. ., & Marshall, A. . (2007). *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 63–93). New York, NY: Springer. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>
- Scherzer, J., & Gruia, A. J. (1996). *Hydrocracking Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Wiehe, I. A. (2008). *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Zhang, L., Zhang, Y., Zhao, S., Xu, C., Chung, K. H., & Shi, Q. (2013). Characterization of heavy petroleum fraction by positive-ion electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry and collision induced dissociation: Bond dissociation behavior and aromatic ring architecture of basic nitrogen compounds. *Science China Chemistry*, 56(7), 874–882. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4899-4>
- Zhang, Y., Zhang, L., Xu, Z., Zhang, N., Chung, K. H., Zhao, S., ... Shi, Q. (2014). Molecular characterization of vacuum resid and its fractions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry with various ionization techniques. *Energy and Fuels*, 28(12), 7448–7456. <https://doi.org/10.1021/ef502162b>

Capítulo 1

Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío Usando FT-ICR-MS y Analítica Convencional

**Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Diaz, Enrique Mejia-Ospino, Viatcheslav Kafarov, Alexander Guzmán and Jorge Ancheyta; Energy & Fuels, Energy & Fuels 2017 31 (12), 13353-13363. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02507 (Ramírez et al., 2017)*

Resumen

Una metodología para representar estructuralmente las moléculas de tres fondos de vacío colombianos (538+ °C) y un residuo atmosférico mexicano (300+°C) es reportado. Información obtenida por Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de Ionización por Electrospray modo positivo y negativo (ESI (+), ESI (-)), foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI (+)) y resultados de métodos analíticos convencionales estandarizados fueron empleados en la reconstrucción moléculas de las cargas pesadas estudiadas. La generación de moléculas se realizó mediante la técnica Monte Carlo, obteniendo un conjunto de estructuras representativas para la representación global a través de atributos para cada residuo. Los atributos estructurales considerados fueron: CH, CH₂, CH₃ en cadenas parafínicas; número de anillos nafténicos; CH₂ y CH nafténicos; cantidad de anillos aromáticos; tipo de

carbono aromático; carbonos cata-condensados y peri-condensados; número de islas en asfaltenos; -SH, S (tiofeno) aromático; N aromático (piridina y pirrol) y -NH₂. Cada atributo en los residuos pudo ser representado mediante una función de distribución de probabilidad (PDF), la cual es optimizada con el propósito de ajustar las estructuras de los residuos y su composición a los datos experimentales. Las PDF para compuestos aromáticos, nitrogenados y azufrados fueron obtenidos por espectrometría de masas de ultra-alta resolución. Como resultado, 150 moléculas por cada residuo fueron obtenidas, el modo de representación fue uni-carga (únicamente una muestra es caracterizada al mismo tiempo). Las propiedades globales obtenidas para cada residuo tuvieron un buen ajuste con la información experimental.

Introducción

Actualmente, las reservas de crudo ligero (crudos convencionales) están en disminución y los escenarios futuros de producción muestran una gran contribución de crudos pesados no convencionales para ser usados como alimentos a las refinerías (Charry-Sanchez, Betancourt-Torcat, & Almansoori, 2016). Estas cargas se caracterizan por su alta densidad, alto contenido de heteroátomos, complejidad estructural y alto número de componentes. Características que hacen que este tipo de muestras tengan una falta de caracterización molecular detallada. Por lo tanto, han sido requeridas nuevas técnicas de caracterización para proporcionar información detallada de estas.

Las técnicas estándar no han sido suficientes para una caracterización adecuada de los crudos pesados debido a la complejidad de la mayoría de los componentes presentes

en sus cortes pesados, como los residuos de vacío. En este sentido, la espectrometría de masas de ultra alta resolución, espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) emerge como una poderosa técnica que puede proporcionar una información detallada y extensa sobre la composición química de hidrocarburos muy pesados y complejos que están presentes en los residuos de vacío (Marshall & Rodgers, 2004). La información obtenida por esta técnica depende de la eficiencia de ionización de cada molécula en cada método de ionización empleado. Por lo tanto, se obtiene una caracterización estructural, pero se desconoce la composición exacta de cada molécula en el residuo. Por lo tanto, ha sido necesario incorporar análisis convencionales y no convencionales para tratar de obtener una caracterización real de esta clase de cargas.

Por ejemplo, Neurock (Neurock, 1992) y Trauth (Daniel Mark Trauth, 1993) desarrollaron dos algoritmos para obtener moléculas modelo a partir de propiedades químicas y físicas del crudo, tales como: densidad (ρ), peso molecular (MW), análisis SARA, curva de destilación de temperatura de ebullición real (TBP), relación hidrógeno carga (H/C), espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) y contenido de azufre. El primer algoritmo minimiza el error entre las propiedades medidas y calculadas variando las estructuras que pueden representar la muestra, estructuras obtenidas por reconstrucción estocástica (SR). La estimación de las propiedades químicas de cada molécula se basan en métodos de contribución de grupos, cuando un conjunto de estructuras que representan la muestra son seleccionados las propiedades de mezcla son calculadas; esta reconstrucción se realiza de una manera equimolar (Daniel M. Trauth, Stark, Petti, Neurock, & Klein, 1994).

El segundo algoritmo empleado también minimiza el error entre las propiedades medidas y calculadas, pero en este caso se realiza un ajuste de las composiciones de las moléculas obtenidas con el primer algoritmo por medio del recocido simulado.

Hudebine et al.(Hudebine & Verstraete, 2004) emplearon dos algoritmos para la generación de un conjunto de moléculas modelo a partir de análisis generales del petróleo. El primero está basado en SR y el segundo en reconstrucción por maximización de entropía (REM), la metodología fue aplicada a aceites livianos de ciclo (LCO) y posteriormente extendida a cortes pesados como gasóleos al vacío(Jan J. Verstraete, Revellin, Dulot, & Hudebine, 2004) y residuos de vacío (J. J. Verstraete, Schnongs, Dulot, & Hudebine, 2010).

De Oliveira et al.(De Oliveira, Vazquez, Verstraete, & Kolb, 2013a) modificó y aplicó la metodología propuesta por Hudebine et al.(Hudebine & Verstraete, 2004) en la representación molecular de varios fondos de diferentes áreas geográficas, con diferentes características. El objetivo de este trabajo fue evaluar la versatilidad de la metodología propuesta.

Zhang et al.(Zhang et al., 2014) propuso una metodología mediante el muestreo con PDF y yuxtaposición de los atributos estructurales para representar residuos de petróleo, incorporando información estructural adicional deducida de FT-ICR-MS acoplada a la fragmentación por disociación inducida por colisión (CID) y al conocimiento de fracciones ligeras de petróleo. La configuración de los núcleos de los anillos aromáticos fue inferida a partir de los resultados de CID FT-ICR-MS.

Obtener un conjunto de estructuras que representen las moléculas presentes en una mezcla de hidrocarburos tiene como base la representación global de estas por medio de los atributos estructurales. Por ejemplo, el número de anillos aromáticos, el número

de cadenas laterales, el número de carbonos cata-condensados y peri-condensados, etc., cada atributo puede representarse mediante una función de distribución de probabilidad (PDF).

La PDF de los atributos para cada estructura se construye siguiendo reglas químicas y así se logra obtener un conjunto de estructuras que mejor representen las propiedades globales del residuo considerado. Por lo tanto, cada función de densidad empleada para representar un atributo estructural permite mover la probabilidad de ocurrencia de eventos de una experiencia aleatoria a una característica numérica.

Incorporar la información de FT-ICR-MS en modelos basados en la representación molecular puede ser un enfoque para mejorar su representatividad. Los datos obtenidos por FT-ICR-MS pueden suministrar nuevos parámetros estructurales tales como el número máximo de carbonos, anillos aromáticos y longitud nafténica en cada estructura. Además, puede proporcionar los PDF para aromáticos, resinas, compuestos nitrogenados y azufrados.

En este estudio tres fondos de vacío colombianos (538°C +) y un residuo atmosférico mexicano (300°C+) fueron caracterizados con FT-ICR-MS y molecularmente representados. El modo de representación empleado fue uni-carga, es decir una sola carga es representada a la vez. 150 moléculas por cada fondo de vacío fueron obtenidas, las propiedades para cada muestra presentaron un buen ajuste con respecto a la información estructural experimental. La reconstrucción molecular fue evaluada estudiando el comportamiento de cada fondo en un proceso de separación con n-heptano en un simulador comercial.

Enfoque del Modelado

Modelado de atributos estructurales

Cualquier estructura presente en los fondos de vacío puede ser representada por sus atributos estructurales, tales como el número de anillos aromáticos, el número de cadenas laterales, el número de carbonos cata-condensados y peri-condensados, el número de átomos de azufre y nitrógeno, etc. Cada atributo estructural también puede ser representado por un PDF.

Una PDF está definida por las ecuaciones 1-1 y 1-2, donde $f(x)$ es la función de densidad de probabilidad de la variable x en el intervalo $[0, 1]$.

$$0 \leq x \leq 1 \quad (1-1)$$

$$\sum f(x) = 1 \quad (1-2)$$

De acuerdo a la literatura, la función de probabilidad gamma (p_i), está definida por la Ecuación 1-3, con parámetros $\alpha, \beta > 0$ y la media = μ , es la mejor de PDF para representar los atributos estructurales de cortes pesados del petróleo, mientras que una combinación de funciones de probabilidad tipo gamma, exponencial y chi-cuadrado es más adecuada para cortes livianos (Klein, Hou, Bertolacini, Broadbelt, & Kumar, 2006).

$$p_i = \frac{\left[(x_i - \beta)^{(\alpha-1)} e^{\left(\frac{-(x_i - \beta)}{\theta} \right)} \right]}{\Gamma(\alpha) \theta^\alpha} \quad (1-3)$$

$$\text{Donde: } \gamma \leq x_i \leq \infty$$

$$\theta = \mu - \beta$$

$$\gamma = \text{límite inferior} \geq 0$$

Trauth (Daniel Mark Trauth, 1993) y Campbell (Campbell, 1998) mostraron las características que una PDF debería poseer de manera que esta pueda ser empleada para la representación de cortes pesados del petróleo. Una buena flexibilidad en su forma para la representación de cualquier atributo estructural es la característica principal en una PDF. Por lo tanto, los M parámetros de las distribuciones son importantes para la reconstrucción molecular (parámetro de forma «alfa, M_α » y parámetro de escala «beta, M_β »). Sobre esta base, los parámetros de PDF son necesarios para la representación de cortes de petróleo, los cuales son desconocidos inicialmente. Por lo tanto, los parámetros de las PDF deben ser supuestos (suposición inicial) para la representación y luego ajustados para lograr un error mínimo en el sistema.

Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío (Uni-Carga)

Dos algoritmos, uno para la obtención de moléculas (Monte Carlo) y otro para el ajuste de sus composiciones (Recocido Simulado) son programados y empleados en la reconstrucción molecular de fondos de vacío usando la misma función objetivo, Ecuación 1-4. El algoritmo de representación molecular es mostrado en la Figura 1-1.

$$\begin{aligned} \text{función objetivo } (P) = \text{Minimizar } & \left\{ \left(\frac{\sum_{i=1}^{\neq \text{fractions}} (TBP_{i \text{exp}} - TBP_{i \text{calc}})}{A} \right) + \right. \\ & \left(\frac{(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})}{B} \right) + \left(\frac{(PM_{\text{exp}} - PM_{\text{calc}})}{C} \right) + \left(\frac{(Wax_{\text{exp}} - Wax_{\text{calc}})}{D} \right) + \\ & \left. \left(\frac{\sum_{i=1}^{\neq \text{Components}} (SARA_{i \text{exp}} - SARA_{i \text{calc}})}{E} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^{\neq \text{Distributions}} (Arom \text{ Dist. }_{i \text{exp}} - Arom \text{ Dist. }_{i \text{calc}})}{F} \right) + \right\} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Distributions} (Masses_{i_{exp}} - Masses_{i_{calc}})}{G} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Tipos} (NMR_{exp} - NMR_{i_{calc}})}{E} \right) +$$

$$\left(\frac{(S_{exp} - S_{calc})}{H} \right) + \left(\frac{(N_{exp_{Basic}} - N_{calc_{Basic}})}{I} \right) + \left(\frac{(N_{exp_{Total}} - N_{calc_{Total}})}{J} \right) +$$

$$\left(\frac{(x_{C_{exp}} - x_{C_{calc}})}{H} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^{M\ Parameters} (PDF_{i_{exp}} - PDF_{i_{calc}})}{K} \right) \} \quad (1-4)$$

Donde TBP es la temperatura de ebullición, ρ la densidad, PM el peso molecular, wax las ceras, Masses la distribución en peso obtenida por masas de saturados y aromáticos, NMR el porcentaje en peso de las clases asignadas en ^{13}C NMR, S la fracción de azufre en peso, $N_{\text{básico}}$ y N_{total} fracción de Nitrógeno básico y total en peso, C la fracción de carbono en peso y PDF los parámetros alfa y beta obtenidos de FT-ICR-MS.

La reconstrucción inicial de las cargas a partir de la información obtenida por las técnicas de caracterización emplea la simulación Monte Carlo, la cual es una técnica basada en simulaciones estadísticas y de uso de la computación para imitar el comportamiento de sistemas reales no dinámicos (Faulin, Juan, Martorell, & Ramírez-Márquez, 2010), usando modelos matemáticos. Esta técnica es mucho más adecuada si un gran número de componentes potenciales aleatorios son generados (moléculas).

Definir apropiadamente los atributos moleculares y desarrollar un adecuado algoritmo de construcción son aspectos importantes de esta técnica de modelado. Una vez las moléculas son representadas por atributos estructurales apropiados, las PDF correspondientes a esos atributos moleculares tributos moleculares deben optimizarse ajustándose con los datos experimentales. La primeras PDF para componentes aromáticos fue obtenida por información ESI (+) / ESI (-) / APPI (+) / FT-ICR-MS, los parámetros obtenidos fueron asignados como restricción en la función objetivo.

Con un conjunto representativo de moléculas obtenidas por representación molecular, el siguiente paso es la estimación de las propiedades de cada molécula obtenida. Estos cálculos se realizaron mediante métodos de contribución. Cada método empleado en esta parte se ajustó con base en su correlación original: la densidad se calculó mediante el método GCVOL-60 (Ihmels & Gmehling, 2003), punto de ebullición por correlación propuesta por Retzekas (Retzekas, Voutsas, Magoulas, & Tassios, 2002), propiedades de fusión de sólidos por el método de Coutinho (Coutinho, Edmonds, Moorwood, Szczepanski, & Zhang, 2006), calor de fusión por la correlación propuesta por Won (K.W. Won, 1986), Índice de Refracción (IR) por la estimación de Satou (Satou, Yamaguchi, Murai, Yokoyama, & Sanada, 1992) y propiedades críticas por el método de Riazi (Riazi, 2005).

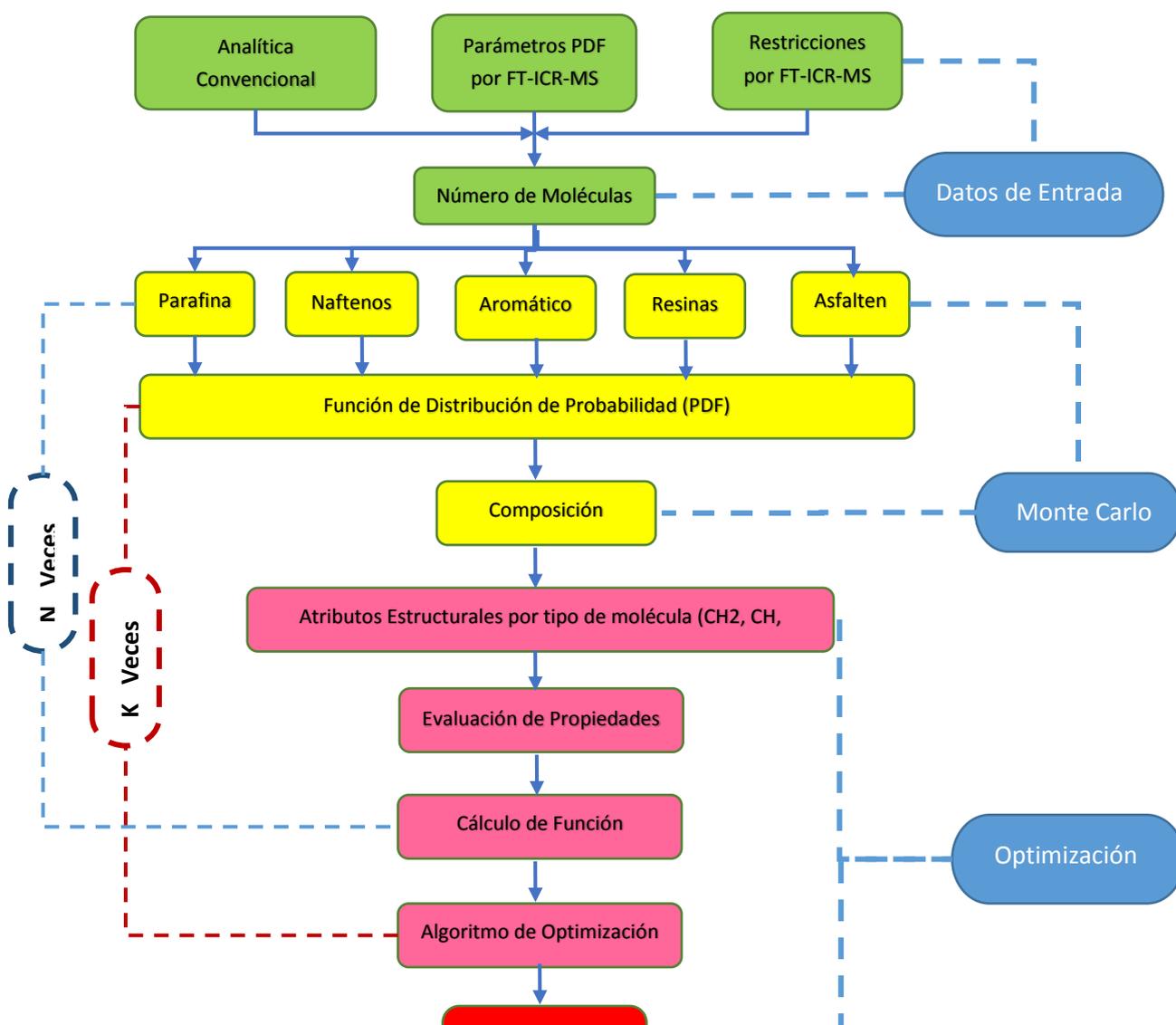


Figura 1-1. Algoritmo de Reconstrucción Molecular

En el primer algoritmo (Método Monte Carlo), el error entre las propiedades predichas y calculadas es minimizado, cambiando los M parámetros de las PDF, las moléculas obtenidas tienen una composición equimolar. Con el segundo algoritmo, recocido simulado, la fracción molar de las moléculas en la alimentación se ajusta con el fin de minimizar el error entre las propiedades experimentales y calculadas, sin cambiar las estructuras obtenidas en el primer paso.

Los atributos estructurales considerados en este trabajo fueron: CH, CH₂, CH₃ en cadenas parafínicas, número de anillos nafténicos, CH₂ y CH nafténicos, número de anillos aromáticos, C aromático, CH cata-condensado y peri-condensado, número de islas en asfaltenos, -SH, S aromático (tiofeno), N aromático (piridina y pirrol) y -NH₂.

El análisis SARA es una guía en la clasificación de los atributos estructurales de los fondos de vacío. Basados en las consideraciones propuestas por L. Pereira De Oliveira et al. (De Oliveira, Vazquez, Verstraete, & Kolb, 2013b), las fracciones saturadas que no tienen heteroátomos se componen de n-parafinas y naftenos (anillos de ciclohexano y cadenas laterales alifáticas). La fracción aromática se compone de anillos aromáticos, anillos saturados y cadenas laterales alifáticas. Debido a sus estructuras similares, la fracción de resina es exactamente igual a la fracción aromática, pero esta fracción contiene heteroátomos de azufre y / o nitrógeno. Los asfaltenos se construyen de forma idéntica a las moléculas de resina con la adición de un grado de polimerización y con la restricción de no poder tener un peso molecular inferior a 400 g / mol.

La reconstrucción molecular comienza con una estimación de la función objetivo, que emplea un conjunto de parámetros iniciales estimados de las PDF obtenidos por información de FT-ICR-MS. En el caso de estructuras alifáticas, estas distribuciones se inicializaron aleatoriamente.

Sección Experimental

Materiales

Tres fondos de vacío colombianos (538°C+) de diferentes áreas geográficas, nombrados en adelante VR-T, VR-P y VR-S, junto a un residuo atmosférico mexicano (300°C+) llamado en adelante AR-MX, fueron empleados como muestras, las cuales fueron caracterizados y representados usando moléculas modelo.

Análisis Convencional

Las muestras de residuos se caracterizaron por medio de las siguientes propiedades: densidad la cual fue medida por medio de un densímetro digital (ASTM D4052); peso molecular por osmometría de presión de vapor (VPO) (ASTM 2503); porcentaje en peso de C, H, N y por análisis elemental (ASTM D5291); fracciones en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos por análisis de composición SARA (ASTM D2007); la curva de destilación por el método de destilación simulada a alta temperatura (HTSD) (ASTM D7169); contenido de cera mediante el método UOP 46; residuo carbonoso micro (ASTM D4530); carbono aromático y alifático por resonancia magnética nuclear - ^{13}C RMN (procedimiento propio desarrollado en el laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander).

Análisis no Convencional

Los análisis no convencionales empleados para la caracterización de las muestras estudiadas fueron por Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de ionización por electrospray modo positivo y negativo (ESI(+), ESI(-)), como por foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI(+)). Los análisis FT-ICR-MS se realizaron usando un espectrómetro de masas 15T SolariX FT-ICR de Bruker Daltonics (Billerica, MA). Se utilizó nitrógeno como gas de secado y de nebulización. Todas las muestras preparadas se inyectaron directamente con una jeringa.

Para APPI, las muestras se diluyeron a 0,1 mg / ml usando tolueno. La temperatura de nebulización fue de 300 ° C a una presión constante de 0,7 atm. La temperatura de secado fue de 200 ° C a un caudal de 4,5 L / min. Se estableció un tiempo de acumulación de iones en la celda de colisión de 0,010 s, seguido de un tiempo de vuelo de 0,1 s para transferir los iones a la celda ICR.

Para ESI, las muestras se diluyeron en una solución de tolueno / metanol 40:60 (v / v) para producir una solución de 0,1 mg / ml. Se añadió ácido acético (10 µL a cada 1 mL de solución de muestra) para facilitar la protonación de compuestos básicos por modo de iones positivos, y para el modo de iones negativos, se añadió hidróxido de amonio (10 µL a cada 1 mL de solución de muestra) para promover la desprotonación de compuestos ácidos. En todos los espectros, las señales transitorias en el dominio del tiempo se acumularon y se promediaron (100 escaneos) para mejorar la relación señal / ruido de cada espectro.

Resultados y Discusión

Caracterización de Residuos

La caracterización convencional de los residuos evaluados es presentada en la Tabla 1-1. De acuerdo con los datos experimentales obtenidos por HTSD, el punto de ebullición inicial para todos los residuos es superior a 430 °C, indicando que las estructuras presentes en estas muestras tienen más de 20 átomos de carbono. Esta información fue confirmada por los resultados obtenidos por FT-ICR-MS.

Los residuos de vacío tienen puntos de ebullición tan altos que no es posible recuperar las fracciones con punto de ebullición más alto por HTSD, por lo tanto, no se puede obtener la curva de destilación completa de los residuos. Para adquirir una descripción completa de la muestra en función al punto de ebullición, los datos deben ajustarse a una curva continua que represente los límites de las muestras estudiadas hasta la ebullición final y de esta manera obtener la tendencia de la curva de destilación para que pueda ser comparado con los resultados obtenidos por representación molecular. Los puntos de ebullición superiores a 750 °C se calcularon mediante el método de extrapolación de probabilidad (Meirelles, Chrisman, Andrade, & Oliveira, 2017; Pujad & Jones, 2015; Whitson, 1983).

Tabla 1-1. Análisis convencional para muestras de residuos.

<i>Propiedad</i>	<i>VR-T</i>	<i>VR-P</i>	<i>VP-S</i>	<i>AR-MX</i>
<i>Densidad (g/cm³)</i>	1.0337	1.0251	1.0687	1.0336
<i>Análisis Composicional SARA:</i>				
<i>Saturados (wt %)</i>	14	11	3	21
<i>Aromáticos (wt %)</i>	36	46	36	30
<i>Resinas (wt %)</i>	44	37	34	24

<i>Asfaltenos (wt %)</i>	6	6	27	25
	<i>Análisis Elemental:</i>			
<i>Carbón (Fracción)</i>	0.86	0.86	0.84	0.82
<i>Nitrógeno (Fracción)</i>	0.009	0.009	0.007	0.004
<i>Azufre (Fracción)</i>	0.023	0.018	0.021	0.057
<i>Residuo Carbonoso (wt %)</i>	18.8	19.5	35.1	23.2
<i>Ceras (Fracción)</i>	0.009	0.009	0.006	0.007
<i>Peso Molecular Promedio (g/mol)</i>	784	809	871	704
	<i>Destilación Simulada a Alta Temperatura:</i>			
<i>0.5 wt % (°C)</i>	439	448	461	438
<i>5 wt %</i>	504	519	532	538
<i>50 wt %</i>	674	670	730	800*
<i>90 wt %</i>	824*	834*	863*	1023*
<i>99 wt %</i>	909*	927*	947*	1141*
	<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN):</i>			
<i>¹³ C RMN - CH₃ Alifático (Fracción)</i>	0.12	0.12	0.11	0.10
<i>¹³ C RMN - CH₂ y CH Alifático (Fracción)</i>	0.57	0.54	0.51	0.56
<i>¹³ C RMN - Aromático C (Fracción)</i>	0.23	0.25	0.28	0.26
<i>¹³ C RMN - C Aromático sustituido (Fracción)</i>	0.08	0.09	0.10	0.08

* Temperaturas calculadas usando curvas de probabilidad de destilación ASTM

Los datos del análisis no convencional, obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución se procesaron y analizaron. Las cargas complejas estudiadas estaban directamente relacionadas con la clase y el número de componentes que componen este tipo de residuos. La Figura 1-2 resume los resultados de la caracterización con FT-ICR-MS para cada residuo en términos de porcentaje de cada especie detectada en cada método de ionización por clase evaluada y empleada como información de entrada para la representación molecular (las clases mostradas tienen un porcentaje

superior a 1 , en abundancia relativa). En esta figura se aprecia como algunas clases se caracterizaron por dos o tres métodos de ionización. Por ejemplo, HC es la clase que contiene solo átomos de carbono e hidrógeno y fue detectada por APPI (+) / FT-ICR-MS. La clase N1, además de contener átomos de carbono e hidrógeno, incluye un átomo de nitrógeno en cada estructura, clase detectada por APPI (+) / ESI (+) / ESI (-) / FT-ICR-MS. El objetivo de utilizar métodos de ionización múltiple para la caracterización de muestras fue proporcionar una información detallada acerca de su composición y la obtención de distribuciones empleadas en la representación molecular.

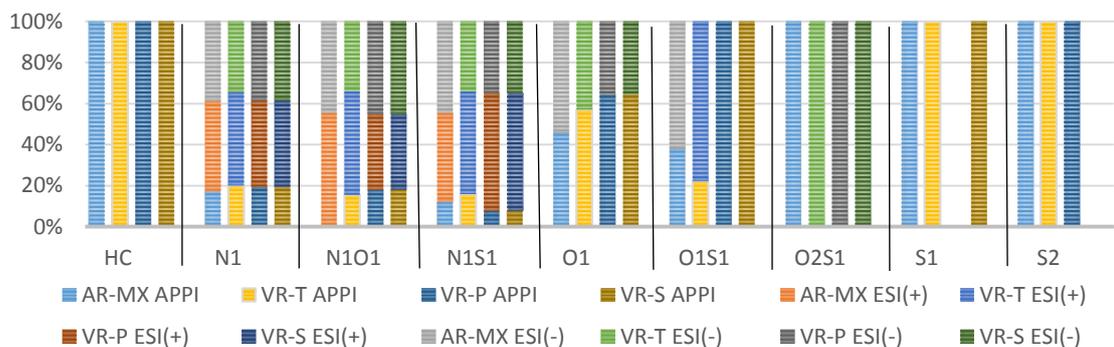


Figura 1-2. Porcentaje de especies detectadas por el método de ionización para las clases detectadas por FT-ICR-MS

FT-ICR-MS proporciona información cualitativa desde doce carbonos en adelante. La información de FT-ICR-MS muestra la presencia de una gran cantidad de clases definidas por la interacción de grupos funcionales. Para todas las estructuras detectadas en cada clase, se obtienen los siguientes parámetros: fórmula molecular, intensidad de ionización, distribución del número de carbonos y dobles enlaces equivalentes -DBE (según Ecuación (1-6), donde c, h y n son el número de átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, respectivamente). DBE se define como el número de anillos más el

número de enlaces dobles en una estructura química. El grado de aromaticidad de un compuesto se puede relacionar directamente con su valor de DBE.

$$DBE = c - h/2 + n/2 + 1 \quad (1-6)$$

Un conjunto de parámetros y restricciones han sido determinados para la representación molecular de las cuatro muestras con la información obtenida de FT-ICR-MS. Cada clase detectada contiene datos de abundancia relativa y fórmula molecular y peso molecular. Información empleada para la obtención de DBE para cada componente identificado en cada clase por método de ionización. Con base en esta información, las funciones de probabilidad de densidad para compuestos aromáticos, azufrados y nitrogenados fueron obtenidos por relación de la abundancia relativa y su correspondiente DBE en la clase evaluada (La PDF para el azufre se obtuvo al relacionar todas las clases detectadas con azufre en un método, de la misma forma fue obtenido para la PDF para el nitrógeno). Un ejemplo es mostrado en la Figura 1-3, en este caso, las funciones de densidad de probabilidad para aromáticos se obtuvieron a partir de las distribuciones de la clase HC que relacionan la abundancia relativa y su DBE. Además, el número máximo de carbonos por molécula y el número máximo de anillos aromáticos fueron restricciones establecidas con información de FT-ICR-MS (Figura 1-4).

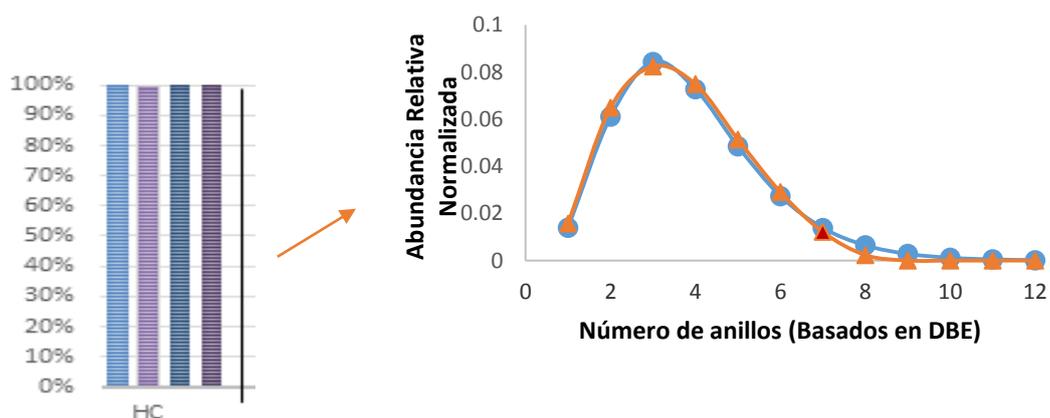
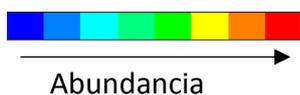


Figura 1-3. Información obtenida por FT-ICR-MS. (●) distribución Gamma, (Δ) distribución obtenida APPI (+) /FT-ICR-MS



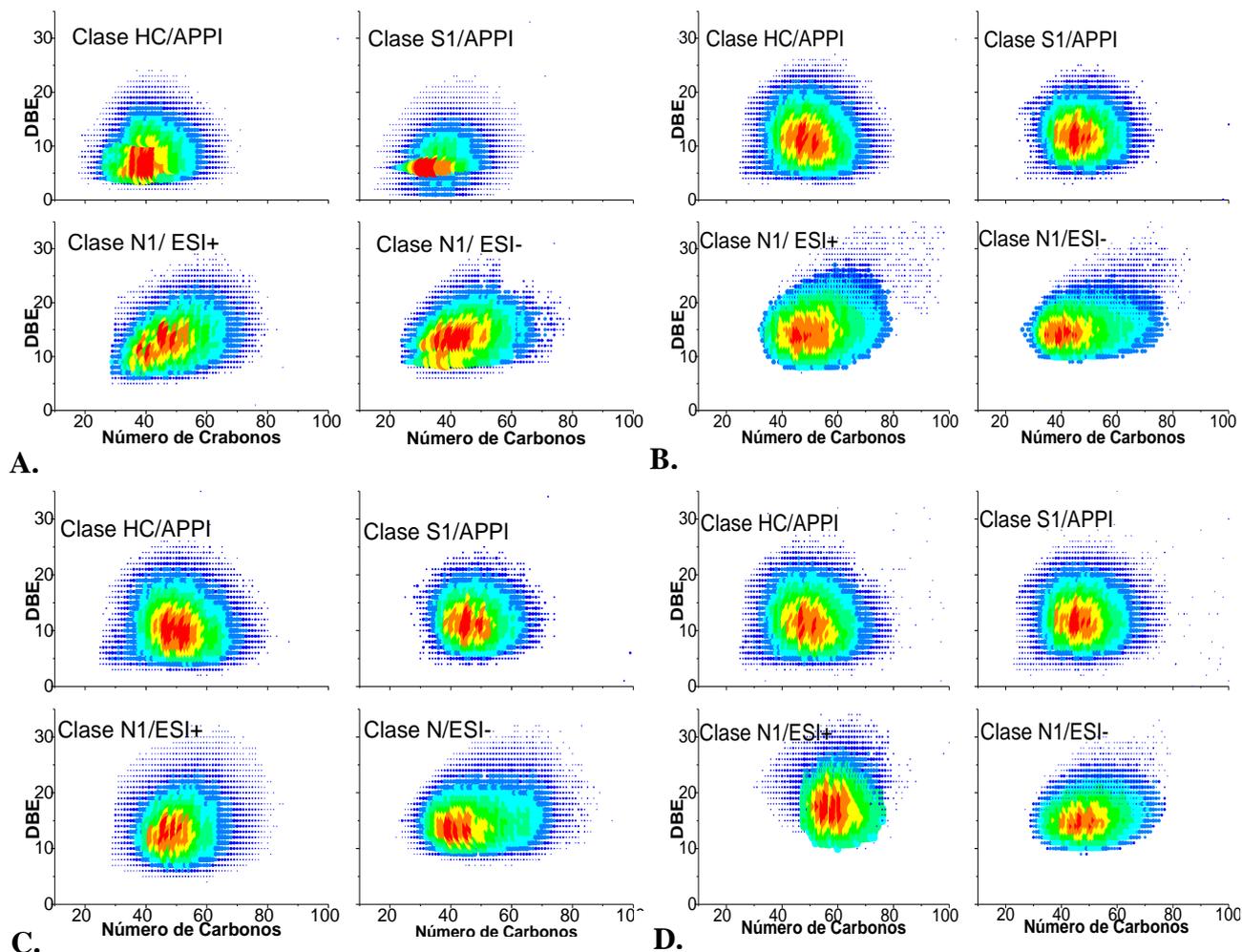


Figura 1-4. Gráficos del número de carbonos versus DBE para clases obtenidas por APPI/ ESI (+) /ESI (-) /FT-ICR-MS empleadas en reconstrucción molecular. A. AR-MX. B. VR-T. C. VR-P. D. VR-S

Reconstrucción Molecular de Residuos del Petróleo (Modo Uni-Carga)

La reconstrucción molecular por atributos estructurales se desarrolló teniendo en cuenta un conjunto de características. Primero, el conjunto de moléculas debe representar la carga y su comportamiento en el sistema. Segundo, las estructuras generadas deben poder emplearse en simuladores de procesos y herramientas de

evaluación económica. Además, el tiempo requerido para el uso de CPU en la representación molecular debe ser factible.

Entonces, fue necesario analizar cada una de las variables mencionadas anteriormente. Primero, se examinó la cantidad máxima de componentes que pueden ser empleados dentro de los simuladores comerciales. En el caso particular del simulador de procesos PRO / II, los límites para el uso de recursos están de acuerdo con cada categoría (SimSci-Esscor, 2011), como el número de corrientes, componentes, unidades, entre otros. 300 componentes son la cantidad máxima de estructuras que se pueden usar en este simulador. En consecuencia, el número de estructuras que caracteriza a cada muestra está restringido al número máximo de moléculas que pueden ser soportadas y empleadas en el simulador, debido a las futuras aplicaciones de estos como corrientes de entrada en los modelos de composición de reacción y separación. Es apropiado aclarar que, para los sistemas de reacción, el número de estructuras presentes puede triplicarse debido a las reacciones presentes y como se mencionó anteriormente, un gran número de moléculas no pueden ser empleadas dentro en un simulador comercial. Con todos los criterios establecidos evaluados (ver apéndice A), un conjunto de 150 moléculas para cada muestra evaluada fue obtenido para los fondos de vacío.

Con el número de moléculas seccionadas, el siguiente paso es obtener los parámetros de las PDF mediante FT-ICR-MS. Cada par de parámetros, en cada distribución utilizada, fue generada por un método de ionización; los parámetros PDF para compuestos nitrogenados no básicos se obtuvieron de ESI (-) / FT-ICR-MS; los parámetros PDF para compuestos nitrogenados básicos de ESI (+) / FT-ICR-MS; los parámetros PDF para compuestos de azufrados, distribuciones aromáticas y distribuciones aromáticas en resinas de APPI (+) / FT-ICR-MS. Estos valores son

mostrados en la Tabla 1-2. La representación molecular utiliza hasta 74 parámetros de distribución, los primeros 18 se usan en la generación de estructuras y resinas aromáticas saturadas. Los otros 58 parámetros se utilizan para la generación de asfaltenos, con las siguientes restricciones: un máximo de siete islas presentes en asfaltenos tipo archipiélago; un máximo de 10 anillos aromáticos presentes en cualquier estructura aromática y un máximo de 100 carbonos presentes en las estructuras. Las restricciones se obtuvieron de la información de FT-ICR-MS. Cada isla o archipiélago tiene su propio conjunto de distribuciones y puede ser diferente de las otras islas y / o archipiélagos.

Antes de generar las moléculas utilizando toda la información obtenida por FT-ICR-MS y análisis convencionales, se generó una representación molecular teniendo como únicos valores de entrada los parámetros PDF (Tabla 1-2) y las restricciones obtenidas con información FT-ICR-MS (sin información analítica convencional), con el objetivo de analizar el comportamiento del sistema. Se observó que los valores de SARA obtenidos para la representación de cada muestra estaban cerca de los valores experimentales ($R^2 > 0,98$), las comparaciones se muestran en la Figura 1-5. Esto indica que el PDF empleado es adecuado para la reconstrucción de moléculas.

Tabla 1-2. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS

<i>PDF</i>	<i>AR-MX</i>	<i>VR-T</i>	<i>VR-P</i>	<i>VR-S</i>
<i>α- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	4.950	0.120	5.2	5.0
<i>β- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	0.200	0.800	0.19	0.2
<i>α- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	5.100	0.6	5.1	4.7
<i>β- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	0.205	1.970	0.2	0.28
<i>α- Componentes Azufrados</i>	4.700	0.120	5.2	4.7
<i>β- Componentes Azufrados</i>	0.250	1.000	0.310	0.29

α - Anillos Aromáticos	3.250	5.700	4.3	5.0
β - Anillos Aromáticos	0.850	0.700	0.83	0.800
α - Anillos Aromáticos en Resinas	7.700	8.000	10.200	10.6
β - Anillos Aromáticos en Resinas	0.550	0.500	1.46	0.53

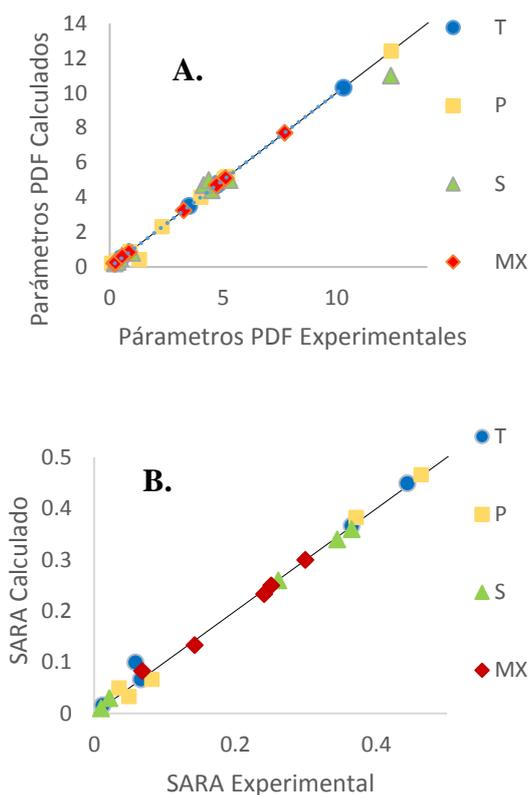
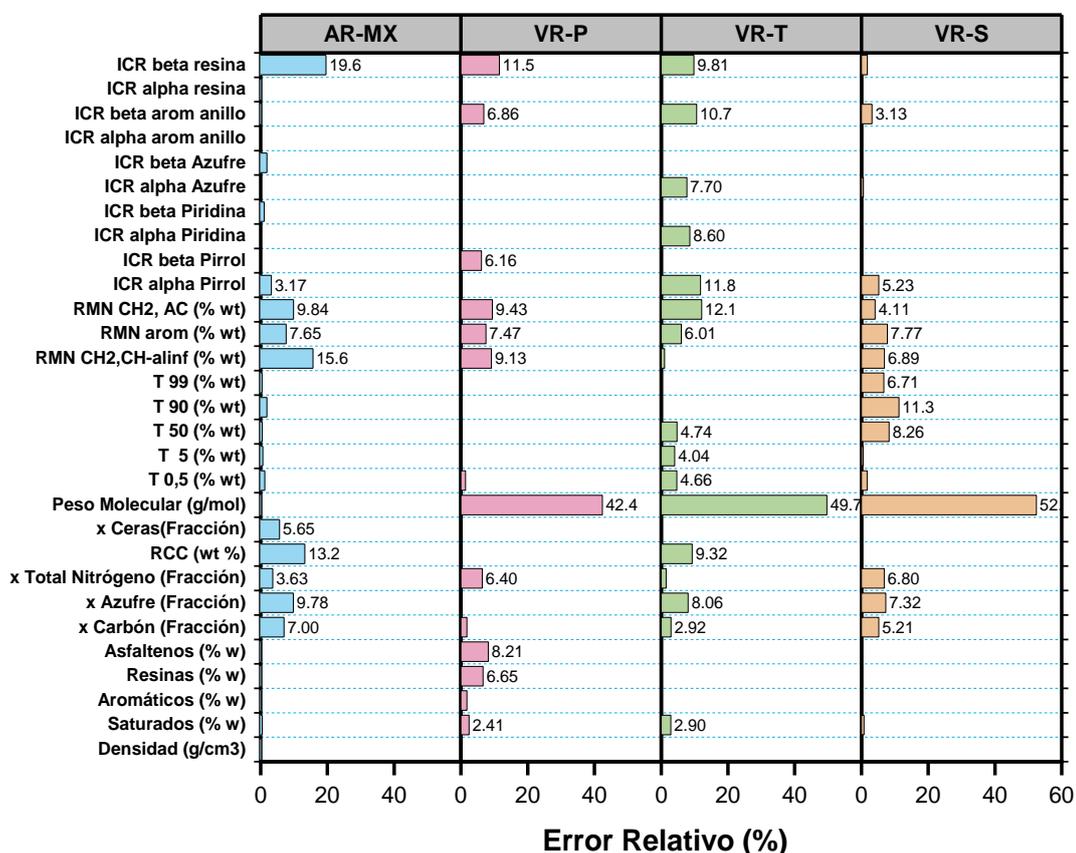


Figura 1-5. Gráficas de Paridad. **A.** Parámetros de PDF, **B.** SARA

La reconstrucción molecular empleando información de FT-ICR-MS y análisis convencionales fue aplicada a tres fondos de vacío y un residuo atmosférico, usando las distribuciones descritas anteriormente y el esquema de reglas moleculares. Fue generado un conjunto de 150 moléculas para cada muestra estudiada. El error absoluto entre propiedades calculadas y experimentales para cada conjunto de moléculas que representa las muestras se muestra en la Tabla 1-3, esta información evidencia que la reconstrucción molecular representa bastante bien la mayoría de la información

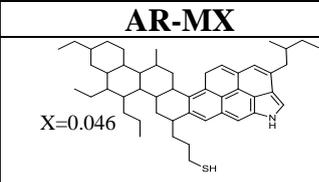
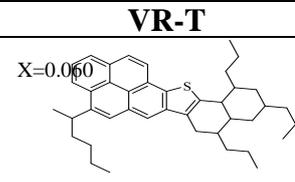
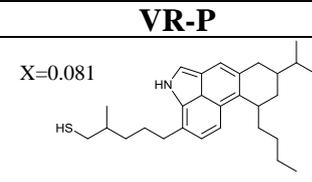
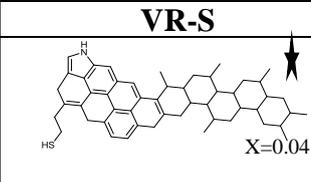
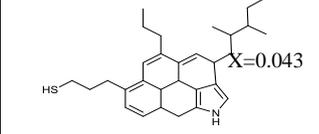
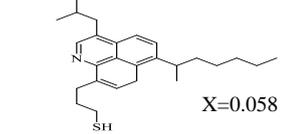
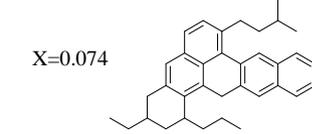
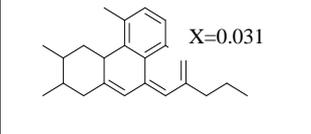
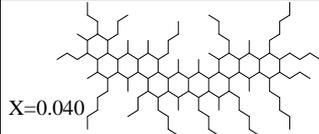
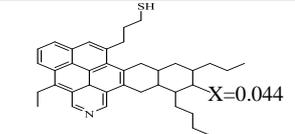
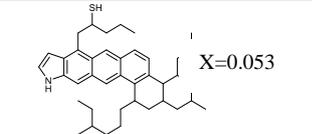
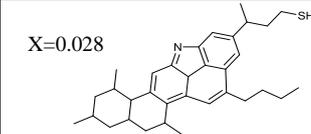
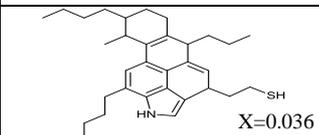
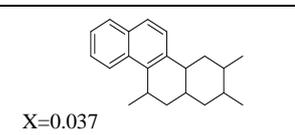
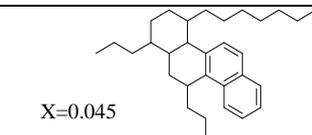
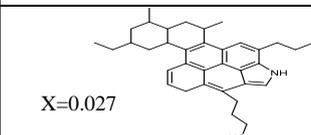
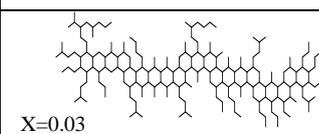
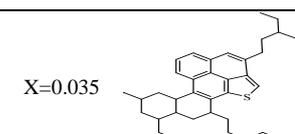
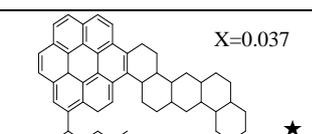
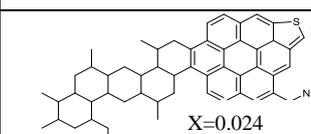
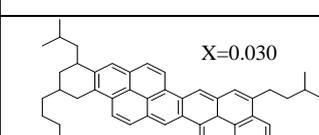
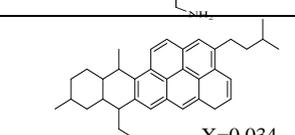
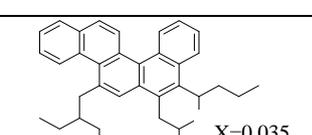
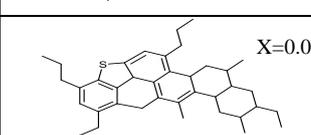
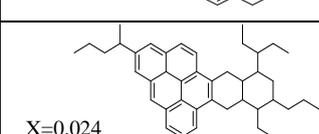
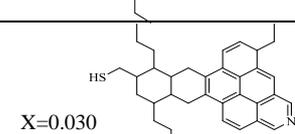
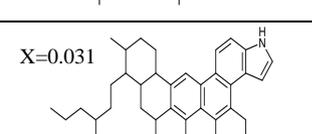
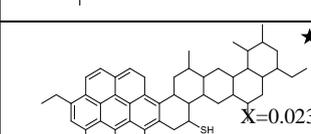
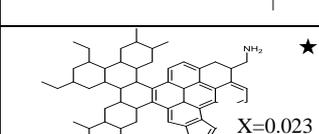
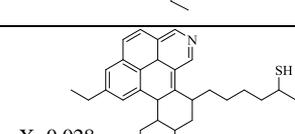
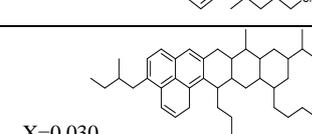
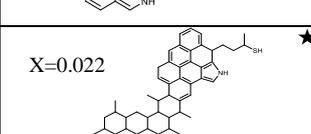
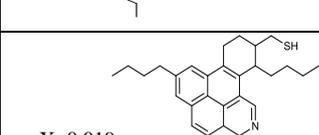
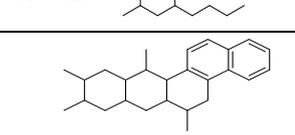
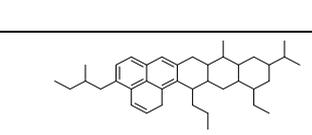
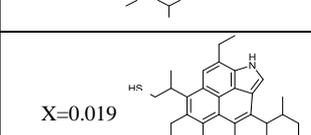
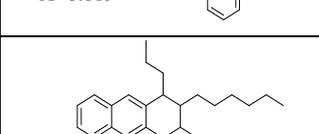
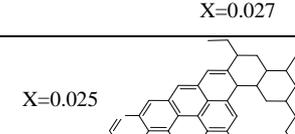
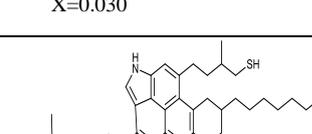
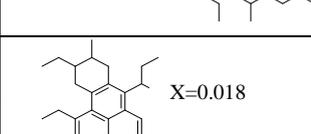
suministrada en el modelo propuesto. En esta reconstrucción, el peso molecular fue la propiedad que presentó el mayor error. El método por osmometría de presión de vapor (VPO) se usó para obtener el peso molecular, método que normalmente informa valores altos de peso molecular para muestras con alto contenido de asfaltenos. Los altos valores de peso molecular obtenidos con VPO se atribuyen a la agregación de asfaltenos en el disolvente empleado (tolueno) (Ancheyta, Trejo, & Rana, 2010). Para minimizar el impacto de emplear valores de peso molecular determinados por VPO, se consideró como una propiedad no fija, lo que significa que se incluyó como un parámetro comparativo en la función objetivo.

Las predicciones de propiedades para VS-S y VR-T son menos precisos que las de AR-MX y VR-P, pero en todos los casos presentaron un bajo error absoluto, lo que indica que se seleccionó un buen conjunto de estructuras. La diferencia en las predicciones de propiedades de VR-S / VR-T y AR-MX puede deberse a la distribución del número de moléculas por clase en el conjunto de 150 que está directamente relacionado con su SARA. Es posible que se necesiten más estructuras en una clase que otras para obtener una mejor predicción de las propiedades globales, en las cargas; por ejemplo, un aumento del número de moléculas saturadas y una disminución del número de estructuras aromáticas en la muestra evaluada. Sin embargo, esta condición aumenta la complejidad del sistema y requerirá nuevos enfoques de optimización.

Tabla 1-3. Error relativo entre propiedades experimentales y calculadas.

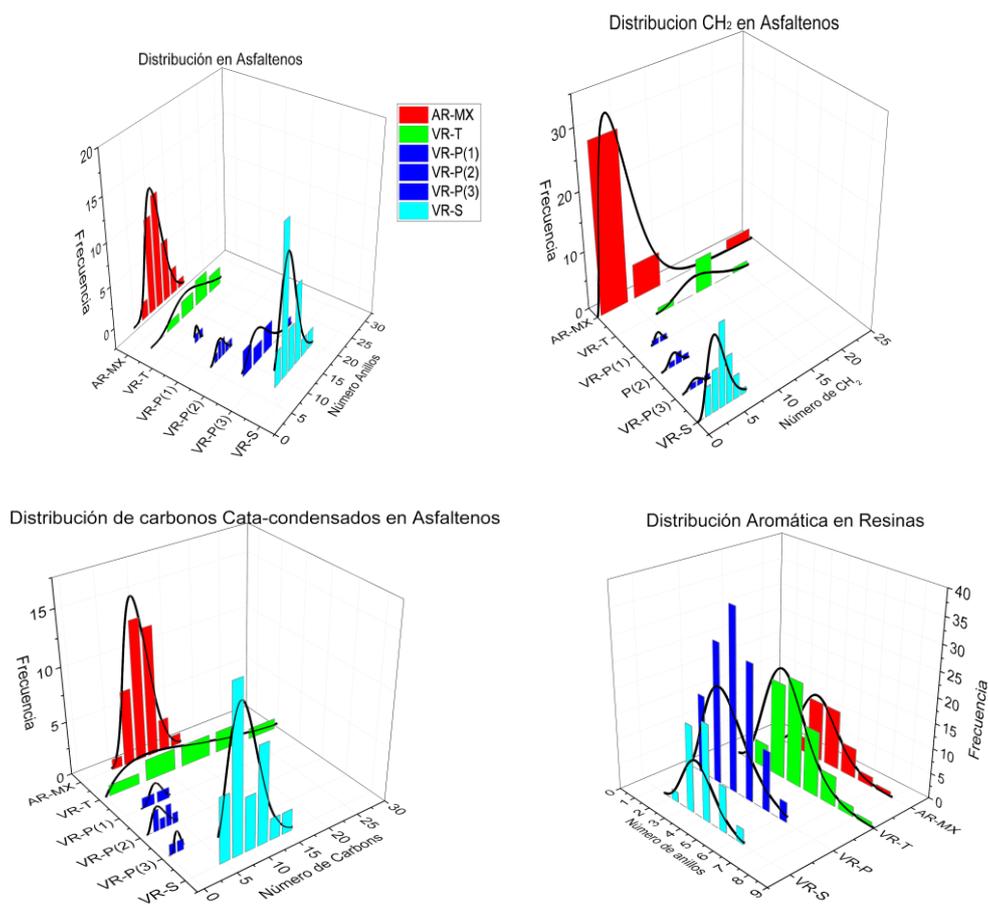
La Tabla 1-4 muestra las diez primeras moléculas que poseen mayor composición, moléculas generadas por la reconstrucción molecular de los cuatro residuos, en los apéndices A, B, C y D se muestran las matrices que contienen las 150 moléculas (atributos y composiciones) obtenidas por reconstrucción para las cuatro cargas estudiadas. Algunas de estas estructuras tienen diez o más anillos nafténicos, pero no más de diez anillos aromáticos, características que han sido validadas con información FT-ICR-MS. En todos los casos, la mayoría de las estructuras eran diferentes entre cargas.

Tabla 1-4. Principales moléculas y composiciones generadas por reconstrucción molecular. (*Moléculas de Asfaltenos, x = Composición.*)

AR-MX	VR-T	VR-P	VR-S
 X=0.046	 X=0.060	 X=0.081	 X=0.04
 X=0.043	 X=0.058	 X=0.074	 X=0.031
 X=0.040	 X=0.044	 X=0.053	 X=0.028
 X=0.036	 X=0.037	 X=0.045	 X=0.027
 X=0.03	 X=0.035	 X=0.037	 X=0.024
 X=0.030	 X=0.034	 X=0.035	 X=0.023
 X=0.024	 X=0.030	 X=0.031	 X=0.023
 X=0.023	 X=0.028	 X=0.030	 X=0.022
 X=0.019	 X=0.027	 X=0.030	 X=0.019
 X=0.019	 X=0.025	 X=0.02	 X=0.018
Otras X=0.689	Otras X=0.622	Otras X=0.558	Otras X=0.737

Con la información obtenida en la caracterización de los residuos con pruebas analíticas convencionales y no convencionales y con el resultado de su representación por grupos estructurales (Tabla 1-4 y Figura 1-5) es posible describir la muestra AR-MX como una que presenta el más alto grado de aromaticidad y condensación de estructuras asfálticas, las cuales tienen longitudes cortas en sus cadenas de alquilo.

En relación con el número de anillos aromáticos presentes en los compuestos de las fracciones aromáticas y de resinas, tienen una aromaticidad y un grado de condensación generalmente bajos, pero una mayor longitud en las cadenas laterales asociadas a estas especies. En cuanto a la composición individual de cada alimento, las estructuras que poseen mayor composición corresponden a resinas y naftenos.



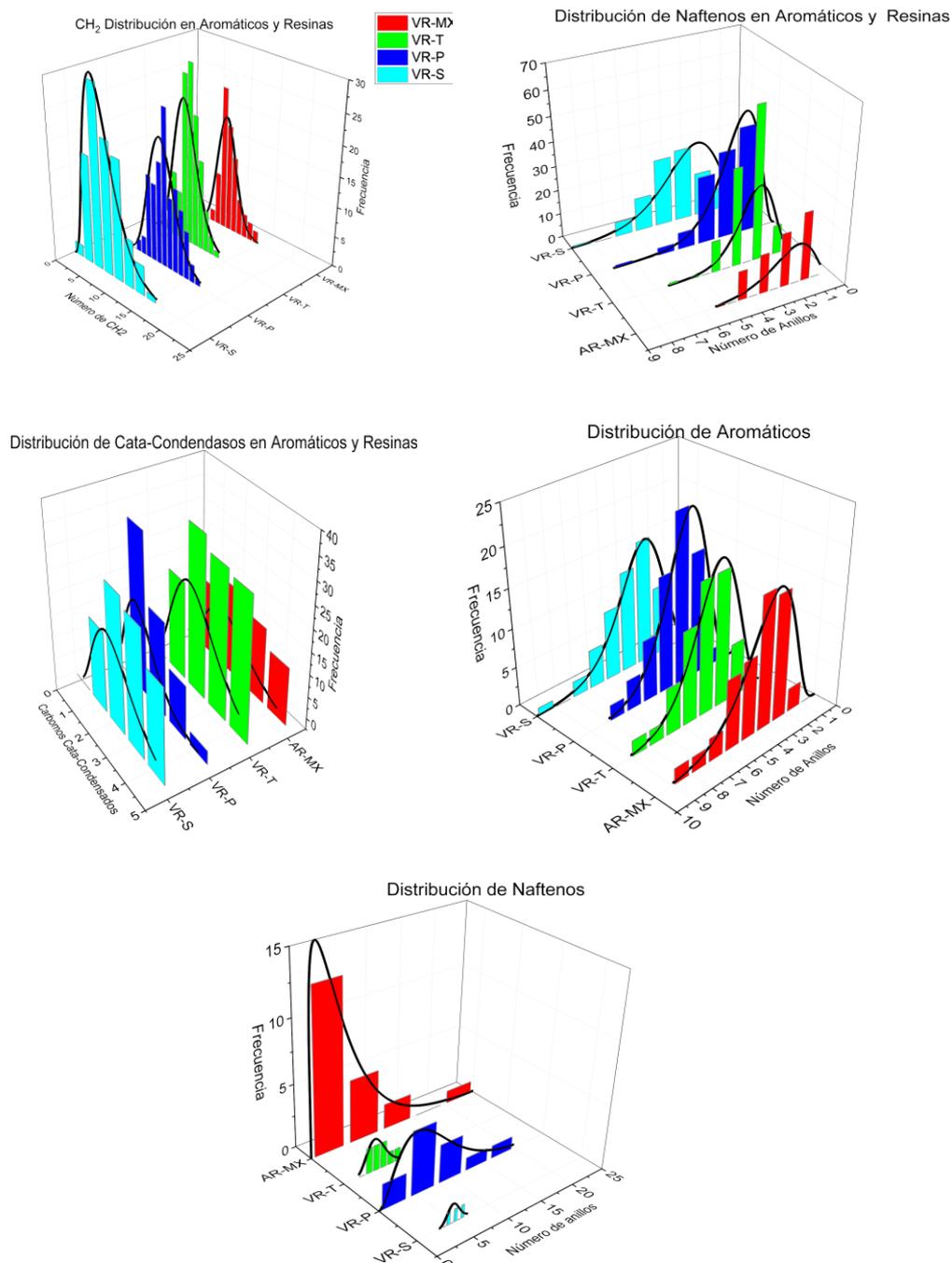


Figura 1-5. Distribuciones para clases estructurales en cargas evaluadas obtenidas en la reconstrucción molecular.

El residuo VR-P tiene la mayor aromaticidad y longitud de CH₂ en las fracciones aromáticas y de resina en comparación con los otros residuos, esta fracción tiene un bajo grado de condensación. Se encontró que esta muestra tenía asfaltenos de tipo

continental y archipiélago, distribuciones que se muestran en la Figura 1-5, en lo sucesivo VR-P (1), VR-P (2), VR-P (3). La mayoría de las estructuras presentes en la fracción asfáltica son archipiélago de baja aromaticidad y grado de condensación aromática. Las moléculas con la composición individual más alta son compuestos aromáticos y resinas.

VR-S presentó el menor grado de aromaticidad y ciclo-alifaticidad en las fracciones aromáticas y de resina. Este residuo también tiene el menor número de anillos nafténicos en la fracción saturada. Las moléculas con la composición individual más alta son del tipo de resinas y asfaltenos.

VR-T tiene un mayor grado de condensación en la fracción de compuestos aromáticos y resinas. Las moléculas con la composición individual más alta son compuestos aromáticos y resinas.

Evaluación con un simulador Comercial

El siguiente paso después de obtener las estructuras representativas usando la reconstrucción molecular con propiedades convencionales y FT-ICR-MS, fue llevar a cabo una evaluación basada en un sistema de separación líquido-líquido. El equilibrio líquido-líquido depende considerablemente de la estructura de los componentes presentes en la alimentación (Seader & Henley, 2006). Cada residuo se pone en contacto con el disolvente en este caso del n- heptano que promueve la separación de la fracción pesada (Pitch) del aceite desasfaltado (DAO). El grado de separación de la mezcla DAO-Pitch se evaluó usando diferentes relaciones disolventes / alimentación.

Para las condiciones de operación del sistema propuesto (1 atmósfera de presión y 30 ° C), se utilizó el modelo termodinámico UNIFAC MODIFICADO. El modelo fue desarrollado en SimSci PRO / II versión 9.1.

Se encontró una baja solubilidad con hidrocarburos poli - aromáticos e hidrocarburos de resina pesada y alta solubilidad con hidrocarburos saturados, este comportamiento es mostrado en la Figura 1-6. En todos los casos, si la relación solvente / alimentación aumenta, el porcentaje de DAO aumenta y el porcentaje de Pitch disminuye. Para el caso del VR-P, debido a sus características: bajo porcentaje de asfaltenos y la mayoría de las estructuras presentes en la fracción de asfaltenos de tipo archipiélago de baja aromaticidad y grado de condensación aromática, el porcentaje de Pitch obtenido fue bajo. Wauquier (Wauquier, 2000) y Torres & Picon (Torres & Picón, 2012) informaron que la selectividad de un solvente puede variar dependiendo de la relación de alimentación / solvente en el proceso de desasfaltado (Figura 1-7). Si esta relación aumenta, la selectividad hacia los compuestos asfálticos también aumenta, el mismo comportamiento se observó en la evaluación de los residuos evaluados.

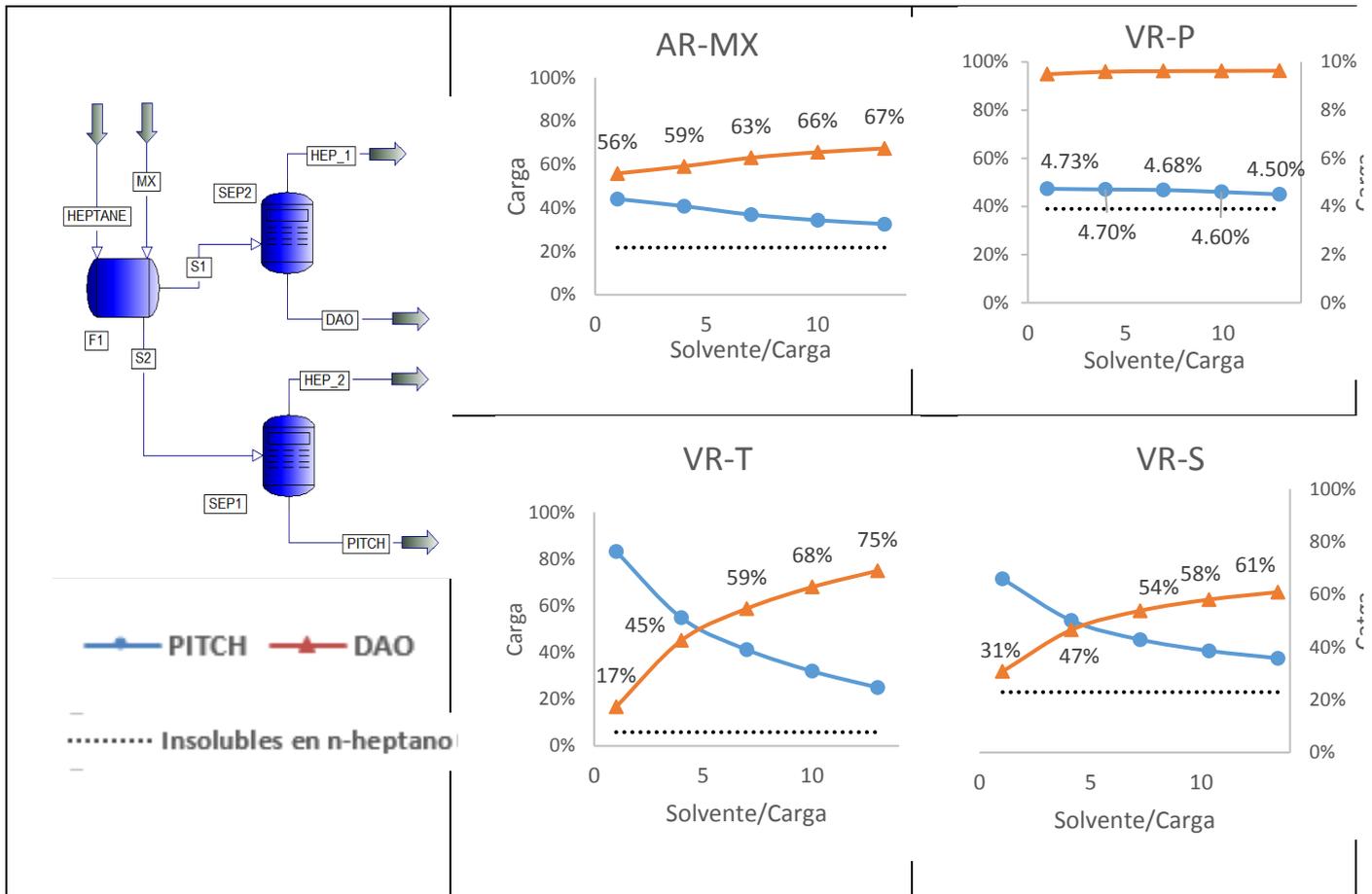


Figura 1-6. Diagrama de flujo y comportamiento de los productos (Pitch y DAO) en el proceso de separación con heptano.

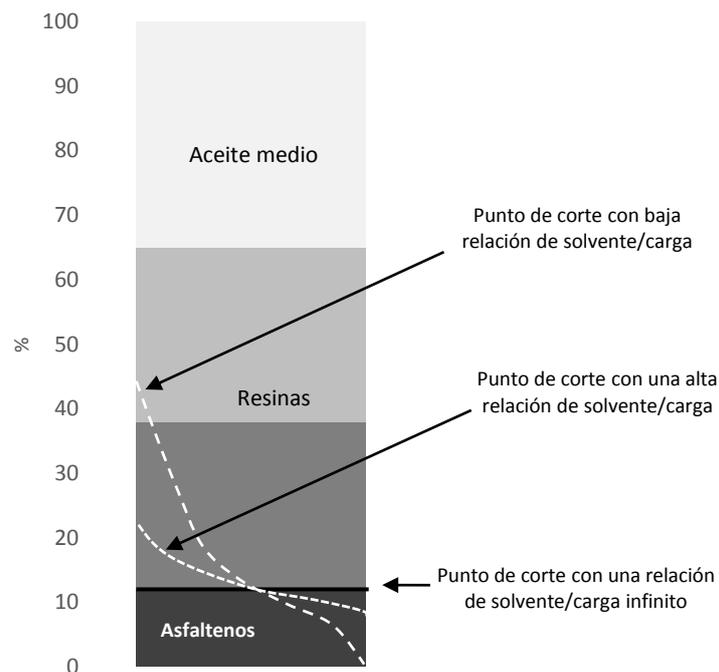


Figura 1-7. Influencia de la relación disolvente/ carga en la selectividad de extracción.

(Adaptado de Wauquier(Wauquier, 2000))

Conclusiones

Fueron caracterizados y representados molecularmente tres residuos de vacío colombianos y un residuo atmosférico mexicano, obteniéndose un conjunto de 150 moléculas por cada residuo. Las propiedades globales de los residuos presentaron un buen ajuste con la información estructural experimental. Fue evaluado el comportamiento de cada residuo en un proceso de separación con n-heptano en un simulador comercial de procesos.

La información obtenida por APPI (+) / ESI (+) / ESI (-) / FT-ICR-MS se utilizó para la representación molecular, obteniendo parámetros de PDF para atributos tales como

la distribución de compuestos aromáticos, azufre y nitrógeno. Además, se establecieron restricciones tales como la cantidad máxima de carbonos por molécula y la cantidad máxima de anillos aromáticos.

El análisis SARA de los residuos de petróleo puede calcularse a partir de los parámetros de distribución obtenidos por FT-ICR-MS y la metodología de representación molecular. Se puede concluir que la cantidad máxima de anillos aromáticos presentes en estructuras tipo asfalteno es 10.

Las estructuras de asfaltenos presentes en los residuos de vacío son de tipo continental y / o archipiélago, en el caso de que los dos tipos de asfaltenos estén siempre presentes en una carga, una clase de asfalteno es el que predomina.

Bibliografía

- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2010). *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils* (1st ed). New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Campbell, D. M. (1998). *Stochastic Modeling of Structure and Reaction in Hydrocarbon Conversion. Ph.D. Thesis*. University of Delaware.
- Charry-Sanchez, J., Betancourt-Torcat, A., & Almansoori, A. (2016). Environmental and Economics Trade-Offs for the Optimal Design of a Bitumen Upgrading Plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(46), 11996–12013.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01145>
- Coutinho, J. a P., Edmonds, B., Moorwood, T., Szczepanski, R., & Zhang, X. (2006). Reliable wax prediction for flow assurance. *Energy & Fuels*, 20(3), 1081–1088.
<https://doi.org/10.1021/ef050082i>
- De Oliveira, L. P., Vazquez, A. T., Verstraete, J. J., & Kolb, M. (2013a). Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins. *Energy and Fuels*, 27(7), 3622–3641.
<https://doi.org/10.1021/ef300768u>
- De Oliveira, L. P., Vazquez, A. T., Verstraete, J. J., & Kolb, M. (2013b). Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins. *Energy and Fuels*, 27(7), 3622–3641.
<https://doi.org/10.1021/ef300768u>

- Faulin, J., Juan, A. A., Martorell, S., & Ramírez-Márquez, J.-E. (2010). *Simulation methods for reliability and availability of complex systems*. London: Springer-Verlag.
- Hudebine, D., & Verstraete, J. J. (2004). Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses. *Chemical Engineering Science*, *59*(22–23), 4755–4763. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.019>
- Ihmels, E. C., & Gmehling, J. (2003). Extension and revision of the group contribution method GCVOL for the prediction of pure compound liquid densities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(2), 408–412. <https://doi.org/10.1021/ie020492j>
- K.W.Won. (1986). Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, *30*, 265–279. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80061-9)
- Klein, M. T., Hou, G., Bertolacini, R. J., Broadbelt, L. J., & Kumar, A. (2006). *Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions*. Nueva York: CRC Press Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420030617>
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Accounts of Chemical Research*, *37*(1), 53–59. <https://doi.org/10.1021/ar020177t>
- Meirelles, L. B., Chrisman, E. C. A. N., Andrade, F. B. De, & Oliveira, L. C. M. De. (2017). Comparison of the Distillation Curve Obtained Experimentally with the Curve Extrapolated by a Commercial Simulator, *II*(3), 237–241. Retrieved from <http://waset.org/publications/10006668/comparison-of-the-distillation-curve-obtained-experimentally-with-the-curve-extrapolated-by-a-commercial-simulator>

- Neurock, M. (1992). *A computational Chemical Reaction Engineering Analysis of Complex Heavy Hydrocarbon Reaction Systems. Ph.D. Thesis*. University of Delaware.
- Pujad, P. R., & Jones, D. S. J. (2015). *Handbook of petroleum processing. Handbook of Petroleum Processing* (2nd ed, Vol. 1). The Netherlands: Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7>
- Ramírez, C. X., Torres, J. E., Palacio Lozano, D. C., Arenas-Díaz, J. P., Mejía-Ospino, E., Kafarov, V., ... Ancheyta, J. (2017). Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, *31*(12), 13353–13363.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02507>
- Retzekas, E., Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2002). Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons, Petroleum, and Coal Liquid Fractions Evagelos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *41*(6), 1695–1702. <https://doi.org/10.1021/ie010642a>
- Riazi, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions* (1st Ed). West Conshohocken: ASTM International.
- Satou, M., Yamaguchi, H., Murai, T., Yokoyama, S., & Sanada, Y. (1992). A Method of Estimating the Refractive Index of Hydrocarbons in Coal Derived liquids by a Group Contribution Method. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, *35*(6), 466–473. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.35.466>
- Seader, J. ., & Henley, E. . (2006). *Separation Process Principles* (2nd Ed). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- SimSci-Esscor. (2011). *PRO/II 9.1 Getting Started Guide*. California: Invensys

Systems, Inc.

Torres, J. E., & Picón, H. J. (2012). Simulación dei proceso de desasfaltado de fondos de vacío: Modificando la composición del solvente. *Ingenieria Quimica (Spain)*, 44(506), 52–56.

Trauth, D. M. (1993). *Structure of Complex Mixtures through Characterization, Reaction, and Modeling. Ph.D. Thesis*. University of Delaware.

Trauth, D. M., Stark, S. M., Petti, T. F., Neurock, M., & Klein, M. T. (1994). Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling. *Energy & Fuels*, 8(1), 576–580. <https://doi.org/10.1021/ef00045a010>

Verstraete, J. J., Revellin, N., Dulot, H., & Hudebine, D. (2004). Molecular reconstruction of vacuum gasoils. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 49(1), 20–21.

Verstraete, J. J., Schnongs, P., Dulot, H., & Hudebine, D. (2010). Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 304–312. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.033>

Wauquier, J. P. (2000). *Petroleum Refining: Technology and Economics*. Paris: Editions Technip.

Whitson, C. H. (1983). Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(4), 683–694. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2118/12233-PA>

Zhang, L., Hou, Z., Horton, S. R., Klein, M. T., Shi, Q., Zhao, S., & Xu, C. (2014). Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy and Fuels*, 28(3),

1736–1749. <https://doi.org/10.1021/ef402081x>

Capítulo 2

Reconstrucción Molecular de Cortes de Destilación Molecular de Fondos de Vacío Usando FT-ICR-MS y Analítica Convencional

* *Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Diaz, Enrique Mejia-Ospino, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán; Chem. Eng. Trans. 2017, 57, 1069–1074. DOI: 10.3303/CET1757179 (Ramírez et al., 2017)*

Resumen

Dos conjuntos de 200 moléculas representativas para dos fondos de vacío (VR) fraccionados con destilación molecular (MD) fueron obtenidos. Una unidad interna de destilación molecular de película descendente que funciona en modo continuo con presiones por debajo de $1\text{E}-5$ Pa fue utilizada para fraccionar los dos VR colombianos, obteniendo cuatro cortes al cambiar la temperatura del sistema. Cada corte obtenido fue caracterizado mediante análisis convencionales, utilizando metodologías estandarizadas y por espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de Ionización por Electropray modo positivo y negativo (ESI (+), ESI (-)) y foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI (+)). La información obtenida se empleó para la reconstrucción y generación de moléculas que representan los fondos de vacío

estudiados por métodos de contribución. Múltiples cargas fueron empleadas para la generación de un conjunto común de moléculas representativas en los cortes de MD, la estrategia utilizada es llamada multi-carga, la diferencia entre las cargas es la composición de las moléculas. La optimización de la composición molecular se obtuvo con recocido simulado. Las propiedades globales obtenidas para los cortes de DM de cada residuo tuvieron un buen ajuste con la información experimental cuando los datos de FT-ICR-MS fueron incorporados como información de entrada.

Introducción

Hoy en día, las reservas de crudo liviano están disminuyendo y los escenarios de producción futura muestran una mayor contribución de los crudos pesados no convencionales(Charry-Sanchez, Betancourt-Torcat, & Almansoori, 2016) . Este tipo de crudos tiene una falta de detalle molecular en su caracterización debido a la gran cantidad de moléculas que lo componen (Boduszynski, 1987; McKenna, Purcell, Rodgers, & Marshall, 2010). Esa falta de detalles es la fuerza impulsora para realizar investigaciones y desarrollar proyectos sobre caracterización y modernización de tecnologías de crudos pesados y extra pesados.

Las técnicas de caracterización estándar aplicadas a los cortes de crudos pesados proporcionan un conjunto de propiedades fisicoquímicas como; curva de destilación, densidad, índice de refracción, distribución de moléculas aromáticas, porcentaje en peso de carbono e hidrógeno, residuo carbonoso micro, peso molecular, fracciones en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, entre otros. Sin embargo, estas propiedades no son suficientes para una correcta caracterización debido a la

complejidad de los componentes presentes en los residuos de vacío (Poveda, Molina, & Pantoja-Agreda, 2014).

Una técnica moderna aplicada en el estudio y caracterización de crudos pesados es la espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) que es una técnica complementaria. Técnica que puede proporcionar una información más detallada y amplia sobre la composición química de los cortes y crudos pesados (Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, Orrego-Ruiz, Gómez-Escudero, & Combariza, 2015b, 2015a; Marshall & Rodgers, 2004). Información como: clases presentes en la muestra estudiada (distribución de componentes), número de carbonos presentes en moléculas detectadas, grado de aromaticidad (Dobles enlaces equivalentes-DBE) y fórmula química.

Conociendo a través de técnicas convencionales y no convencionales de caracterización que los crudos y cortes pesados presentan moléculas complejas de baja volatilidad (Boduszynski, 1987; McKenna, Blakney, et al., 2010), nuevos métodos altamente eficientes para la separación de estos tipos de muestras complejos han sido investigados, desarrollados y representados. Los procesos de extracción y fraccionamiento con fluidos supercríticos (SFEF) y destilación molecular (DM), son técnicas que permiten la separación de los componentes más pesados del crudo sin que exista reacción en el sistema (Orrego-Ruiz, Molina, Mejía-Ospino, & Guzmán, 2015), técnicas empleadas con el objetivo de lograr caracterizar, entender y evaluar los cortes más pesados del crudo y así lograr mejorar el rendimiento de estos cortes a productos de mayor valor agregado.

Un camino en la representación y evaluación de los cortes pesados del petróleo, fondos de vacío, es por medio de la obtención de moléculas modelo por reconstrucción molecular. Neurock et al. (Neurock, 1992; Petti et al., 1993), representaron un residuo

pesado por atributos estructurales; número de compuestos aromáticos, número de cadenas laterales, número de carbonos cata-condensados (carbonos aromáticos terciarios o cuaternarios condensados) y peri-condensados (carbonos aromáticos de la periferia), etc. Cada atributo pudo ser representado por una función de distribución de probabilidad (PDF), que fue ajustada minimizando el error de las propiedades de globales de la muestra estudiada. El conjunto de moléculas generadas fue obtenido utilizando dos algoritmos. El primer algoritmo empleando la reconstrucción estocástica (Monte Carlo) el cual permite generar un conjunto de estructuras con composición equimolar. Las propiedades de cada molécula obtenida son realizadas por contribución de grupos y, posteriormente son obtenidas las propiedades globales por cálculo de reglas de mezcla. Recocido Simulado fue el segundo algoritmo empleado para el ajuste de las composiciones de moléculas.

En años más recientes Zang et al.(Zhang et al., 2014) propuso una metodología mediante el muestreo con PDF y yuxtaposición de los atributos estructurales para representar residuos de petróleo, incorporando información estructural adicional deducida de FT-ICR-MS acoplada a la fragmentación por disociación inducida por colisión (CID) y al conocimiento de fracciones ligeras de petróleo. La configuración de los núcleos de los anillos aromáticos fue inferida a partir de los resultados de CID FT-ICR-MS. La configuración de núcleos obtenida en este trabajo se utilizó como parámetro comparativo, pero no como un parámetro restrictivo.

En este estudio dos fondos de vacío colombianos (538°C +) fueron fraccionados por destilación molecular al variar la temperatura, obteniéndose cuatro cortes consecutivos (IBP-603°C, 603-645°C, 645-687°C y 687°C+, temperaturas correspondientes a temperaturas atmosféricas equivalentes-ATE(Liñan et al., 2010)), cada fracción fue caracterizada con APPI+/ESI+/ESI-FT-ICR-MS y analítica convencional. Los cortes

de los fondos de vacío fueron molecularmente representados por reconstrucción molecular. El modo de reconstrucción empleado fue multi-carga, es decir los cuatro cortes obtenidos en DM se reconstruyeron a la vez, representando un solo fondo de vacío. La diferencia entre las moléculas obtenidas entre cortes fue su composición. 200 moléculas que representan los cortes de DM y el fondo de vacío fueron obtenidas, las propiedades para cada muestra presentaron un buen ajuste con respecto a la información estructural experimental.

Enfoque del Modelado

Modelado de atributos estructurales

La base para la obtención de un conjunto de estructuras representativas de fondos de vacío es la representación global a través de atributos, tales como; anillos aromáticos, carbonos cata y peri condensados, CH₂ en cadenas parafínicas, entre otros. Un ejemplo de los atributos estructurales presentes en una molécula se presenta en la Figura 2-1. Molécula que presenta atributos aromáticos peri-condensados (círculo verde), carbonos cata-condensados (flecha azul), CH₃ alifático (círculo azul claro), CH₂ alifático (círculo azul), carbonos nafténicos (círculo rojo y flecha gris) y aminas (círculo amarillo). Cada atributo estructural presente en cualquier estructura puede ser representado mediante una función de distribución de probabilidad (PDF).

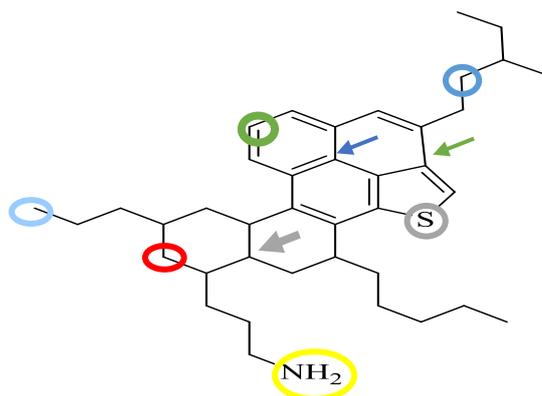


Figura 2-1. Ejemplo de atributos estructurales tenidos en cuenta en la reconstrucción molecular.

Las PDF proveen una probabilidad cuantitativa de encontrar un atributo estructural. Como se mencionó en el capítulo 1, un conjunto de PDF puede representar los atributos estructurales considerados en la generación de moléculas y los valores de los atributos para cada estructura los cuales pueden proveer apropiadamente la identificación de una molécula (por medio de reglas químicas) y finalmente establecer estructuras que representen la muestra como se muestra en la Figura 2-2.

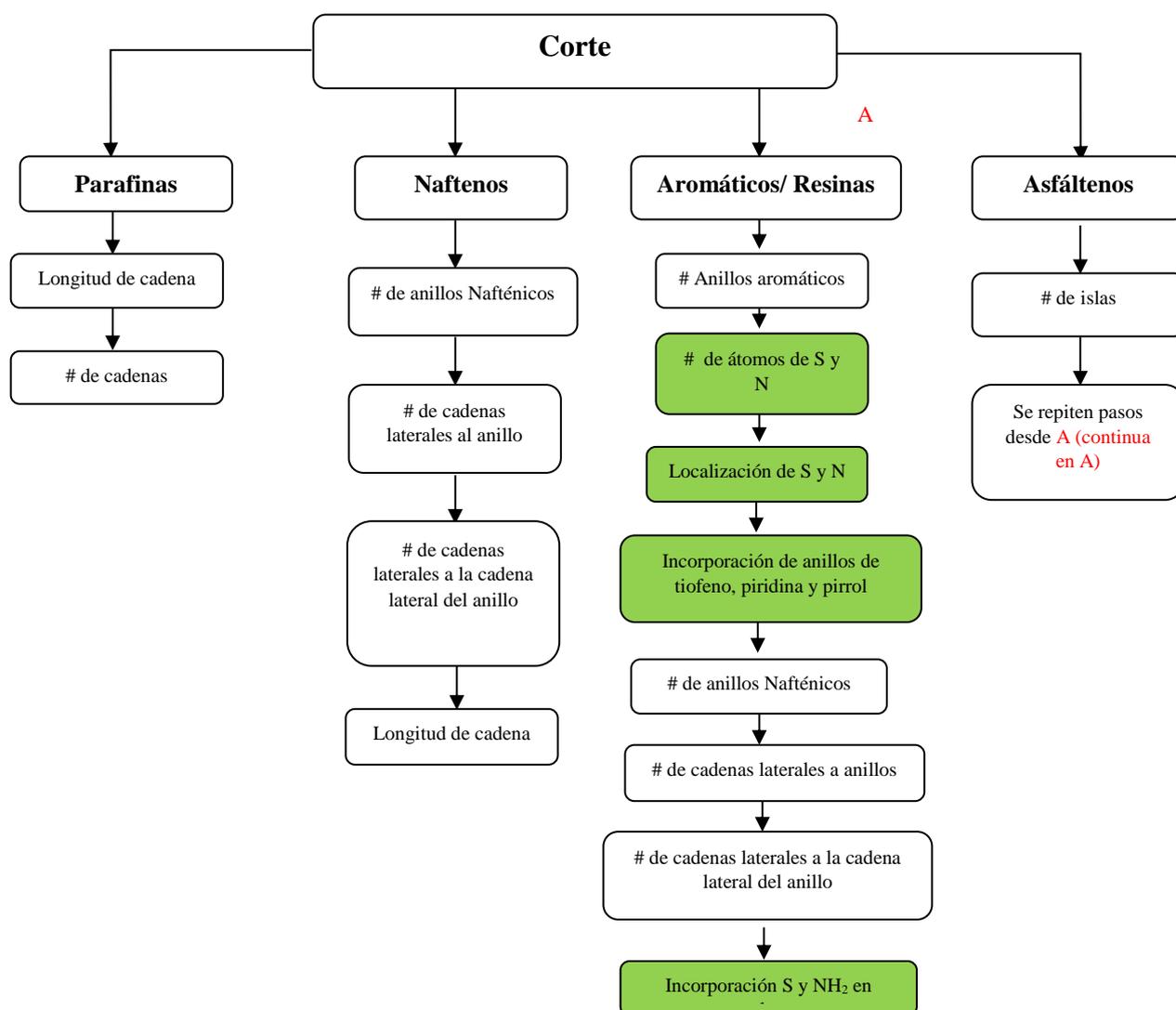


Figura 2-2. Esquema estructural.

Entonces los parámetros deben ser supuestos en primera vez para la reconstrucción y posteriormente son optimizados con el objetivo de lograr un menor error entre las propiedades predichas y las experimentales en el sistema.

Reconstrucción Molecular de Fondos de Vacío (Multi-Carga)

La reconstrucción molecular de múltiples cargas a partir de información obtenida por técnicas de caracterización tiene como base la reconstrucción modo uni-carga explicada en el capítulo 1, al igual que esta emplea como primer algoritmo para la generación de moléculas Monte Carlo. Las moléculas obtenidas en este primer paso tienen la misma composición (x), son equimolares, ecuación 2-1. En la reconstrucción molecular modo multi-carga el primer resultado es un conjunto de moléculas que tiene las siguientes características:

- Un mismo número de estructuras por carga (200)
- Las mismas moléculas presentes en cada carga
- Composición equimolar.

El ajuste de las composiciones de las estructuras obtenidas en el primer paso se realiza con Recocido Simulado, el cual es el segundo algoritmo empleado en la reconstrucción molecular. La función objetivo que se emplea en el primer algoritmo en este modo de reconstrucción (Ecuación 2-1) presenta una variación con respecto a la presentada en la Ecuación 1-4. En este modo de representación tiene en cuenta el error por carga, es decir, se realiza una sumatoria del error de las propiedades predichas y calculadas

tenidas en cuenta por muestra evaluada minimizando el error global de todas las cargas evaluadas. Mientras el segundo algoritmo empleado en la reconstrucción multi-carga minimiza el error por carga, y emplea la función objetivo se presentada en la ecuación 1-4.

$$x_i^{muestra_j} = \frac{1}{\text{Número total de moléculas en reconstrucción por muestra}_j} \quad (2-1)$$

función objetivo (P) =

$$\begin{aligned} \text{Minimizar} \left[\sum_{muestra=1}^{\#muestras} \left\{ \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#fracciones} (TBP_{i_{exp}} - TBP_{i_{calc}})}{A} \right) + \left(\frac{(\rho_{exp} - \rho_{calc})}{B} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{(PM_{exp} - PM_{calc})}{C} \right) + \left(\frac{(Ceras_{exp} - Ceras_{calc})}{D} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Componentes} (SARA_{i_{exp}} - SARA_{i_{calc}})}{E} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Distribuciones} (Arom Dist. i_{exp} - Arom Dist. i_{calc})}{F} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Distribuciones} (Masas_{i_{exp}} - Masas_{i_{calc}})}{G} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^{\#Tipos} (NMR_{exp} - NMR_{i_{calc}})}{E} \right) + \right. \\ \left. \left(\frac{(S_{exp} - S_{calc})}{H} \right) + \left(\frac{(N_{exp Basic} - N_{calc Basic})}{I} \right) + \left(\frac{(N_{exp Total} - N_{calc Total})}{J} \right) + \right. \\ \left. \left. \left(\frac{(x_{C_{exp}} - x_{C_{calc}})}{H} \right) + \left(\frac{\sum_{i=1}^M \text{Parametros} (PDF_{i_{exp}} - PDF_{i_{calc}})}{K} \right) \right\} \right] \quad (2-2) \end{aligned}$$

Una vez las moléculas son representadas por atributos estructurales apropiados por primera vez, las PDF correspondientes a esos atributos moleculares deben optimizarse ajustándose con los datos experimentales. La primeras PDF para componentes

aromáticos fueron obtenidos por información ESI (+) / ESI (-) / APPI (+) / FT-ICR-MS, parámetros que han sido asignados como restricción en la función objetivo.

Con un conjunto representativo de moléculas obtenidas por reconstrucción molecular para todos los cortes evaluados, se prosigue a la estimación de las propiedades de cada molécula obtenida, mediante métodos de contribución mencionados en el capítulo 1.

Sección Experimental

Materiales

Dos fondos de vacío colombianos (538°C+) de diferentes áreas geográficas, nombrados en adelante VR-T y VR-S, fueron empleados como muestras. Los fondos de vacío se fraccionaron utilizando una unidad de destilación molecular de película descendente que opera a presiones inferiores a 1E-5 Pa, perteneciente al Instituto Colombiano del Petróleo-ICP. Obteniendo cuatro cortes cambiando la temperatura del evaporador (Figura 2-3): un residuo no destilable 687°C+ AET (temperatura atmosférica equivalente) y tres cortes de destilados con puntos de ebullición de IBP-603, 603-645 y 645-687 °C AET respectivamente. Cada corte se caracterizó con métodos convencionales estandarizados y técnicas analíticas no convencionales basadas en espectrometría de masas de ultra alta resolución utilizando diferentes métodos de ionización. Todas las muestras fueron representadas modo multi-carga usando moléculas modelo.

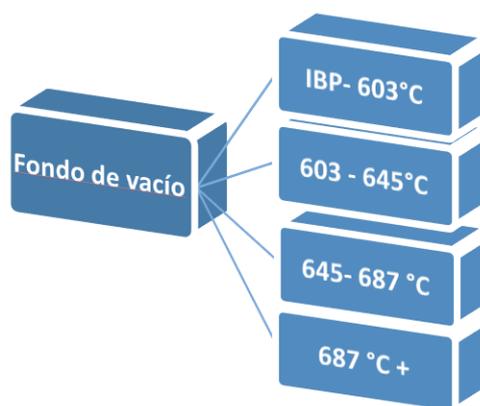


Figura 2-3. Cortes obtenidos con fraccionamiento por destilación Molecular.

Análisis Convencional

Las cuatro fracciones obtenidas por DM por fondo de vacío estudiado se caracterizaron por medio de las siguientes propiedades: densidad la cual fue medida por medio de un densímetro digital (ASTM D4052); peso molecular por osmometría de presión de vapor (VPO) (ASTM 2503); porcentaje en peso de C, H, S y N por análisis elemental (ASTM D5291); fracciones en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos por análisis de composición SARA (ASTM D2007); la curva de destilación por el método de destilación simulada a alta temperatura (HTSD) (ASTM D7169); contenido de cera mediante el método UOP 46; residuo carbonoso micro (ASTM D4530); carbono aromático y alifático por resonancia magnética nuclear- ^{13}C RMN (Procedimiento estándar desarrollado en casa).

Análisis no Convencional

Los análisis no convencionales empleados para la caracterización de las muestras estudiadas fueron por espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de ionización por electrospray modo positivo y negativo (ESI(+), ESI(-)), como por foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI(+)). Los análisis FT-ICR-MS se realizaron

usando un espectrómetro de masas 15T Solarix FT-ICR de Bruker Daltonics (Billerica, MA). Se utilizó nitrógeno como gas de secado y de nebulización. Todas las muestras preparadas se inyectaron directamente con una bomba de jeringa.

Para APPI, las muestras se diluyeron a 0,1 mg / ml usando tolueno. La temperatura de nebulización fue de 300 ° C a una presión constante de 0,7 bar. La temperatura de secado fue de 200 ° C a un caudal de 4,5 L / min. Se estableció un tiempo de acumulación de iones en la celda de colisión de 0,010 s, seguido de un tiempo de vuelo de 0,1 s para transferir los iones a la celda ICR.

Para ESI, las muestras se diluyeron en una solución de tolueno / metanol 40:60 (v / v) para producir una solución de 0,1 mg / ml. Se añadió ácido acético (10 µL a cada 1 mL de solución de muestra) para facilitar la protonación de compuestos básicos por modo de iones positivos, y para el modo de iones negativos, se añadió hidróxido de amonio (10 µL a cada 1 mL de solución de muestra) para promover la desprotonación de compuestos ácidos. En todos los espectros, las señales transitorias en el dominio del tiempo se acumularon y se promediaron (100 escaneos) para mejorar la relación señal / ruido de cada espectro.

Resultados y Discusión

Caracterización de Fracciones Obtenidas por Destilación Molecular

La caracterización convencional de las fracciones obtenidas de los residuos fraccionados por destilación Molecular es presentada en las Tabla 2-1 y Tabla 2-2. Con base en los datos experimentales obtenidos por HTSD, el punto de ebullición inicial para todos los cortes es superior a 390 °C, indicando que las estructuras

presentes en los cortes tienen más de 18 átomos de carbono. Información que fue validada por los resultados obtenidos con FT-ICR-MS.

Tabla 2-1. Análisis convencional para fracciones obtenidas por DM del VR-S.

<i>Propiedad</i>	VR- S			
	IBP- 603°C	603-645°C	645-687°C	687°C+
<i>Densidad (g/cm³)</i>	1.014	1.010	1.043	1.076
	<i>Análisis Composicional SARA:</i>			
<i>Saturados (wt %)</i>	16	13	6	1
<i>Aromáticos (wt %)</i>	68	70	51	23
<i>Resinas (wt %)</i>	16	16	32	40
<i>Asfaltenos (wt %)</i>	0	1	11	36
	<i>Análisis Elemental:</i>			
<i>Carbón (Fracción)</i>	0.86	0.85	0.85	0.82
<i>Nitrógeno (Fracción)</i>	0.005	0.005	0.008	0.011
<i>Azufre (Fracción)</i>	0.037	0.037	0.040	0.040
<i>Residuo Carbonoso (wt %)</i>	5.5	9.0	22.9	38.9
<i>Ceras (Fracción)</i>	0.009	0.009	0.006	0.007
<i>Peso Molecular Promedio (g/mol)</i>	370	446	631	1207
	<i>Destilación Simulada a Alta Temperatura:</i>			
<i>0.5 wt % (°C)</i>	408	495	551	575
<i>5 wt %</i>	446	523	575	626
<i>50 wt %</i>	530	569	638	757*
<i>90 wt %</i>	581	602	804*	865*
<i>99 wt %</i>	644	654	897*	926*
	<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN):</i>			
<i>¹³ C RMN - CH₃ Alifático (Fracción)</i>	0.13	0.13	0.13	0.11
<i>¹³ C RMN - CH₂ y CH Alifático (Fracción)</i>	0.56	0.54	0.54	0.49

¹³ C RMN - Aromático C (Fracción)	0.23	0.25	0.25	0.31
¹³ C RMN – C Aromático sustituido (Fracción)	0.08	0.08	0.8	0.09

*Temperaturas calculadas usando curvas de probabilidad de destilación ASTM

Tabla 2-2. Análisis convencional para fracciones obtenidas por DM del VR-T.

<i>Propiedad</i>	<i>VR- T</i>			
	<i>IBP- 603°C</i>	<i>603-645°C</i>	<i>645-687°C</i>	<i>687°C+</i>
<i>Densidad (g/cm³)</i>	0.998	0.996	1.006	1.046
	<i>Análisis Composicional SARA:</i>			
<i>Saturados (wt %)</i>	21	20	8	4
<i>Aromáticos (wt %)</i>	65	59	50	23
<i>Resinas (wt %)</i>	14	20	40	60
<i>Asfaltenos (wt %)</i>	0	1	2	13
	<i>Análisis Elemental:</i>			
<i>Carbón (Fracción)</i>	0.86	0.87	0.88	0.85
<i>Nitrógeno (Fracción)</i>	0.005	0.007	0.008	0.015
<i>Azufre (Fracción)</i>	0.018	0.018	0.017	0.018
<i>Residuo Carbonoso (wt %)</i>	3.5	10.6	28.6	38.4
<i>Ceras (Fracción)</i>	0.009	0.007	0.008	0.003
<i>Peso Molecular Promedio (g/mol)</i>	412	527	701	1353
	<i>Destilación Simulada a Alta Temperatura:</i>			
<i>0.5 wt % (°C)</i>	396	493	554	594
<i>5 wt %</i>	449	530	579	646

50 wt %	528	577	6627	734*
90 wt %	572	609	728	807*
99 wt %	631	647	809*	848*
<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN):</i>				
¹³ C RMN - CH ₃ Alifático (Fracción)	0.16	0.17	0.13	0.13
¹³ C RMN - CH ₂ y CH Alifático (Fracción)	0.55	0.51	0.60	0.51
¹³ C RMN - Aromático C (Fracción)	0.21	0.21	0.20	0.26
¹³ C RMN - C Aromático sustituido (Fracción)	0.08	0.11	0.07	0.10

*Temperaturas calculadas usando curvas de probabilidad de destilación ASTM

Las muestras de fraccionamiento por destilación molecular fueron analizadas por espectrometría de masas de ultra alta resolución. Un ejemplo de asignación por clases de un espectro obtenido es mostrado en la Figura 2-4. Es obtenido un conjunto de parámetros de funciones de probabilidad que posteriormente son empleados como parámetros de entrada en la reconstrucción molecular modo multi-carga. El objetivo de usar múltiples métodos de ionización con FT-ICR-MS y el fraccionamiento con DM es lograr obtener una mayor información de los compuestos presentes en los fondos de vacío.

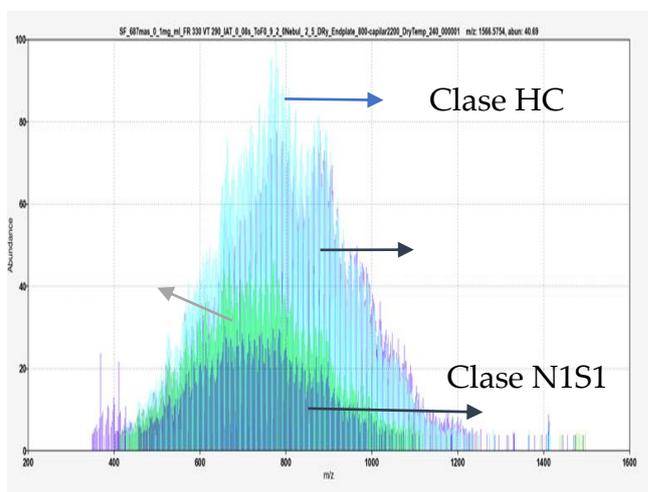


Figura 2-4. Ejemplo de asignación por clases por compuestos de un espectro obtenido por FT-ICR-MS.

Como resultado de los análisis no convencionales de las fracciones de los fondos estudiados se obtienen clases, número de componentes, formulas moleculares e intensidad de ionización de las estructuras ionizadas que hacen parte de este tipo de residuos, información empleada en la obtención de parámetros como se mencionó en el capítulo 1. La Figura 2-5 y Figura 2-6 resume los resultados de la caracterización con FT-ICR-MS para algunas clases que son tenidas en cuenta en la obtención de los parámetros de las PDF y restricciones de la reconstrucción molecular. Las distribuciones de clases aromáticas (HC) y compuestos con un átomo de azufre (S1) son detectados a través del método de ionización por APPI (+) /FT-ICR-MS. Por otra parte, las distribuciones de las clases nitrogenadas, en este caso los compuestos que tienen un átomo de nitrógeno (N1) son detectadas de acuerdo con su basicidad. Compuestos no-básicos mediante ESI (-) /FT-ICR-MS, mientras que los compuestos básicos por ESI (+) FT-ICR-MS. También son mostradas la relación entre la aromaticidad (DBE, ecuación 1-6) y el número de carbonos de cada especie detectada por método de ionización. Con base en los resultados obtenidos con espectrometría de ultra-alta resolución se establecen como restricciones el máximo número de carbonos (100) y de anillos aromáticos (10).

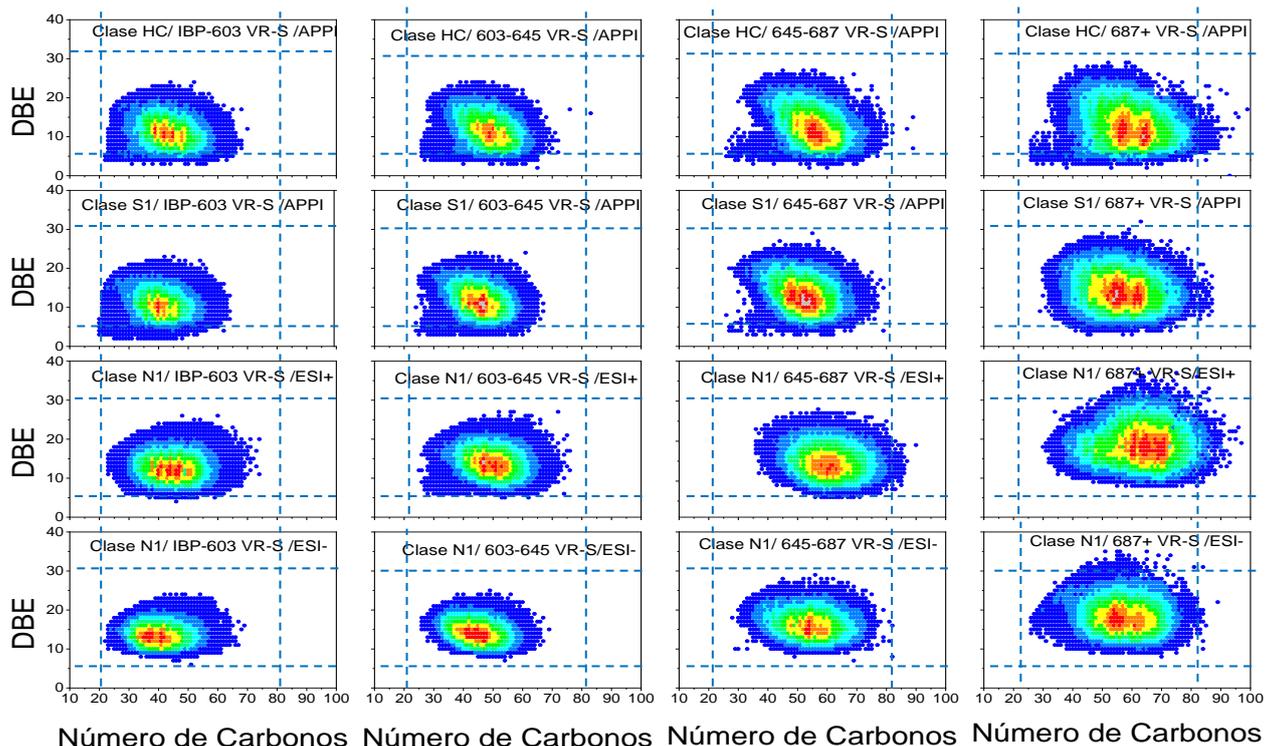


Figura 2-5. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para fracciones obtenidas por DM del VR-S.

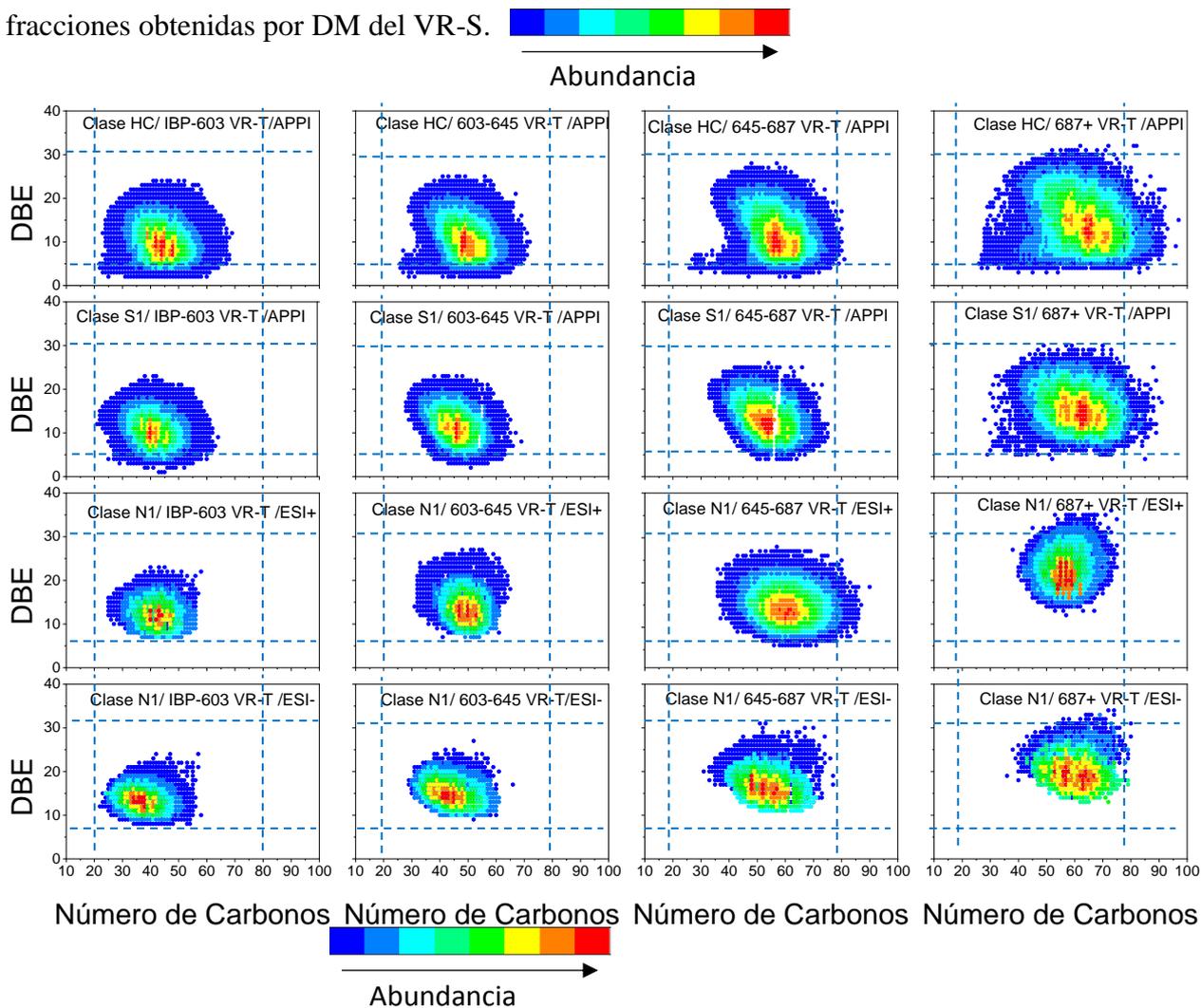


Figura 2-6. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para fracciones obtenidas por DM del VR-T.

Reconstrucción Molecular de Residuos del Petróleo (Modo Multi-Carga)

La reconstrucción molecular modo multi-carga, al igual que en modo Uni-carga (Capítulo 1), debe cumplir con un conjunto de características. Primero el conjunto de moléculas debe representar cada corte y el comportamiento de la muestra global, el fondo de vacío. Segundo estas estructuras deben poder emplearse en el desarrollo de modelos de fraccionamiento en simuladores comerciales y herramientas de evaluación económica. Los parámetros de distribución aromática se calcularon a partir de cada clase asociada (HC, N1, S1) y los parámetros de distribución de las PDF gamma (α , β) se ajustaron usando la información FT-ICR-MS; en la Tabla 2-3 y Tabla 2-4.

Tabla 2-4 se presentan los resultados de los cortes evaluados. Cada par de parámetros para cada distribución se obtuvo a partir de un método de ionización específico. La PDF para compuestos nitrogenados no básicos se obtuvo de ESI- / FT-ICR-MS y PDF para compuestos de nitrógeno básicos de ESI- / FT-ICR-MS y PDF para compuestos de azufre, distribuciones aromáticas y distribuciones aromáticas en resinas de APPI + / FT- ICR-MS.

En la reconstrucción molecular, pueden usarse hasta 76 parámetros de distribución, de los cuales los 18 primeros se emplean en la generación de estructuras de resinas, saturadas y aromáticas, los siguientes parámetros se usan para la generación de asfaltenos. Un máximo de siete islas en asfaltenos tipo archipiélago; máximo 10 anillos aromáticos presentes en cualquier estructura aromática y un máximo de 100 carbonos

presentes en cada estructura son restricciones del sistema. Cada asfalteno tipo continental o archipiélago posee su propio conjunto de distribuciones y puede ser diferente del otro.

Tabla 2-3. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS para cortes de DM del VR-S

PDF	VR-S				
	IBP-603	603-645	645-687	687+	VR-S
<i>α- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	6.1	5.7	5.7	5	5
<i>β- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	0.15	0.17	0.17	0.25	0.2
<i>α- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	5.6	4.9	4.4	4.3	4.7
<i>β- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	0.17	0.2	0.24	0.28	0.28
<i>α- Componentes Azufrados</i>	4.2	4.3	4.5	4	4.7
<i>β- Componentes Azufrados</i>	0.27	0.29	0.3	0.36	0.29
<i>α- Anillos Aromáticos</i>	6.7	5.5	4.5	3.85	5
<i>β- Anillos Aromáticos</i>	0.47	0.72	0.95	1.11	0.80
<i>α- Anillos Aromáticos en Resinas</i>	11	12	12.5	12.6	10.6
<i>β- Anillos Aromáticos en Resinas</i>	0.38	0.38	0.41	0.49	0.53

Tabla 2-4. Parámetros experimentales de PDF obtenidos por FT-ICR-MS para cortes de DM del VR-T

PDF	VR-T				
	IBP-603	603-645	645-687	687+	VR-T
<i>α- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	0.75	0.72	0.25	0.25	0.12
<i>β- Componentes Nitrogenados No Básicos</i>	0.5	0.58	0.71	0.92	0.8
<i>α- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	0.95	0.95	0.84	0.8	0.6
<i>β- Componentes Nitrogenados Básicos</i>	1.45	1.73	1.76	2.05	1.97
<i>α- Componentes Azufrados</i>	0.14	0.14	0.12	0.11	0.12

<i>β- Componentes Azufrados</i>	1.22	1.245	1.255	1.28	1
<i>α- Anillos Aromáticos</i>	5.7	5.4	5	5.3	5.7
<i>β- Anillos Aromáticos</i>	0.73	0.85	1.02	1.16	0.7
<i>α- Anillos Aromáticos en Resinas</i>	10.6	9.5	9.4	7.4	8
<i>β- Anillos Aromáticos en Resinas</i>	0.33	0.41	0.49	0.72	0.5

La reconstrucción multi-carga fue aplicada usando las distribuciones obtenidas por FT-ICR-MS e información de analítica convencional, empleando el esquema de reglas moleculares. Dos conjuntos de 200 moléculas que imitan las propiedades de los cortes de dos fondos de vacío colombianos fueron generados. El error absoluto entre las propiedades predichas y calculadas se presenta en la Tabla 2-5 y Tabla 2-6, evidenciando una buena representación del sistema. En este modo de reconstrucción se debe evaluar el error entre las propiedades y el error entre los parámetros de las funciones de probabilidad de forma separada.

En cuanto al cálculo de propiedades fisicoquímicas, el peso molecular promedio es la propiedad que presenta mayor error. Para los dos fondos de vacío evaluados el corte más pesado, el 687+ es el que presenta mayor error en la predicción. Este alto porcentaje de error en la predicción del peso molecular promedio presenta un comportamiento similar al mostrado en esta propiedad en modo uni-carga y como fue explicado en el capítulo 1 esta alta desviación se debe a que la propiedad es empleada como un parámetro comparativo dentro de la función objetivo y no restrictivo por el error que se puede presentar en el método empleado en la obtención del peso molecular (osmometría de presión de vapor (VPO)), método que normalmente informa valores altos de peso molecular para muestras con alto contenido de asfaltenos (Ancheyta, Trejo, & Rana, 2010).

Las predicciones de propiedades para los cortes VR-S IBP-603, VR-S 603-645, VR-T 645-687 y VR-T 687+ son más malas que las presentadas en los cortes VR-S 645-687, VR-S 687+, VR-T IBP-603 y VR-T 603-645. El porcentaje de error de los parámetros de PDF para los cortes de los fondos evaluados son más altos que el de las propiedades fisicoquímicas de las muestras. La diferencia en las predicciones de propiedades de los cortes puede deberse a dos condiciones, primero a el número de estructuras por clase y segundo, al hecho de emplear los mismos parámetros de PDF para representar todos los cortes.

En el primer caso, la distribución del número de moléculas por clase en cada corte del conjunto de 200 estructuras reconstruidas en el sistema multi-carga es tomada de un promedio de los SARA de los cortes de destilación molecular, como se muestra en la Tabla 2-7 y Tabla 2-8. En el modo de reconstrucción multi-carga se pueden emplear menos o más estructuras en una clase que otras en comparación con la reconstrucción modo uni-carga (como se muestran en la Tabla 2-7 y Tabla 2-8), condición que puede verse reflejada en un mayor o menor error de las propiedades para cada corte de DM; por ejemplo en el caso del VR-S, en el modo de multi-carga de reconstrucción 18 moléculas representan la clase de estructuras asfálticas del VR-S, pero para los dos primeros cortes este número de moléculas es muy alto con relación a las totales debido a la baja cantidad de asfaltenos presentes en cada muestra, en cambio para el corte 687+ es un valor bajo debido al alto contenido de asfaltenos presente en el corte. Sin embargo, realizar una optimización del número de estructuras por clase, al emplear el modo multi-carga de reconstrucción aumenta la complejidad del sistema y requerirá nuevos enfoques de optimización.

En el segundo caso, el cual involucra los parámetros de las funciones de probabilidad que son empleados en la representación, se debe aclarar que para este modo de

reconstrucción se emplean las mismas distribuciones para todos los cortes, lo que varía entre uno y otro corte es la composición de las moléculas en cada muestra. Como se evidencia en las tablas de errores de los fondos estudiados estos valores tienden a tomar un valor cercano a un corte o un valor promedio del obtenido por FT-ICR-MS aumentando el error en el sistema al compararlo con el modo uni-carga.

Tabla 2-5. Error relativo entre propiedades predichas y calculadas VR-S.

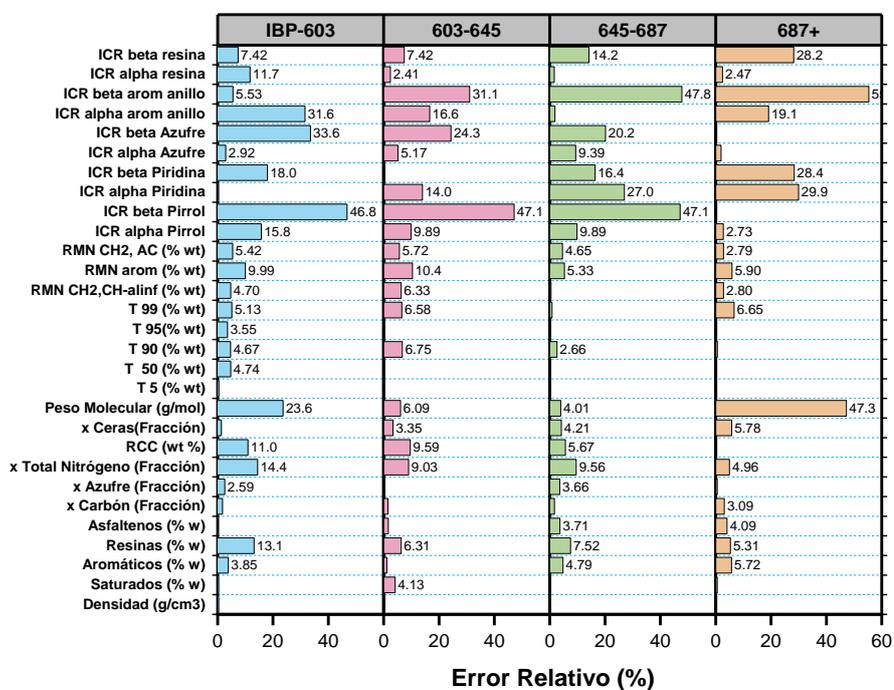


Tabla 2-6. Error relativo entre propiedades predichas y calculadas VR-T.

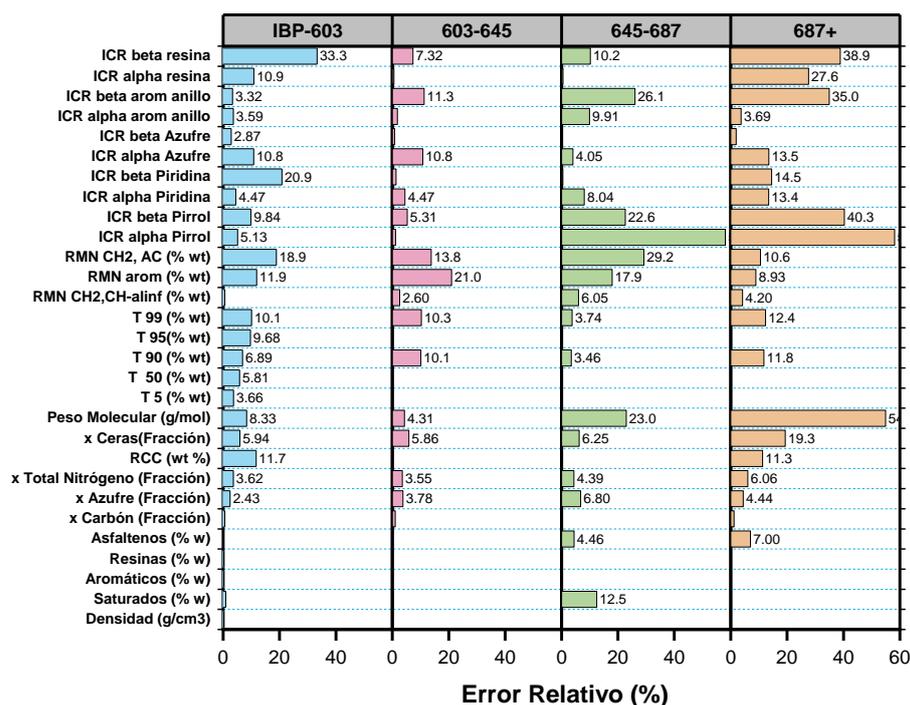


Tabla 2-7. Distribución de moléculas por SARA para cortes de destilación Molecular VR-S y distribución empleada en la reconstrucción modo multi-carga.

Número de Moléculas	Modo Uni-carga				Modo Multi-Carga
	IBP-603	603-645	645-687	687+	
S	31	26	11	3	18
A	136	140	103	46	106
R	32	33	64	80	52
A	1	1	22	71	24
Total	200	200	200	200	200

Tabla 2-8. Distribución de moléculas por SARA para cortes de destilación Molecular VR-T y distribución empleada en la reconstrucción modo multi-carga.

Número de Moléculas	Modo Uni-carga				Modo Multi-Carga
	IBP-603	603-645	645-687	687+	
S					
A					
R					
A					
Total					

<i>S</i>	43	40	17	7	27
<i>A</i>	130	117	101	46	99
<i>R</i>	27	41	78	119	66
<i>A</i>	0	2	4	28	8
<i>Total</i>	200	200	200	200	200

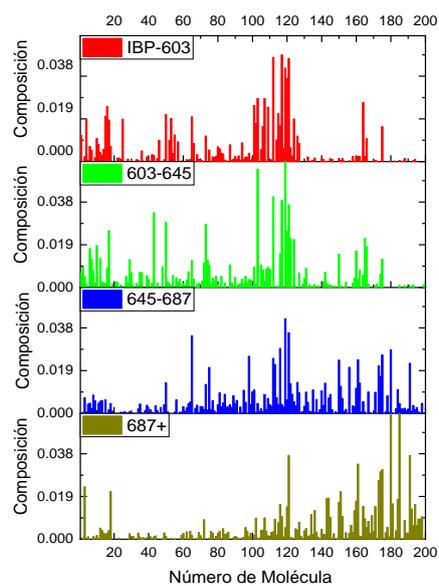


Figura 2-7. Distribución de composiciones en cortes de destilación Molecular del fondo VR-S.

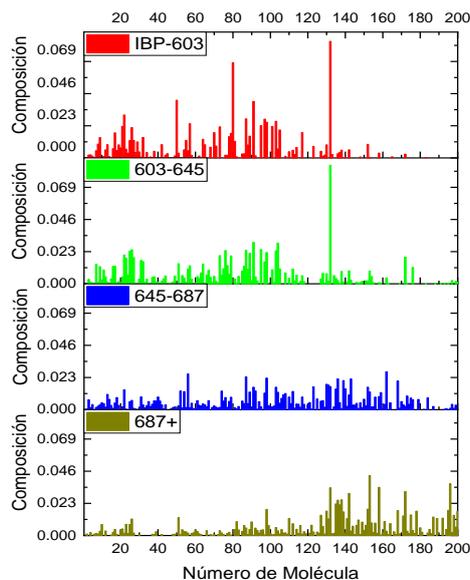


Figura 2-8. Distribución de composiciones en cortes de destilación Molecular del fondo VR-T.

La distribución de la composición en las estructuras que fueron obtenidas por reconstrucción molecular modo multi-carga de las muestras de DM VR-S y DM VR-T se muestran en la Figura 2-7 y Figura 2-8, en estas figuras las clases y complejidad de las estructuras crecen hacia la derecha (distribución basada en la Tabla 2-7 y Tabla 2-8). Por ejemplo; para las fracciones de DM del VR-S las primeras 18 moléculas de todos los cortes son estructuras que pertenecen a la clase saturada, las siguientes 106 son estructuras de clase aromática, las siguientes 52 son resinas y las últimas 24 son asfaltenos. En estas figuras se puede ver claramente que para los casos de los cortes más pesado (687+) la distribución de la composición tiene un sesgo hacia la derecha, comportamiento esperado para esta fracción, mientras que para los cortes más livianos IBP-603 aunque se presenta una distribución sin un sesgo claro la composición de las estructuras saturadas es mayor que en los otros casos.

Las distribuciones obtenidas con reconstrucción molecular se comparan con las obtenidas para APPI (+) / ESI (+) / ESI (-) FT-ICR-MS, como se muestran en la Figura 2-9 y Figura 2-10. Los resultados obtenidos por reconstrucción son representados en función del DBE, el número de carbonos y composición por clase en la muestra, para el caso de los resultados obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución la representación está en función del DBE, número de carbonos e intensidad de ionización.

En la Figura 2-9 y Figura 2-10, se observa el siguiente comportamiento general: un aumento en el número de carbonos en las moléculas a medida que el corte de destilación molecular se vuelve más pesado, el DBE en clases que contienen nitrógeno ha mostrado un mayor grado de polidispersidad, de la misma manera esta clase presenta un aumento en el número de carbonos hacia el corte más pesado. Comparando las estructuras de las clases HC, S1 y N1 con los datos obtenidos por FT-ICR-MS se puede encontrar que la mayoría de las moléculas generadas por la reconstrucción molecular de los cortes IBP-603 y 603-645 se encuentran dentro de las estructuras obtenidas con mayor intensidad por FT-ICR-MS. El comportamiento de la composición por cortes con el mismo conjunto de moléculas tiende a ser similar entre las más livianas (IBP-603 y 603-645).

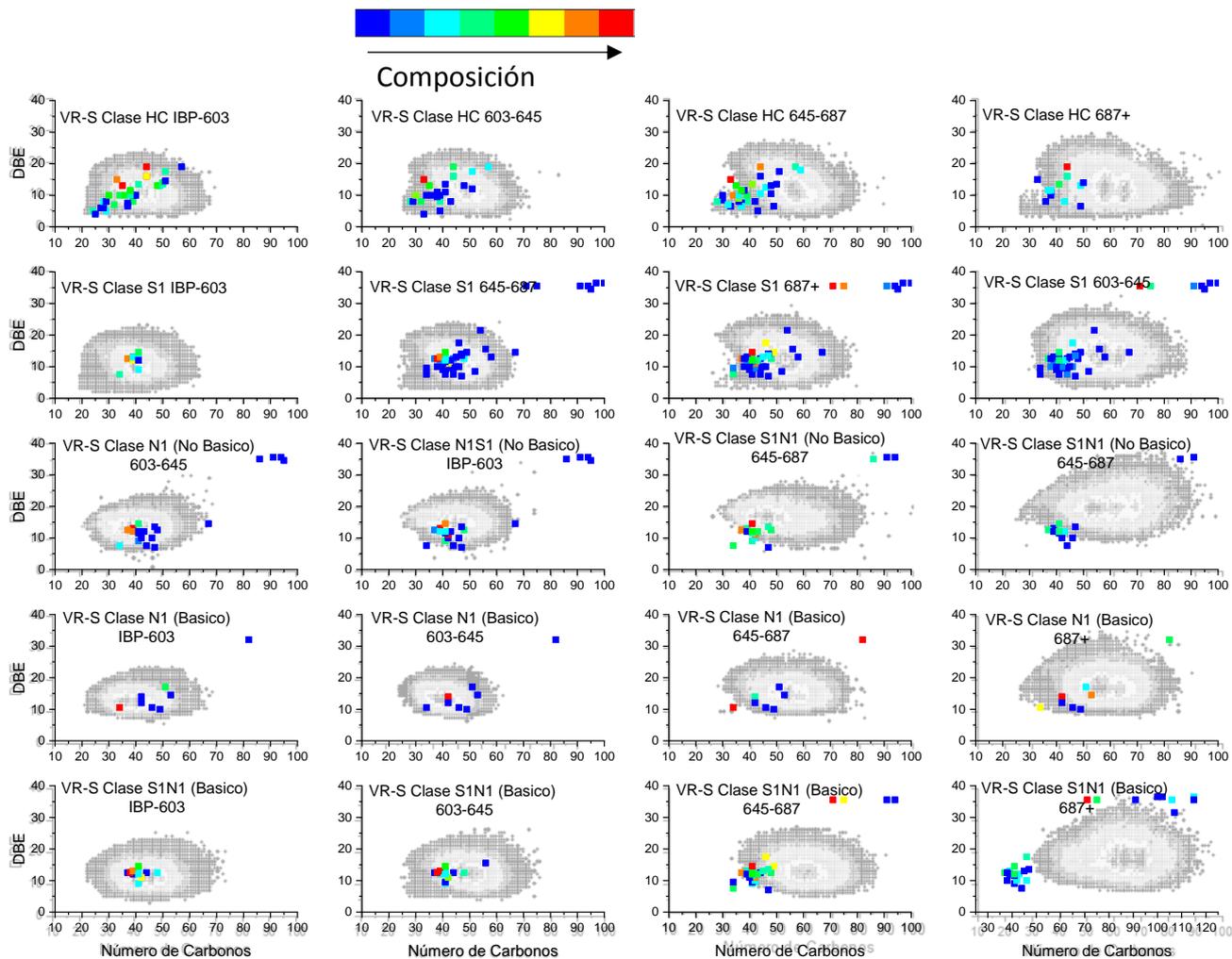


Figura 2-9. Distribuciones obtenidas con reconstrucción molecular modo multi-carga cortes de destilación molecular VR-S.

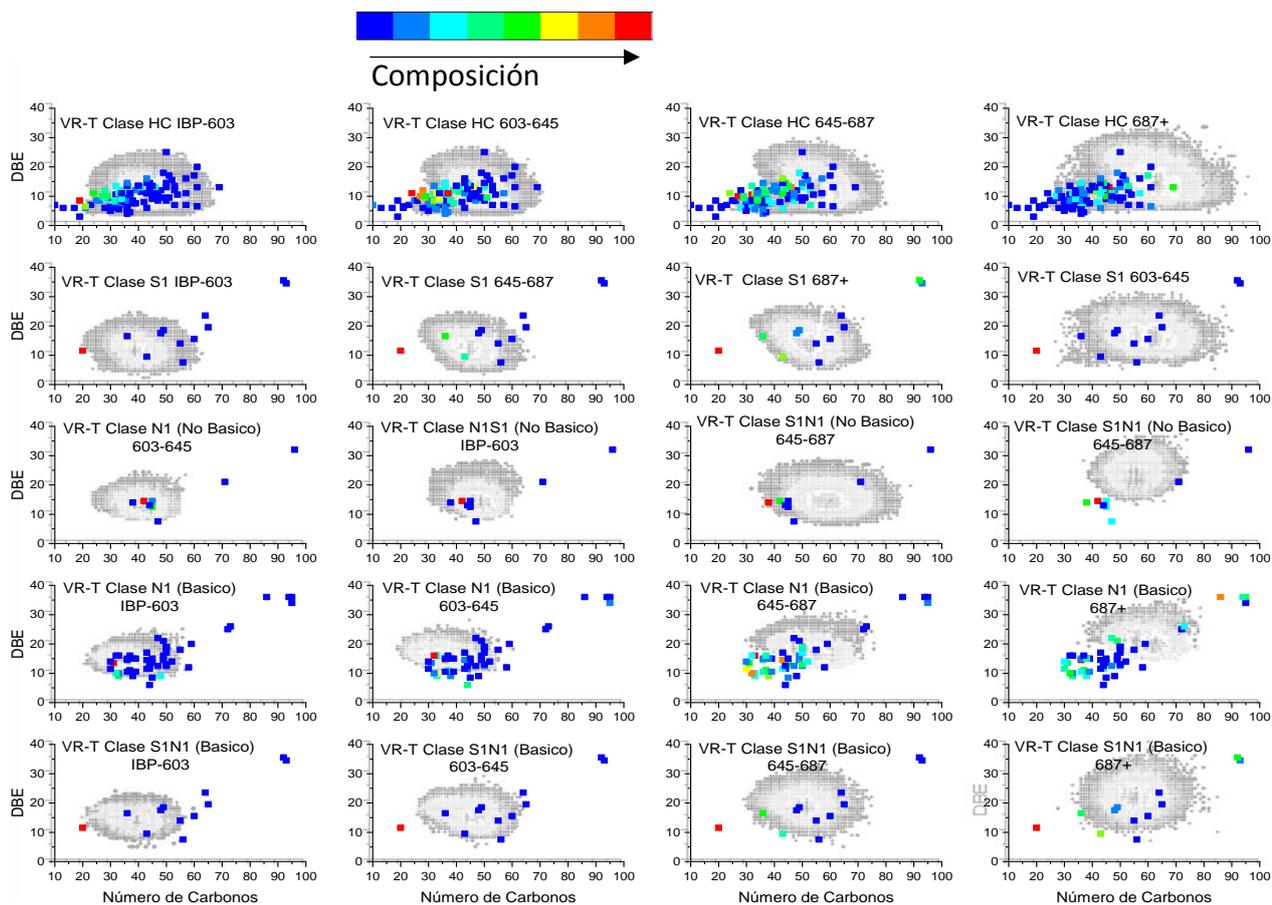
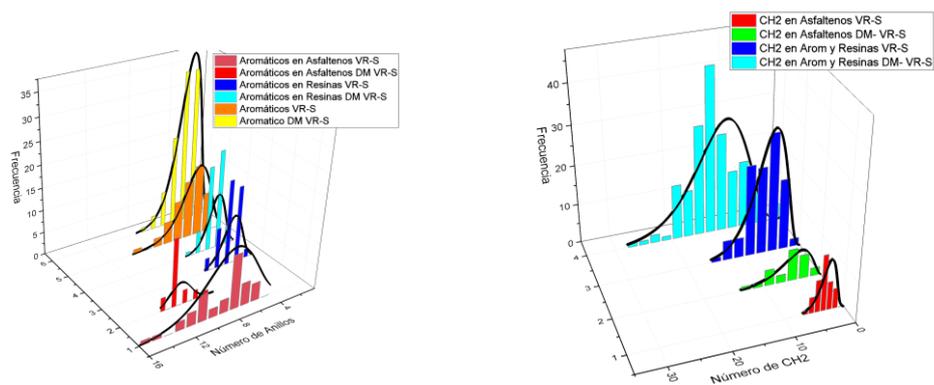


Figura 2-10. Distribuciones obtenidas con reconstrucción molecular modo multi-carga cortes de destilación molecular VR-T.



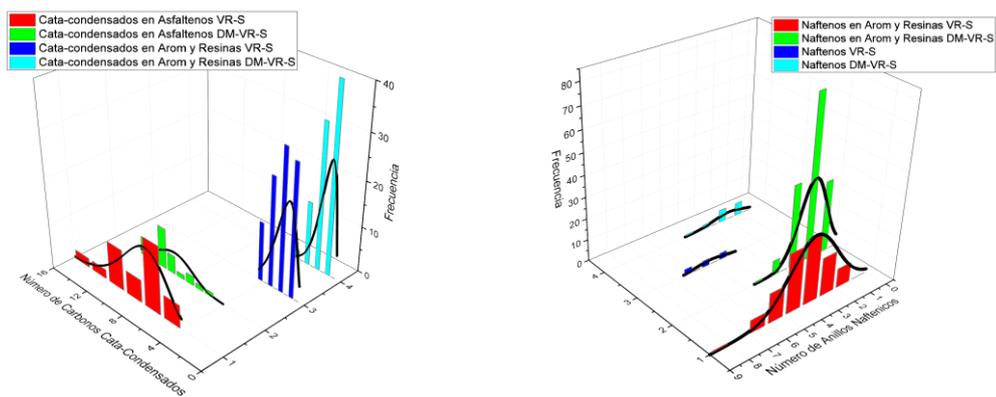


Figura 2-11. Distribuciones por grupo y clase obtenidas con reconstrucción molecular modo uni-carga y multi-carga del VR-S.

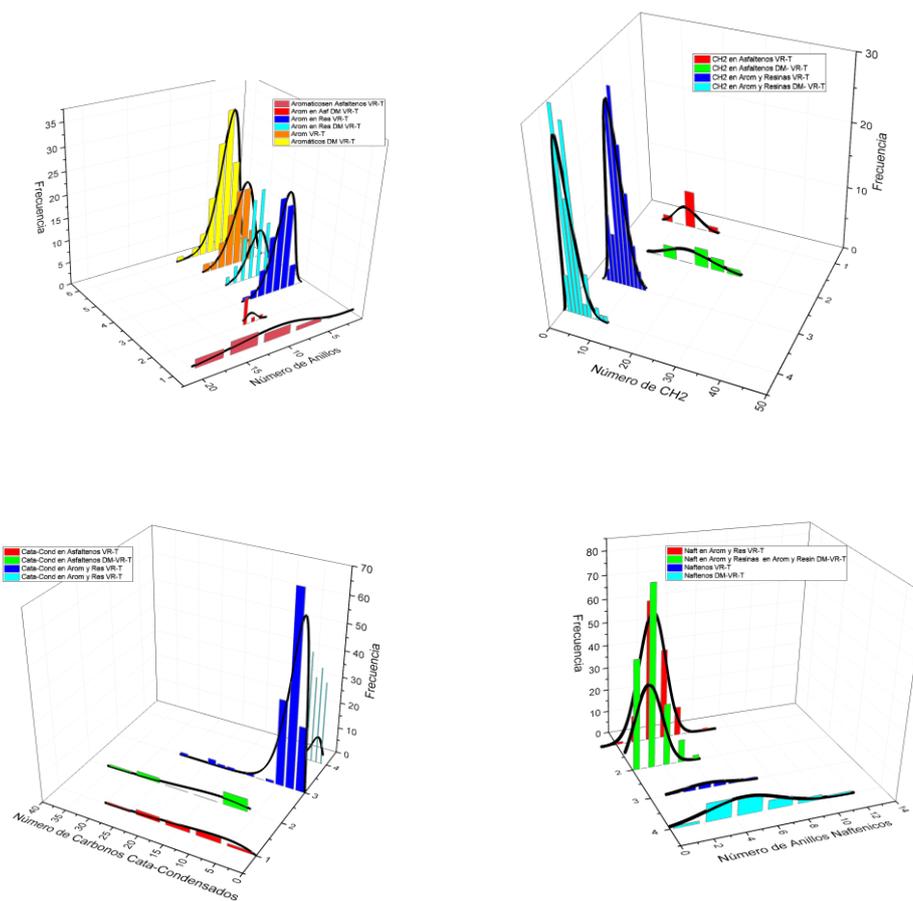


Figura 2-12. Distribuciones por grupo y clase obtenidas con reconstrucción molecular modo uni-carga y multi-carga del VR-T.

Las distribuciones generadas a partir de los resultados de la reconstrucción de los cortes de destilación molecular y fondos de vacío VR-S y VR-T (resultados modo uni-carga mostrados en el capítulo 1 del libro) de los grupos estructurales por clase (SARA) se muestran en la Figura 2-11 y Figura 2-12.

En la Figura 2-11 y Figura 2-12 se observan los cortes de destilación molecular de la muestras VR-S / VR-T y del fondo VR-S /VR-T los cuales presentan una distribución similar en cuanto al número de anillos aromáticos en estructuras tipo resina y aromático. La distribución de anillos aromáticos en estructuras tipo asfaltenos presentan una mayor dispersión en la reconstrucción del fondo completo (VR-S/VR/T), que en la reconstrucción por cortes de destilación molecular.

En el caso del fondo VR-S, las estructuras que pertenecen a la clase aromática y de resinas presentan un mayor número de carbonos tipo CH_2 que en los presentes en los asfaltenos, caso contrario presenta el fondo VR-T, el cual tiene mayor número de carbonos tipo CH_2 .

Para todos los casos el grado de condensación aromática fue mayor para las estructuras de clase asfáltica que para aromáticos y resinas. El grado de condensación para los dos sistemas de reconstrucción es similar en la fracción aromática, resina y asfáltica -ARA, mientras el comportamiento de la fracción de naftenos de la reconstrucción uni y multi-carga es ligeramente diferente, presentando un corrimiento en la dispersión de este tipo de grupos.

Evaluación de las muestras con un simulador Comercial

El siguiente paso después de obtener las estructuras representativas usando la reconstrucción molecular modo multi-carga con propiedades convencionales y FT-ICR-MS, fue llevar a cabo una evaluación basada en un sistema de separación líquido-líquido, y comparar los dos esquemas de representación (modo uni-carga y multi-carga).

El equilibrio líquido-líquido depende considerablemente de la estructura de los componentes presentes en la alimentación (Seader & Henley, 2006). En este caso los cortes de DM son mezclados de acuerdo con el rendimiento obtenido (Tabla 2-9) en el fraccionamiento, de esta manera se busca recomponer el fondo de vacío y evaluar su comportamiento. La nueva corriente que representa el fondo de vacío se pone en contacto con el disolvente en este caso heptano que promueve la separación de la fracción pesada (Pitch) del aceite desasfaltado (DAO). El grado de separación de la mezcla DAO-Pitch se evaluó usando diferentes relaciones disolventes / alimentación y se compara con el comportamiento del fondo reconstruido modo uni-carga.

Tabla 2-9. Rendimientos de cortes de DM para los fondos VR-T y VR-T

	<i>Rendimiento DM (% peso)</i>		<i>Rendimiento DM (% peso)</i>
VR-T /IBP-603	15.0	VR-SF /IBP-603	9.4
VR-T /603-645	14.7	VR-SF /603-645	7.4
VR-T /645-687	16.4	VR-SF /645-687	18.7
VR-T /687+	54.0	VR-SF /687+	64.6

Para las condiciones de operación del sistema propuesto (1 atmósfera de presión y 30 ° C), se utilizó el modelo termodinámico UNIFAC MODIFICADO. El modelo fue desarrollado en SimSci PRO / II versión 9.1. El diagrama de flujo del proceso de separación se muestra en la Figura 2-13.

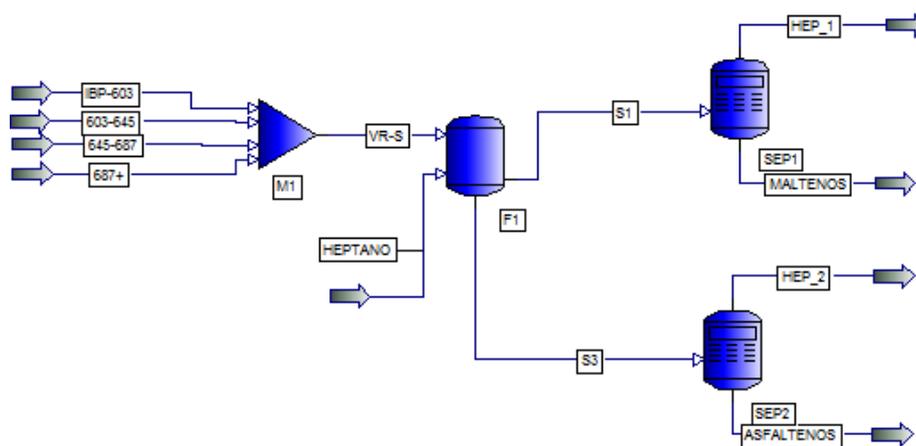


Figura 2-13. Diagrama de flujo del proceso de separación con heptano con carga obtenida de representación modo multi-carga.

Al igual que el comportamiento de las cargas evaluadas en modo uni-carga (Capítulo 1), se encontró que las cargas reconstruidas a partir de información y rendimientos de destilación molecular presentan una baja solubilidad con hidrocarburos poli - aromáticos e hidrocarburos de resina pesada y una alta solubilidad con hidrocarburos saturados, comportamiento mostrado en la Figura 2-14 y Figura 2-15, rendimientos de DAO y Pitch. En todos los casos, si la relación solvente / alimentación aumenta, el porcentaje de DAO aumenta y el porcentaje de Pitch disminuye.

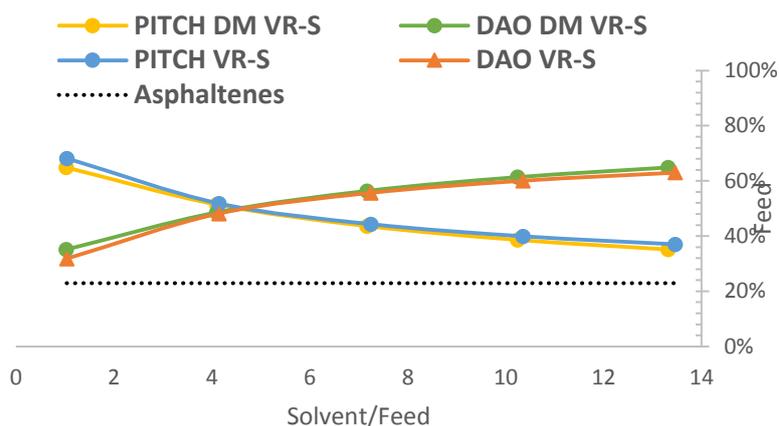


Figura 2-14. Comportamiento de los productos (Pitch y DAO) obtenidos de la reconstrucción modo uni y multi-carga en el proceso de separación con heptano del fondo VR-S.

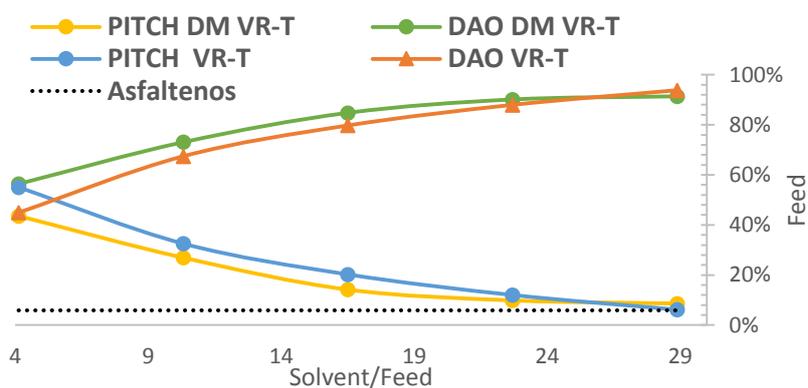


Figura 2-15. Comportamiento de los productos (Pitch y DAO) obtenidos de la reconstrucción modo uni y multi-carga en el proceso de separación con heptano del fondo VR-T.

El rendimiento de las dos muestras estudiadas, reconstruidas molecularmente modo uni-carga (VR) y multi-carga (cortes de DM) dentro del sistema de separación con heptano, muestran rendimientos muy similares para el VR-S, tal como se muestra en la Figura 2-14, la curva binodal y las líneas de reparto del sistema SAR-Asfalteno-

Heptano del VR-S también son similares para los dos casos de reconstrucción, comportamiento mostrado en la Figura 2-16. En el caso de la muestra VR-T, esta presenta rendimientos de separación un poco diferentes para relaciones de solvente/carga baja (Figura 2-15), también presentó una diferencia en el domo de la curva binodal del sistema SAR-Asfalteno-Heptano del fondo VR-T (Figura 2-17), estas diferencias en el comportamiento de la carga reconstruida modo uni y multi-carga pueden deberse a una o unas de las siguientes condiciones variables del sistema:

- La reconstrucción modo uni-carga los parámetros de las PDF ingresadas al modelo de reconstrucción son únicas. En cambio, los parámetros de las PDF ingresadas para la reconstrucción modo multi-carga varían entre cortes, lo que implica que el sistema pueda tomar un valor entre los ingresados para los cortes de DM o un valor promedio entre ellos.
- El conjunto de moléculas obtenidas no son las mismas para los dos modos, lo que implica que las propiedades individuales cambian, entre estas los parámetros de solubilidad.
- El número de moléculas varía entre los dos sistemas.

La variación presentada en los rendimientos de separación y en el domo de la curva binodal del VR-T, puede estar indicando una variación en la solubilidad en las estructuras de las moléculas tipo resinas y asfaltenos, que son las que estarían involucradas en el cambio de rendimientos por su solubilidad con el heptano.

Con el objetivo de validar este comportamiento fue calculado y comparados los parámetros de solubilidad de las moléculas obtenidas por los dos modos de reconstrucción molecular, para esto fue aplicado el método de cálculo de parámetros

de solubilidad por contribución de grupos propuesto por Albahri, T.A. (Albahri, 2014).

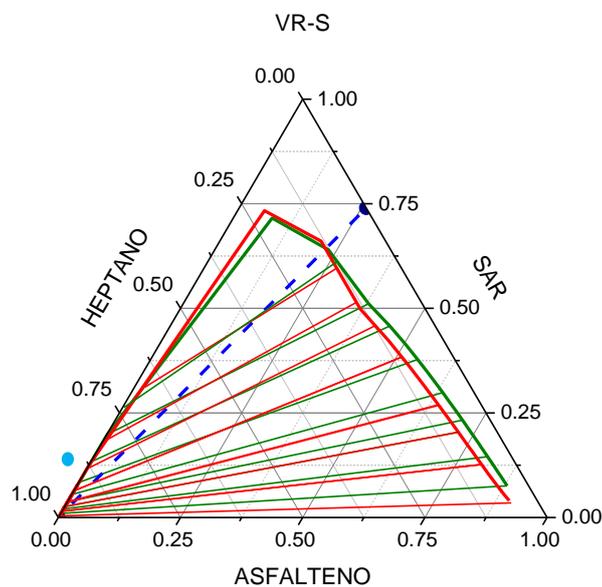


Figura 2-16. Curva binodal y líneas de reparto del sistema SAR-ASFALTENOS-HEPTANO del fondo de vacío VR-S a 30°C. (Verde VR-S, Rojo DM VR-S)

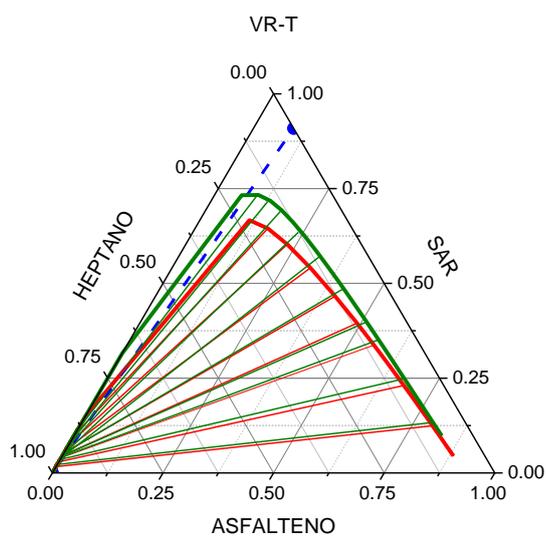


Figura 2-17. Curva binodal y líneas de reparto del sistema SAR-ASFALTENOS-HEPTANO del fondo de vacío VR-T a 30°C. (Verde VR-T, Rojo DM VR-T)

En la Figura 2-18 y Figura 2-19 se muestran las distribuciones del comportamiento de las estructuras obtenidas por los dos métodos de reconstrucción, de acuerdo al tipo de molécula, aromaticidad (DBE), PM y parámetro de solubilidad obtenido por contribución de grupos del fondo VR-T. Se encontró que las moléculas tipo asfaltenos obtenidas en la reconstrucción modo uni-carga presentan un mayor valor del parámetro de solubilidad que las moléculas tipo asfaltenos obtenidas en modo multi-carga y teniendo como referencia el valor de solubilidad del heptano (Marcano et al., 2013) que es de $15.9 ((J/cm^3)^{1/2})$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ a mayor diferencia entre el parámetro de solubilidad del solvente empleado y los asfaltenos, más insoluble son estos en el heptano.

En el caso de las resinas, se encuentra que en general presentan un comportamiento similar en los dos casos de reconstrucción, en este caso se verificó que la diferencia está en que las resinas que presentan valores altos en sus parámetros de solubilidad y peso molecular presentan diferente porcentaje de composición en la mezcla (Figura 2-7 y Figura 2-8).

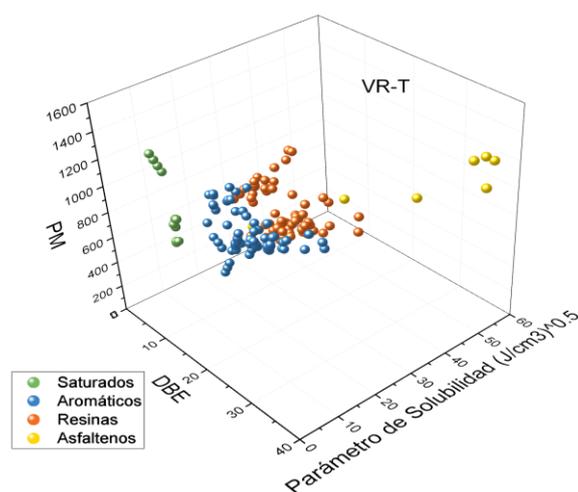


Figura 2-18. Distribución de solubilidad por tipo de estructura, DBE y PM para las moléculas obtenidas por reconstrucción modo uni-carga de la muestra VR-T

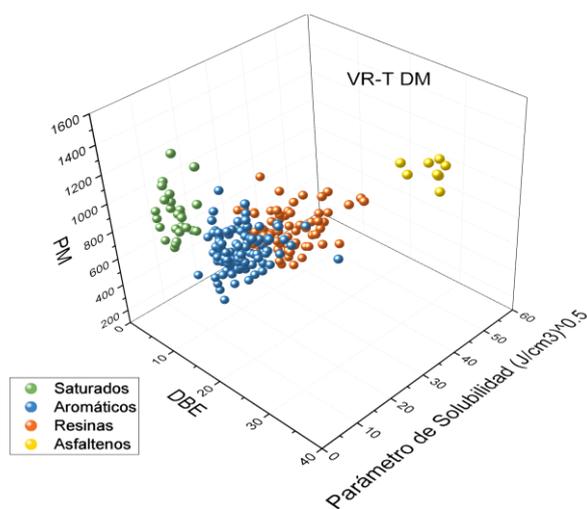


Figura 2-19. Distribución de solubilidad por tipo de estructura, DBE y PM para las moléculas obtenidas por reconstrucción modo multi-carga de la muestra VR-T

Conclusiones

Fueron caracterizados y representados molecularmente dos fondos de vacío en modo multi-carga a partir de los cortes obtenidos por destilación molecular; todos los cortes de cada fondo de vacío fueron representados con un mismo conjunto moléculas (200), teniendo como diferencia entre cortes la composición de las moléculas reconstruidas. Las propiedades globales presentaron un buen ajuste con la información estructural experimental convencional. El comportamiento de los fondos reconstruidos fue evaluado en un proceso de separación con n-heptano en un simulador comercial de procesos, para esto se reconstruyó el alimento, fondo de vacío, de acuerdo con el rendimiento de los cortes en la destilación molecular.

Los parámetros de PDF para atributos como distribución de compuestos aromáticos, azufre y nitrógeno, fueron obtenidos por APPI (+) / ESI (+) / ESI (-) / FT-ICR-MS, los cuales se usaron en la representación molecular. Cada uno de los cortes obtenido por

destilación molecular y analizados por espectrometría de masa de ultra-alta resolución presentaron una variación en el valor de los parámetros de las PDF y una variación respecto a los valores de los parámetros obtenidos para el fondo sin fraccionar. La diferencia de los parámetros de PDF entre cortes de un mismo fondo aumentó el error relativo de estas variables en el modelo, debido a que al ser una reconstrucción multi-carga, solo aplica una distribución para los atributos del sistema, valores que tomaron un valor de un corte específico o un promedio entre ellos, implicando un mayor error para los otros cortes.

Al comparar los dos métodos de reconstrucción molecular, modo uni-carga y multi-carga se pudo concluir que, aunque se presenten buenos ajustes en el cálculo de propiedades, puede existir una pequeña variación en el comportamiento de las cargas, comportamiento mostrado por el fondo VR-T. Este fondo al ser reconstruido presentó moléculas tipo asfaltenos las cuales poseen parámetros de solubilidad con valores altos, pero mayores en el caso de la reconstrucción modo uni-carga. Diferencia que se vio reflejada en el porcentaje de rendimiento de DAO y Pitch a bajas relaciones de solubilidad, comportamiento que también se vio reflejado en el diagrama de fases, con una variación en el domo de la curva binodal, aunque las líneas de reparto obtenidas para los dos casos eran muy similares, solo existió diferencia en el domo lo que indica una menor o mayor cantidad de solvente en la mezcla para la aparición de las dos fases en esta zona. Esta diferencia evidenció que el sistema para cumplir las restricciones en una clase con un número bajo en estructuras puede generar moléculas más pesadas y aromáticas, comportamiento que puede variar al aumentar el número de estructuras en esta clase o en la reconstrucción.

Bibliografía

- Albahri, T. A. (2014). Accurate prediction of the solubility parameter of pure compounds from their molecular structures. *Fluid Phase Equilibria*, 379, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.016>
- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2010). *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils* (1st ed). New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Boduszynski, M. M. (1987). Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy and Fuels*, 1(1), 2–11. <https://doi.org/10.1021/ef00001a001>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. A., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015a). High resolution mass spectrometric view of asphaltene-SiO₂ interactions. *Energy and Fuels*, 29(3), 1323–1331. <https://doi.org/10.1021/ef502335b>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. A., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015b). Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 29(10), 6330–6341. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
- Charry-Sanchez, J., Betancourt-Torcat, A., & Almansoori, A. (2016). Environmental

and Economics Trade-Offs for the Optimal Design of a Bitumen Upgrading Plant.

Industrial and Engineering Chemistry Research, 55(46), 11996–12013.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01145>

Liñan, L. Z., Lopes, M. S., Wolf MacIel, M. R., Nascimento Lima, N. M., Filho, R. M.,

Embiruçu, M., & Medina, L. C. (2010). Molecular distillation of petroleum

residues and physical-chemical characterization of distillate cuts obtained in the

process. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(9), 3068–3076.

<https://doi.org/10.1021/je9010807>

Marcano, F., Antonieta Ranaudo, M., Chirinos, J., Castillo, J., Daridon, J. L., & Carrier,

H. (2013). Study of asphaltenes aggregation in toluene/n-heptane/CO₂ mixtures

under high-pressure conditions. *Energy and Fuels*, 27(8), 4598–4603.

<https://doi.org/10.1021/ef4007609>

Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). Petroleomics: The Next Grand Challenge for

Chemical Analysis. *Accounts of Chemical Research*, 37(1), 53–59.

<https://doi.org/10.1021/ar020177t>

McKenna, A. M., Blakney, G. T., Xian, F., Glaser, P. B., Rodgers, R. P., & Marshall, A.

G. (2010). Heavy petroleum composition. 2. Progression of the boduszynski model

to the limit of distillation by ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry.

Energy and Fuels, 24(5), 2939–2946. <https://doi.org/10.1021/ef1001502>

McKenna, A. M., Purcell, J. M., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2010). Heavy

petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of athabasca bitumen

HVGO distillates by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry:

A definitive test of the boduszynski model. *Energy and Fuels*, 24(5), 2929–2938.

<https://doi.org/10.1021/ef100149n>

- Neurock, M. (1992). *A computational Chemical Reaction Engineering Analysis of Complex Heavy Hydrocarbon Reaction Systems. Ph.D. Thesis*. University of Delaware.
- Orrego-Ruiz, J. A., Molina, D., Mejía-Ospino, E., & Guzmán, A. (2015). Understanding the Molecular Information Contained in the Infrared Spectra of Colombian Vacuum Residua by Principal Component Analysis. In C. Ovalles & C. E. Rechsteiner (Eds.), *Analytical Methods in Petroleum Upstream Applications* (1st ed, pp. 275–300). Boca Raton, FL: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Petti, T. F., Trauth, D. M., Starck, S. M., Neurock, M., Yasar, M., & Klein, M. T. (1993). CPU issues in the representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization, reaction, and Monte Carlo modeling. *Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 38(2), 440–445. <https://doi.org/10.1021/ef00045a010>
- Poveda, J.-C., Molina, D.-R., & Pantoja-Agreda, E.-F. (2014). 1H- AND 13 C-NMR STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES FROM VACUUM RESIDUA MODIFIED BY THERMAL CRACKING. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 5(4), 49–59.
- Ramírez, C. X., Torres, J. E., Catalina, D., Lozano, P., Arenas-Díaz, J. P., Mejía-Ospino, E., ... Guzmán, A. (2017). Molecular Representation of Molecular Distillation Cuts of Vacuum Residue by Spectrometry Ultra-High Resolution and Conventional Analytic. *Chemical Engineering Transaction*, 57, 1069–1074. <https://doi.org/10.3303/CET1757179>
- Seader, J. ., & Henley, E. . (2006). *Separation Process Principles* (2nd Ed). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.

Zhang, L., Hou, Z., Horton, S. R., Klein, M. T., Shi, Q., Zhao, S., & Xu, C. (2014).

Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy and Fuels*, 28(3),

1736–1749. <https://doi.org/10.1021/ef402081x>

Capítulo 3

Modelos de Conversión para Procesos de Hidrocraqueo y Craqueo Térmico Basados en Moléculas Modelo

*Claudia X. Ramírez**, *Juan E. Torres+*, *David de J. Pérez-Martínez*, *Viatcheslav Kafarov* and *Alexander Guzmán*. *Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction*. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2016, 38, 2271-2276. DOI:10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0 (Ramírez, Torres, Pérez-Martínez, Kafarov, & Guzman, 2016)

Resumen

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo y evaluación de modelos composicionales de conversión de procesos de mejoramiento de cargas (hidrocraqueo y craqueo térmico) basados en moléculas modelo obtenidas por reconstrucción molecular. Las cargas a los procesos estudiados fueron dos fondos de vacío (538° C +), los cuales han sido caracterizados y representados por reconstrucción molecular modo uni-carga. Para el desarrollo de los modelos fue necesario obtener el porcentaje de conversión de las reacciones planteadas a partir de las moléculas modelo generadas en la reconstrucción molecular. Los valores de conversión son obtenidos a partir del ajuste del porcentaje de conversión correspondiente al conjunto de reacción definido para cada proceso, de los rendimientos y de propiedades experimentales de los productos

de reacción (gases y líquidos / TBP, densidad). Las propiedades de los productos de reacción como índice de aromaticidad, porcentajes de C, H, N y S y peso molecular (PM) fueron obtenidos por espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS). Los fondos estudiados representados con 150 moléculas modelo generaron alrededor 400 moléculas producto (moléculas iniciales, nuevas y repetidas). Conjunto de estructuras que representan los productos de reacción.

Las moléculas adicionales obtenidas, que representaron los productos fueron el resultado de incluir un conjunto de reacciones de acuerdo a la literatura: hidrodesulfurización(HDS), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesalquilación (HDAL), desalquilación (DAL), hidrociclización (HDC), hidrocrqueo de parafinas (HCP), craqueo de saturados (CS), polimerización de asfaltenos (PAS)(Alvarez-Majmutov, Chen, & Gieleciak, 2016; Ancheyta & Speight, 2008; Campbell, 1998; Greensfelder, Voge, & Good, 1949; Kawai & Kumata, 1998; Neurock, 1992; Raseev, 2003; Scherzer & Gruia, 1996), que son reacciones de acuerdo al proceso de mejoramiento de cargas (upgrading) evaluado.

Por lo tanto, un modelo de conversión fue desarrollado para los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico de fondos de vacío a partir de moléculas modelo, cuyos resultados fueron comparados con la información obtenida de FT-ICR-MS, obteniéndose predicciones muy cercanas a los valores experimentales

Introducción

Los crudos pesados al estar conformados por un alto porcentaje de poli - aromáticos, resinas y asfaltenos tienen un incremento en la cantidad de residuos atmosféricos producidos en las refinerías. Si estos residuos fueran enviados a las unidades de destilación al vacío, empleadas para el procesamiento de cargas convencionales, generarían un alto esfuerzo sobre la capacidad de destilación que las columnas poseen, esto mismo pasaría en las unidades de coquización retardada, viscorreductoras, desparafinado y extracción de aromáticos (Motaghi, Saxena, & Ravi, 2010). Una solución a este problema ha sido el empleo de mezclas de crudos pesados con crudos livianos o con solventes, esto para aumentar su grado API dependiendo de los requerimientos de transporte y refinación (Barba Fernández, Lares Marcano, & Pérez Pérez, 2012). Las mezclas son actualmente usadas en refinerías convencionales las cuales pueden ser de baja o media conversión (conversión del 60% al 75% (Canadian Fuels Association, 2013)), pero debido a la cantidad de crudos pesados que se están extrayendo se ha buscado incrementar el grado de conversión de las a refinerías a un 95% sin realizar mezclas, refinerías de alta conversión, lo que ha hecho indispensable el desarrollo de nuevas tecnologías en las áreas de caracterización, procesamiento, modelado y simulación (con el objetivo de comprender el comportamiento de las cargas pesadas y residuos).

El incremento de conversión en las refinerías se realiza con ayuda de procesos de rechazo de carbono y/o de adición de hidrógeno (Castañeda, Muñoz, & Ancheyta, 2014) (Figura 3-1). Los procesos de rechazo de carbón son procesos térmicos a bajas presiones en los cuales los aromáticos polinucleares forman coque. Bajo estas condiciones se forman productos livianos y pesados, ambos con una relación H/C

mayor que la inicial de la carga. En los procesos de Adición de hidrógeno existe un aumento global de hidrógeno en la mezcla, que se logra a través de tecnologías de inyección de hidrógeno empleando catalizadores a altas temperaturas y presiones, lo que implica un aumento en la relación H/C.

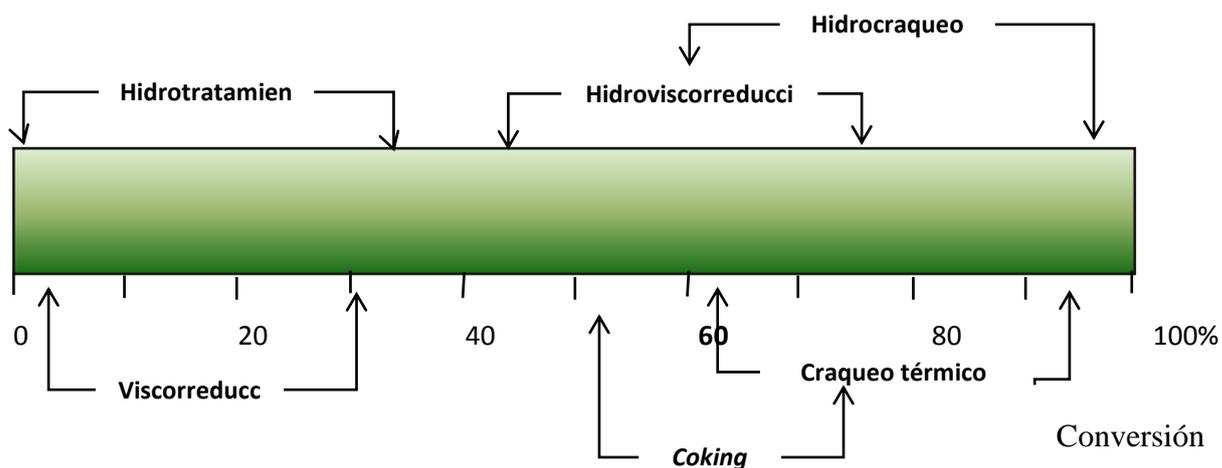


Figura 3-1. Conversión de Fondos de vacío en varios Procesos.

Como se ha mencionado en los capítulos 1 y 2, los fondos de vacío son mezclas complejas, las cuales han sido ampliamente caracterizadas con analítica convencional, pero esta caracterización no es un indicativo general de que proceso de mejoramiento de cargas (*upgrading*) debería emplearse en ellas con el objetivo de lograr obtener un mayor rendimiento de productos valiosos con los estándares de calidad requeridos.

Un ejemplo de cargas pesadas de petróleo que poseen una caracterización convencional similar pero rendimientos diferentes en un proceso de *upgrading* (*Slurry*) se muestra en la Tabla 3-1, donde se presentan las caracterizaciones de cargas y productos del proceso denominado EST el cual es mostrado en la Figura 3-2.

Figura 3-2. Diagrama de flujo del proceso Eni *Slurry* Technology(Montanari, 2011)

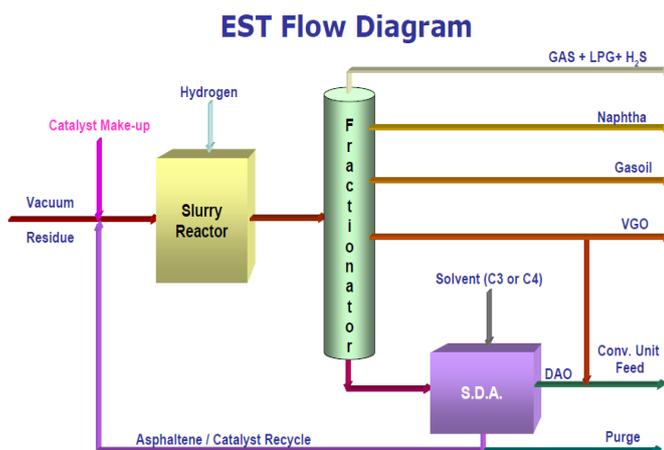


Tabla 3-1. Caracterización de cargas y productos del proceso Eni *Slurry* Technology(Montanari, 2011)

Carga/Propiedades	Arabian Heavy	Zuata
<i>Gravedad Especifica (g/cm³)</i>	1.0312	1.029
<i>Gravedad °API</i>	5.7	6
<i>500°C+ (wt%)</i>	96	95
<i>H/C</i>	1.366	1.349
<i>Azufre (wt%)</i>	5.28	4.24
<i>Nitrógeno (wt%)</i>	0.45	0.97
<i>n-C7 Asfaltenos (wt%)</i>	19.5	19.7
<i>CCR (wt%)</i>	22.9	22.1
Rendimiento después de upgrading (wt%)		
<i>Gas (HC+H₂S)</i>	10.9	15.1
<i>Nafta (C₅-170°C)</i>	4.9	14
<i>Gasoil (170-350°C)</i>	30.6	39.1
<i>Gasóleo de Vacío(350-500°C)</i>	29.2	23.3
<i>DAO (500°C+)</i>	24.4	8.5
Rendimiento Upgrading		
<i>% HDS</i>	82	86

% <i>HDM</i>	> 99	> 99
% <i>HDN</i>	41	59
% <i>CCR reducción</i>	97	98
% <i>Conversión</i>	> 99	> 99

Al analizar los datos del proceso de *upgrading* mostrados en la Tabla 3-1, se puede observar que estas dos cargas, aunque tienen una caracterización similar presentan diferentes rendimientos a productos livianos, principalmente nafta y DAO (Aceite desasfaltado). Por lo tanto, se puede asegurar que la diferencia de rendimiento se presenta por la clase y tipo de estructuras que contienen estas cargas. Por ejemplo, que tan ramificada es la fracción aromática una respecto a la otra o el grado de condensación de éstas. Por lo tanto, obtener un modelo para evaluar el rendimiento de cargas pesadas o fondos de vacío a productos de alto valor agregado a partir de una caracterización completa, convencional y no convencional se ha hecho necesario.

Los modelos de hidrocraqueo y craqueo térmico han sido un trabajo con un alto grado de dificultad (López Abelairas, De Oliveira, & Verstraete, 2016), debido a la complejidad de los procesos. Los métodos empleados para el desarrollo de los modelos según el estado del arte, se han clasificado en: modelos cinéticos de mecanismos de reacción (FLINN, LARSON, & BEUTHER, 1960; Greensfelder et al., 1949) y modelos cinéticos de agrupamiento-*lumping* (Canan & Arkun, 2012); los primeros son basados en el conocimiento del proceso y sus características, los cuales deben estar bien definidos, por tal razón, un conjunto de ecuaciones diferenciales son empleadas para describir su comportamiento dinámico, este tipo de modelos se derivan de la física y la química que regula el proceso. El segundo tipo son los modelos de

lumping, los cuales agrupan innumerables reacciones por las características de la molécula en el sistema de reacción, la estrategia de este tipo de modelos es generar un sistema de reacción en función de propiedad establecida, por ejemplo: una gran cantidad de especies presentes en una mezcla pueden ser agrupadas por el punto de ebullición, la estructura química o la combinación de éstas. El primer modelo de *lumping* fue propuesto por Stangelan (Stangeland, 1974), el cual se basa en el agrupamiento de compuestos por la temperatura de ebullición y es usado para predecir los rendimientos de los destilados. Se han realizado otros estudios basados en Stangelan pero al cambiar las corrientes y/o las ventanas operativas de los sistemas (Condiciones de operación, intervalos de densidad, TBP, contenido de azufre y nitrógeno de las cargas), estos modelos pueden ser no exitosos debido a la nueva información, la cual puede encontrarse fuera de las especificaciones con las que se desarrollaron (Ancheyta, Sánchez, & Rodríguez, 2005; Becker, Serrand, Celse, Guillaume, & Dulot, 2016; Froment, 2005).

En este trabajo fue desarrollado un modelo de los sistemas de reacción en función de la conversión para los procesos de hidrocraqueo y craqueo térmico. El sistema de reacción se desarrolló a partir de las moléculas obtenidas para dos fondos de vacío colombianos por reconstrucción molecular, las reacciones del proceso se obtuvieron por reglas de reacción para las clases de estructuras obtenidas de acuerdo con la literatura. Las propiedades de productos como: índice de aromaticidad, porcentajes de C, H, N y S y PM fueron obtenidos por espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS). Los modelos predicen de forma adecuada las curvas de destilación de los productos de reacción y su respectiva densidad a distintas temperaturas.

Enfoque del Modelado

Reconstrucción Molecular

En principio, el desarrollo de modelos de proceso cuya carga es una mezcla compleja que requiere información de la estructura química de sus componentes, normalmente se encuentran limitados por la falta de caracterización molecular detallada (Boduszynski, 1987; McKenna et al., 2010) (Figura 3-3).

Un procesamiento ideal de crudos y fracciones pesadas a partir de la caracterización detallada (objetivo de la petroleómica (Marshall & Rodgers, 2004)), es mostrado en la Figura 3-4. Al tener una caracterización clara y detallada del crudo sería posible mejorar los procesos de mejoramiento (*upgrading*) de cargas y/o desarrollo de nuevas aplicaciones de los compuestos del crudo para la obtención de productos de alto valor agregado.

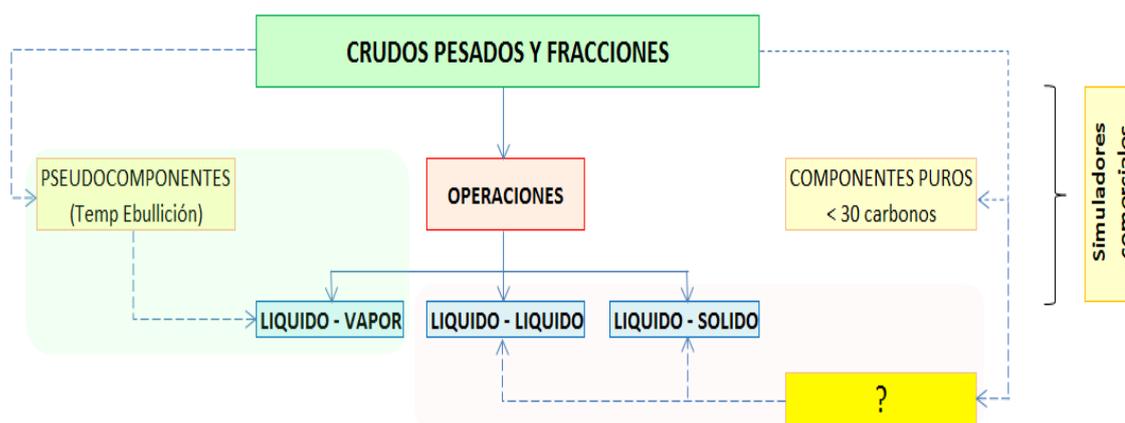


Figura 3-3. Manejo de componentes en simuladores comerciales para mezclas complejas.

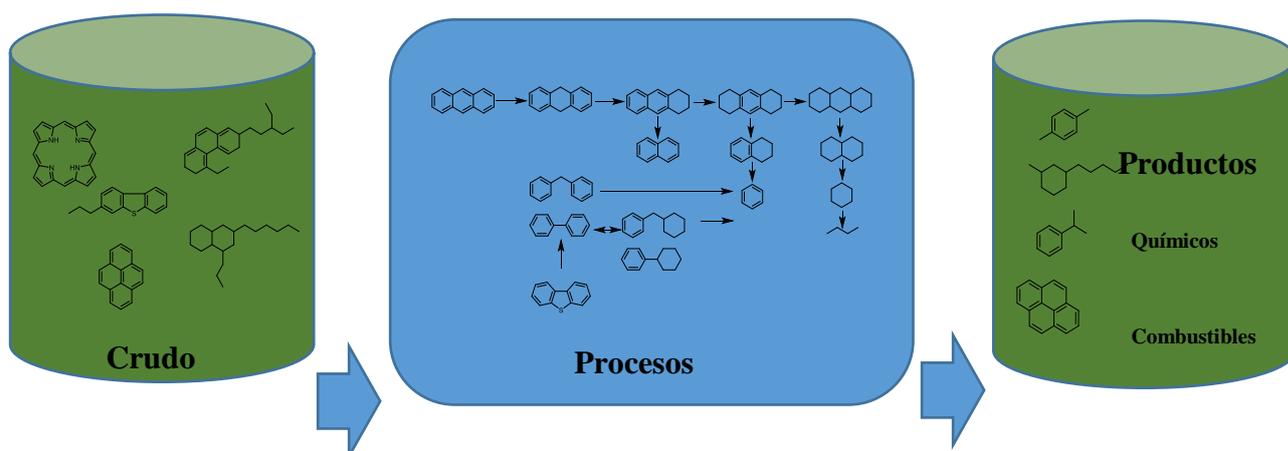


Figura 3-4. Representación ideal de caracterización y procesamiento de cargas complejas(Nakaoka, 2012).

Una alternativa para superar la limitación en la falta de información de mezclas complejas y poder emplear la caracterización de estas en evaluaciones de procesos, es reconstruir el detalle molecular de los cortes pesados de petróleo (gasóleos de vacío y los fondos de vacío). En trabajos previos Neurock(Neurock, 1992), Trauth(Trauth, 1993) y De Oliveira(De Oliveira, Vazquez, Verstraete, & Kolb, 2013) desarrollaron dos algoritmos para generar moléculas modelo a partir de propiedades fisicoquímicas del crudo o fracciones (entre 100.000 y 400.000 moléculas fueron generadas). Propiedades como la densidad, peso molecular (PM), análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), curva de destilación de temperatura de ebullición verdadera (TBP), relación hidrógeno carbono (H/C), espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) y contenido de azufre.

Como fue descrito en el capítulo 1 de este libro, dos conjuntos de estructuras que representan dos fondos de vacío colombianos en adelante nombrados VR-T y VR-S fueron obtenidas por reconstrucción molecular modo uni-carga a partir de información

de analítica convencional y espectrometría de masas de ultra alta resolución. Teniendo como base la representación de estas cargas por atributos estructurales (número de anillos aromáticos, el número de cadenas laterales, etc.), cada atributo fue representado mediante una función de distribución de probabilidad (PDF). 150 moléculas por cada fondo de vacío fueron generadas, las cuales caracterizan molecularmente los fondos de vacío y ahora son empleadas en la evaluación de procesos de *upgrading* (hidrocraqueo y craqueo térmico).

La PDF de los atributos para cada estructura se construyeron siguiendo reglas químicas logrando obtener un conjunto de estructuras que representan las propiedades globales de los residuos considerados.

En la Figura 3-5 se pueden observar las distribuciones de composición molar para cada fondo de vacío VR-S y VR-T, distribución obtenida de la reconstrucción molecular, modo uni-carga.

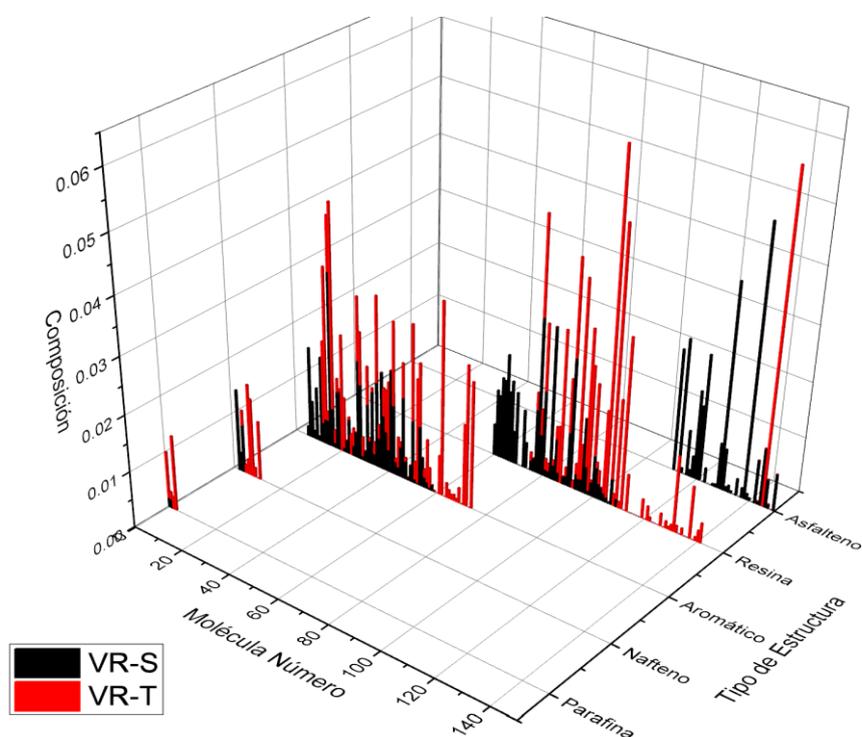
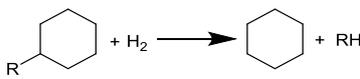
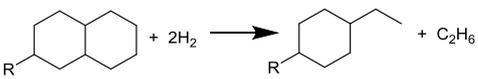
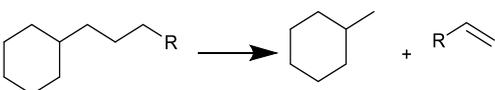
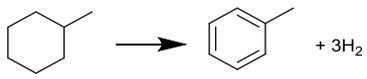
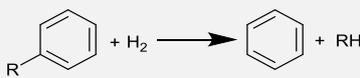
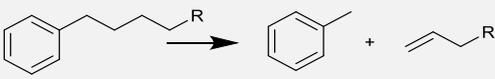
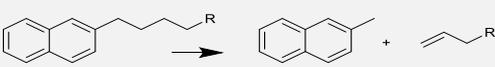
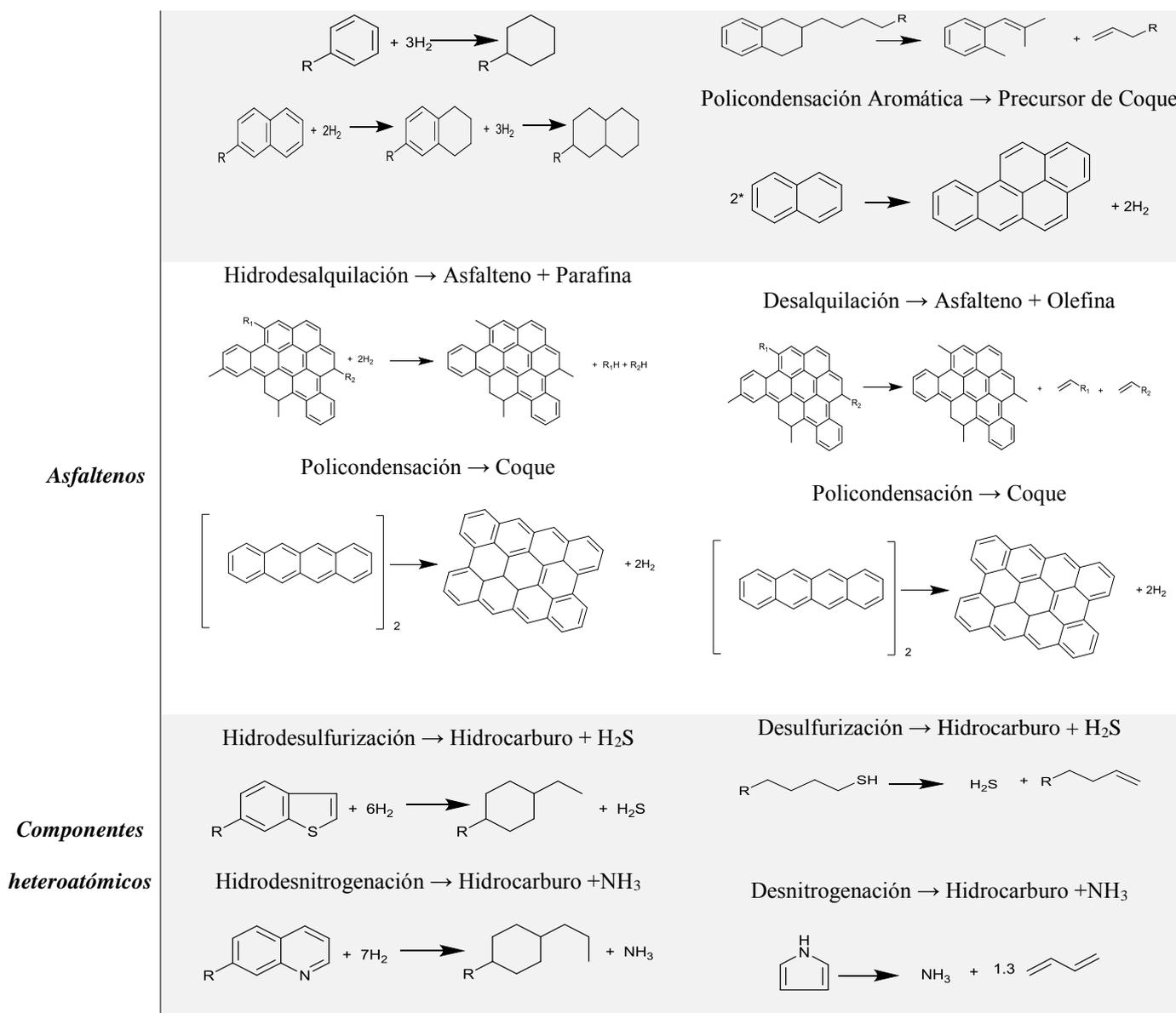


Figura 3-5. Distribución de Composiciones para VR-S y VR-T por tipo de estructura.

Con el conjunto de moléculas generadas, el siguiente paso en la metodología fue establecer el conjunto de reacciones que se incluirían en los modelos de *upgrading* de acuerdo con el estado del arte. Reacciones como hidrodesulfurización (HDS), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesalquilación (HDAL), desalquilación (DAL), hidrociclización (HDC), hidrocrqueo de parafinas (HCP), craqueo saturados (CS) y polimerización de asfaltenos (PAS)(Alvarez-Majmutov et al., 2016; Ancheyta & Speight, 2008; Campbell, 1998; Greensfelder et al., 1949; Kawai & Kumata, 1998; Neurock, 1992; Raseev, 2003; Scherzer & Gruia, 1996) se tuvieron en cuenta para generar las moléculas del producto de reacción. Un esquema de las principales reacciones en los modelos de hidrocrqueo y termal craqueo se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Principales reacciones en hidrocrqueo y craqueo térmico.

	<i>Hidrocrqueo</i>	<i>Termal craqueo</i>
Parafina	Hidrocrqueo → Parafina + Parafina $C_nH_{2n+2} + H_2 \rightarrow C_aH_{2a+2} + C_bH_{2b+2}$ $(a + b) = n$	Craqueo → Parafina + Olefina $C_{(n+m)}H_{2(n+m)+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n}$
Nafteno	Hidrodesalquilación → Parafina + Nafteno  Hidrociclización → Nafteno + parafina 	Craqueo → Nafteno+ Olefina  Deshidrogenación → Aromático 
Aromáticos Y resinas	Hidrodesalquilación → Aromático+ Parafina  Hidrodesaromatización → Aromático', Nafteno	Desalquilación → Olefina + Aromático  



Correlaciones de Conversión

Dos sistemas de reacción hidrocrqueo y craqueo térmico en adelante HC y HT respectivamente (Tabla 3-2) son planteados con base en las moléculas obtenidas modo uni-carga de los fondos de vacío estudiados por reconstrucción molecular. Se ha desarrollado una metodología para obtener la conversión de los sistemas propuestos teniendo en cuenta su composición en la muestra (carga), aplicando las reglas de reacción y con la información de distribución de temperaturas de ebullición de los

productos de estos procesos a diferentes temperaturas con sus correspondientes densidades. Se ha tenido como restricción no representar el sobre - craqueo que pudiese presentarse en los sistemas.

Al aplicar las reglas de reacción sobre las moléculas obtenidas se genera un conjunto de moléculas producto. Este grupo de estructuras está conformado por moléculas nuevas, moléculas que existían en los productos y moléculas repetidas. Para cada una de las nuevas moléculas generadas por reglas de reacción son calculadas sus propiedades por contribución de grupos, propiedades como: densidad, peso molecular y temperatura de ebullición.

Un modelo de conversión es planteado, minimizando el error entre las propiedades predichas y las experimentales (distribución de la temperatura de ebullición del producto y su densidad), variando las conversiones para cada reacción propuesta.

La Figura 3-6 y Figura 3-7 muestra el número moléculas empleadas como carga de los fondos de vacío de acuerdo al SARA y el número de moléculas involucradas por clase de reacción planteada de acuerdo al estado del arte. Se debe recordar que las moléculas producto pueden ser moléculas existentes en la carga o moléculas que aparecen en más de una reacción como producto.

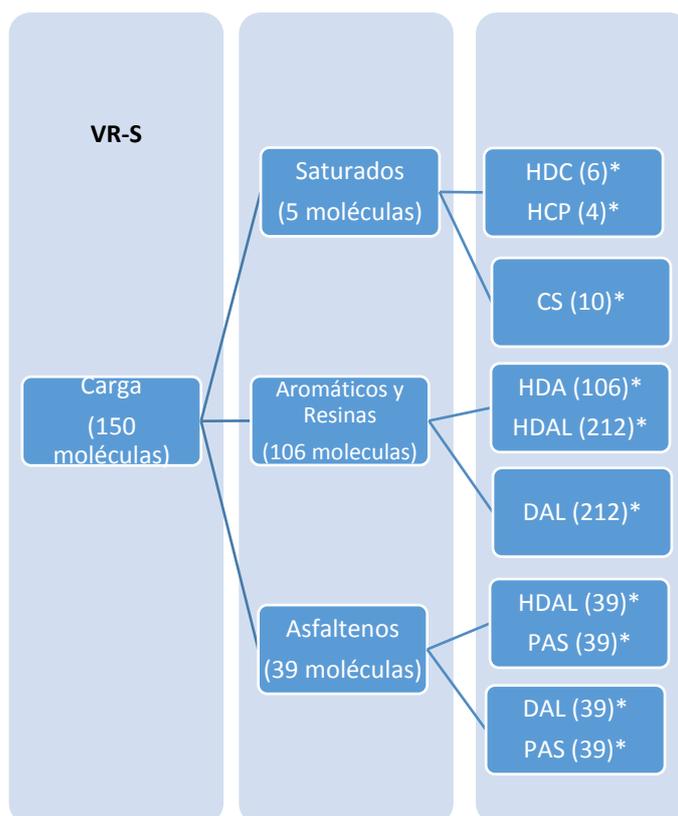


Figura 3-6. Grupos y número de moléculas presentes en los sistemas de reacción planteado en los modelos de reacción estudiados para VR-S. (* Moléculas totales presentes en las reacciones propuestas)

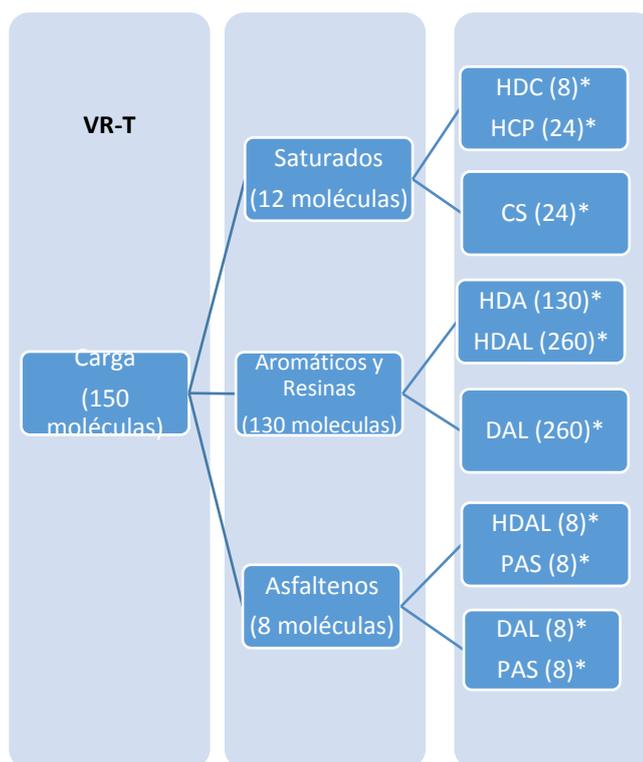


Figura 3-7. Grupos y número de moléculas presentes en los sistemas de reacción planteado en los modelos de reacción estudiados para VR-T. (* Moléculas totales presentes en las reacciones propuestas)

Las temperaturas de los sistemas de conversión fueron seleccionadas de acuerdo con el resultado de análisis termogravimétricos de los fondos evaluados, cuyos resultados mostraron un intervalo donde existía mayor variación de masa para las muestras entre 430 y 460 °C. Por lo tanto fueron considerando los dos puntos de temperatura máxima obtenidos 430 y 460 °C como un tercer punto de referencia a partir de la temperatura promedio a 445 °C (Bermúdez, 2017).

Sección Experimental

Materiales

Dos fondos de vacío colombianos (538°C+) de diferentes áreas geográficas, VR-T y VR-S, fueron empleados como muestras. Los fondos fueron caracterizados con analítica convencional y no convencional, reconstruidos molecularmente en modo multi-carga usando moléculas modelo.

Los experimentos de reactividad de hidrocrqueo y craqueo térmico se realizaron en presencia de hidrógeno (850 psi) y nitrógeno (120 psi) respectivamente en un micro reactor *batch* (25 ml) a escala laboratorio en presencia de naftenato de molibdeno. El reactor opera con una carga de 4 gramos y un tiempo de residencia de 22 minutos a presión constante (Bermúdez, 2017). Se realizaron varias corridas cambiando la temperatura del sistema de reacción (430°C, 445°C y 460°C). Obteniendo dos corrientes producto de los procesos, gases y productos restantes (líquidos y sólidos-insolubles en tolueno). Los productos se caracterizaron con métodos convencionales estandarizados, además los productos líquidos se caracterizaron con técnicas analíticas no convencionales basadas en espectrometría de masas de ultra alta resolución utilizando diferentes métodos de ionización. Los sólidos formados durante los procesos se separaron por filtración (usando un filtro Millipore de 0.22 µm) y lavado con tolueno. Estos productos sólidos fueron tomados como el coque en peso producido durante la reacción.

Análisis Convencional

Los productos de reacción líquidos obtenidos a partir de los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico de los fondos vacío VR-S y VR-T se caracterizaron por medio de las siguientes propiedades: curva de destilación por el método de destilación simulada

a alta temperatura (HTSD) (ASTM D7169); carbono aromático y alifático por resonancia magnética nuclear ^{13}C RMN (Procedimiento estándar desarrollado en el laboratorio de RMN de la UIS) y gases por cromatografía de gases (UOP 539).

Análisis no Convencional

Los análisis no convencionales empleados para la caracterización de las muestras estudiadas fueron por espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS) acoplado a fuentes de ionización por electrospray modo positivo y negativo (ESI(+), ESI(-)), como por foto ionización a presión atmosférica modo positivo (APPI(+)). Los análisis FT-ICR-MS se realizaron usando un espectrómetro de masas 15T SolariX FT-ICR de Bruker Daltonics (Billerica, MA). Se utilizó nitrógeno como gas de secado y de nebulización. Todas las muestras preparadas se inyectaron directamente con una bomba de jeringa.

Para APPI, las muestras se diluyeron a 0,1 mg / ml usando tolueno. La temperatura de nebulización fue de 300 °C a una presión constante de 0.7 bar. La temperatura de secado fue de 200 °C a un caudal de 4.5 L / min. Se estableció un tiempo de acumulación de iones en la celda de colisión de 0.010 s, seguido de un tiempo de vuelo de 0.1 s para transferir los iones a la celda ICR.

Para ESI, las muestras se diluyeron en una solución de tolueno / metanol 40:60 (v / v) para producir una solución de 0.1 mg / ml. Se añadió ácido acético (10 μL a cada 1 mL de solución de muestra) para facilitar la protonación de compuestos básicos por modo de iones positivos, y para el modo de iones negativos, se añadió hidróxido de amonio (10 μL a cada 1 mL de solución de muestra) para promover la desprotonación de compuestos ácidos, en todos los espectros, las señales transitorias en el dominio del tiempo se acumularon y se promediaron (100 escaneos) para mejorar la relación señal / ruido de cada espectro.

Resultados y Discusión

Caracterización de productos de reacción

Los rendimientos de los productos líquidos y sólidos se calcularon con base en la cantidad inicial de carga al sistema. El rendimiento de gases se calculó con la corrección para el nitrógeno e hidrógeno inicial. Rendimientos mostrados en la Tabla 3-3 y Tabla 3-4.

Tabla 3-3. Rendimiento de productos (gas, líquidos y coque) del proceso de hidrocrqueo (HC) de los fondos VR-S y VR-T a distintas temperaturas.

Rendimiento de reacción- Hidrocrqueo

<i>Temperatura de Reacción (°C)</i>	VR-S			VR-T		
	Gas	Coque	Líquido	Gas	Coque	Líquido
	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)
430	3.17	1.10	95.72	3.11	0.62	96.27
445	5.84	11.07	83.08	4.21	1.01	94.78
460	11.67	19.76	68.57	12.50	10.54	76.95

Tabla 3-4. Rendimiento de productos (gas, líquidos y coque) del proceso de craqueo térmico (HT) de los fondos VR-S y VR-T a distintas temperaturas.

Rendimiento de reacción- Craqueo Térmico

<i>Temperatura de Reacción (°C)</i>	VR-S			VR-T		
	Gas	Coque	Líquido	Gas	Coque	Líquido
	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)	(%peso)
430	4.48	11.66	83.86	4.47	0.84	94.69

445	6.36	23.58	70.05	7.87	13.68	78.44
460	11.56	33.36	55.08	12.26	22.06	65.68

La caracterización convencional de los productos obtenidos de los sistemas de reacción evaluados se presentan en la Tabla 3-5, Tabla 3-6, Tabla 3-7. Las curvas de destilación fueron obtenidas por el destilación simulada a alta temperatura (HTSD), los puntos finales de las curvas de destilación se calcularon usando curvas de probabilidad de destilación ASTM (Meirelles, Chrisman, Andrade, & Oliveira, 2017; Pujad & Jones, 2015; Whitson, 1983).

Tabla 3-5. Destilación simulada a alta temperatura de productos líquidos de los procesos de HT y HC de los fondos VR-T y VR-S.

	0.5 wt % (°C)	5 wt %	50 wt %	90 wt %	99 wt %
VR-T	439	504	674	824*	909*
VR-T/HC 430	155	241	568	742*	833*
VR-T/HC 445	160	223	511	691*	782*
VR-T/HC 460	165	204	451	702*	828*
VR-T/HT 430	164	270	580	816*	1036*
VR-T/HT 445	184	243	459	718*	963*
VR-T/HT 460	175	230	493	797*	1003*
VR-S	461	532	730	863*	947*
VR-S/HC 430	188	301	604	849*	977*
VR-S/HC 445	173	260	521	845*	965*
VR-S/HC 460	173	256	490	777*	952*
VR-S/HT 430	168	271	572	889*	1076*
VR-S/HT 445	166	220	522	792*	1001*
VR-S/HT 460	205	270	501	792*	984*

*Temperaturas calculadas usando curvas de probabilidad de destilación ASTM

En la Tabla 3-6 son presentados los resultados carbono aromático y alifático por resonancia magnética nuclear - ^{13}C RMN, donde se muestra un claro aumento en el porcentaje de carbonos aromáticos en la muestra a medida que se aumenta la temperatura de reacción de los sistemas evaluados y un decrecimiento en el porcentaje de carbonos alifáticos a medida que la temperatura de reacción aumenta.

Tabla 3-6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los productos líquidos de los procesos HC y HT del fondo de los fondos VR-T y VR-S

	$^{13}\text{C RMN} - \text{CH}_3$ <i>Alifático</i> (Fracción)	$^{13}\text{C RMN} - \text{CH}_2\text{y}$ <i>CH Alifático</i> (Fracción)	$^{13}\text{C RMN} - \text{C}$ <i>Aromático</i> (Fracción)	$^{13}\text{C RMN} - \text{C}$ <i>Aromático</i> <i>sustituido</i> (Fracción)
VR-T	0.12	0.57	0.23	0.08
<i>VR-T/HC 430</i>	0.11	0.54	0.28	0.07
<i>VR-T/HC 445</i>	0.12	0.37	0.39	0.12
<i>VR-T/HC 460</i>	0.11	0.34	0.44	0.11
<i>VR-T/HT 430</i>	0.12	0.44	0.36	0.08
<i>VR-T/HT 445</i>	0.13	0.44	0.34	0.09
<i>VR-T/HT 460</i>	0.13	0.27	0.48	0.12
VR-S	0.11	0.51	0.28	0.1
<i>VR-S/HC 430</i>	0.10	0.50	0.34	0.06
<i>VR-S/HC 445</i>	0.10	0.47	0.34	0.09
<i>VR-S/HC 460</i>	0.11	0.32	0.44	0.12
<i>VR-S/HT 430</i>	0.12	0.47	0.34	0.08
<i>VR-S/HT 445</i>	0.12	0.42	0.36	0.10
<i>VR-S/HT 460</i>	0.10	0.34	0.48	0.08

Los gases producto de los procesos de HC y HT fueron recolectados e identificados por medio de cromatografía de gases y Tabla 3-8).

Tabla 3-7. Gases de refinería de productos de HC.

<i>% mol</i>	<i>VR-T/HC 430</i>	<i>VR-T/HC 445</i>	<i>VR-T/HC 460</i>	<i>VR-S/HT 430</i>	<i>VR-S/HT445</i>	<i>VR-S/HT 460</i>
<i>Metano</i>	26.37	32.80	28.84	28.55	31.71	27.81
<i>Etano</i>	16.20	20.06	22.59	20.18	22.93	23.66
<i>Etileno</i>	0.88	0.73	0.56	0.72	0.60	0.52
<i>Propano</i>	17.23	19.75	21.99	18.78	20.18	22.77
<i>Propileno</i>	2.14	1.65	1.90	2.26	1.84	1.99
<i>Isobutano</i>	4.66	4.72	4.73	4.62	4.37	4.66
<i>n-Butano</i>	7.32	7.08	8.28	7.34	6.88	8.30
<i>t-2-Buteno</i>	0.46	0.36	0.43	0.58	0.43	0.51
<i>1-Buteno</i>	0.52	0.36	0.41	0.65	0.39	0.42
<i>Neopentano</i>	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
<i>Isobutileno</i>	0.57	0.36	0.60	0.84	0.57	0.70
<i>c-2-Buteno</i>	0.50	0.39	0.43	0.53	0.39	0.46
<i>i-Pentano</i>	2.95	2.48	2.41	2.82	2.20	2.31
<i>n-Pentano</i>	2.85	2.29	2.31	2.45	1.88	2.12
<i>3-m-1-Buteno</i>	0.00	0.00	0.00	0.13	0.07	0.00
<i>t-2-Pentano</i>	0.12	0.07	0.07	0.26	0.17	0.06
<i>2-m-2-Buteno</i>	0.24	0.18	0.19	0.00	0.00	0.21
<i>1-Penteno</i>	0.34	0.21	0.21	0.40	0.21	0.23
<i>2-m-1-Buteno</i>	0.27	0.17	0.17	0.25	0.14	0.15
<i>c-2-penteno</i>	0.17	0.10	0.13	0.15	0.12	0.14
<i>C5</i>	0.69	0.47	0.37	1.67	0.31	0.34
<i>n-Hexano</i>	0.92	0.60	0.41	0.54	0.34	0.36
<i>C6+</i>	14.56	5.13	2.97	6.27	4.27	2.27

Tabla 3-8. Gases de Refinería productos de HT.

<i>% mol</i>	<i>VR-T/HT 430</i>	<i>VR-T/HT 445</i>	<i>VR-T/HT 460</i>	<i>VR-S/HT 430</i>	<i>VR-S/HT445</i>	<i>VR-S/HT 460</i>
<i>Metano</i>	24.75	25.44	24.88	28.74	26.86	24.10
<i>Etano</i>	18.48	21.18	22.81	21.70	22.82	21.95

<i>Etileno</i>	1.00	0.79	0.66	0.98	0.76	0.63
<i>Propano</i>	19.14	21.59	22.19	19.76	21.58	21.57
<i>Propileno</i>	3.25	2.85	2.68	3.35	2.91	2.98
<i>Isobutano</i>	4.64	4.82	4.44	4.17	4.41	4.23
<i>n-Butano</i>	8.17	8.74	8.75	7.07	7.94	9.12
<i>t-2-Buteno</i>	0.76	0.69	0.66	0.73	0.70	0.88
<i>1-Buteno</i>	0.83	0.69	0.61	0.73	0.62	0.69
<i>Neopentano</i>	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
<i>Isobutileno</i>	1.17	0.99	0.99	1.23	1.10	1.33
<i>c-2-Buteno</i>	0.72	0.64	0.62	0.44	0.58	0.77
<i>i-Pentano</i>	3.14	2.80	2.49	2.34	2.38	2.62
<i>n-Pentano</i>	3.33	2.89	2.73	2.21	2.23	2.89
<i>1,3 Butadieno</i>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>3-m-1-Buteno</i>	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>t-2-Pentano</i>	0.39	0.32	0.10	0.13	0.10	0.12
<i>2-m-2-Buteno</i>	0.00	0.39	0.00	0.31	0.28	0.42
<i>1-Penteno</i>	0.62	0.32	0.37	0.49	0.38	0.53
<i>2-m-1-Buteno</i>	0.45	0.27	0.27	0.31	0.23	0.29
<i>c-2-penteno</i>	0.31	0.18	0.23	0.28	0.23	0.31
<i>C5</i>	1.43	0.80	0.89	1.11	0.86	1.17
<i>n-Hexano</i>	0.96	0.68	0.60	0.43	0.40	0.60
<i>C6+</i>	6.44	2.75	2.99	3.47	2.61	2.76

La información obtenida de los análisis no convencionales de las muestras líquidas producto de los procesos HC y HT (Espectrometría de masas de ultra alta resolución), se procesaron y analizaron. Las cargas evaluadas están directamente relacionadas con la clase y el número de componentes que forman estas muestras.

En la

Figura 3-8, Figura 3-9,

Figura 3-10 y

Figura **3-11** son presentados los resultados de los análisis por FT-ICR-MS de los productos líquidos de los procesos HC y HT a tres temperaturas de operación de la muestra VR-S y VR-T. Se obtuvieron clases, número de componentes, formulas moleculares e intensidad de ionización de las estructuras ionizadas que hacen parte de estas muestras.

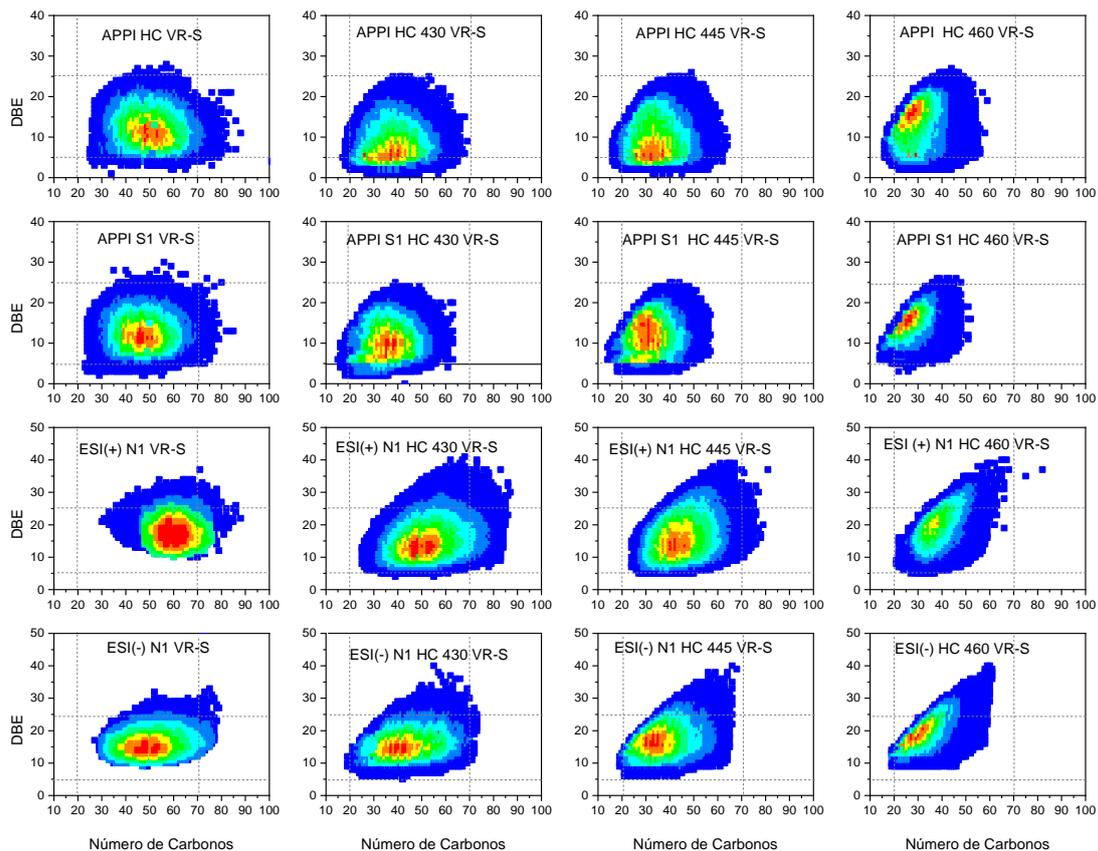


Figura 3-8. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de hidrocrqueo de la muestra VR-S.

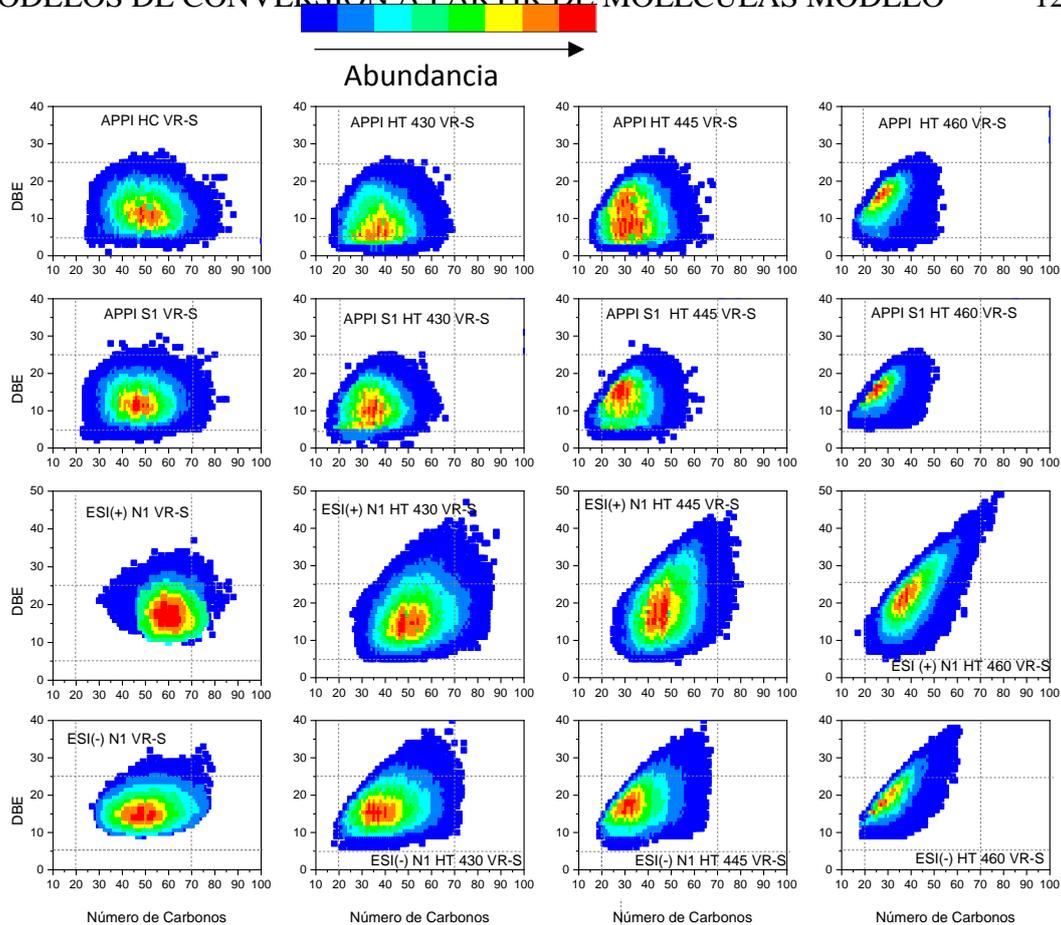


Figura 3-9 Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de craqueo térmico de la muestra VR-S.

Abundancia

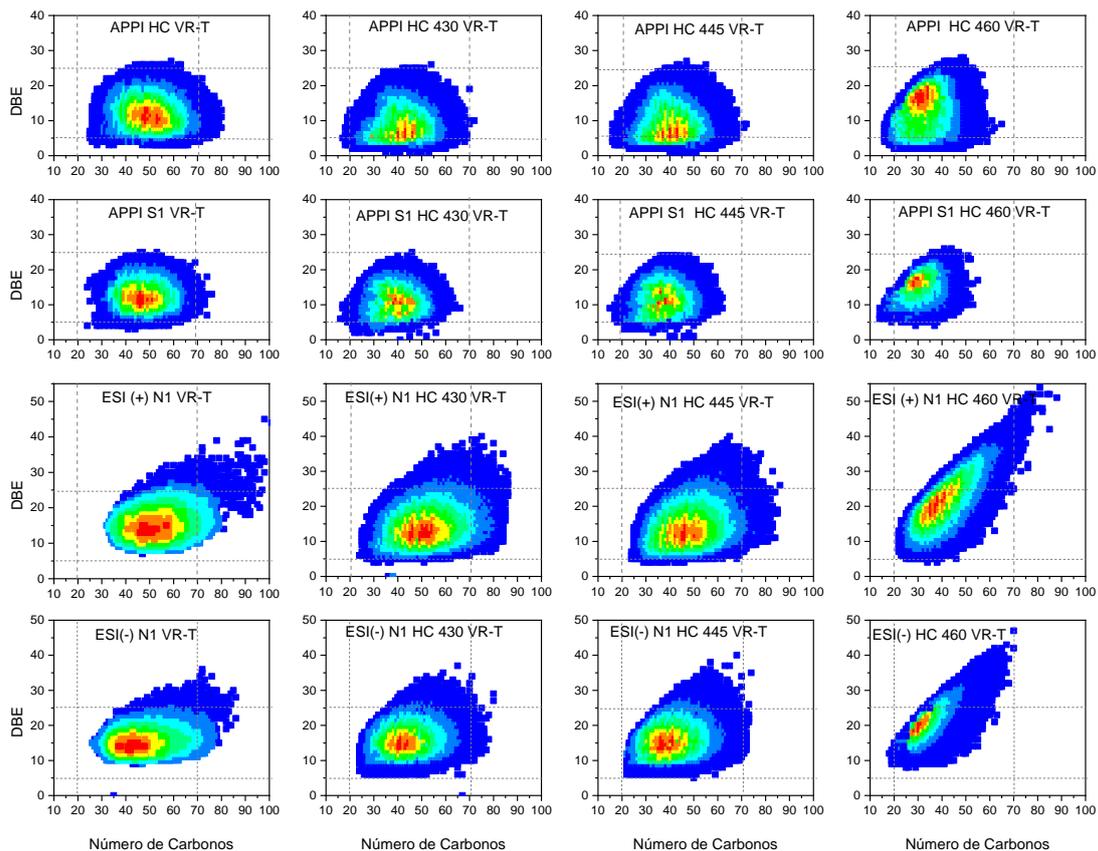


Figura 3-10. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI(+)/ESI(-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de hidrocrackeo de la muestra VR-T.

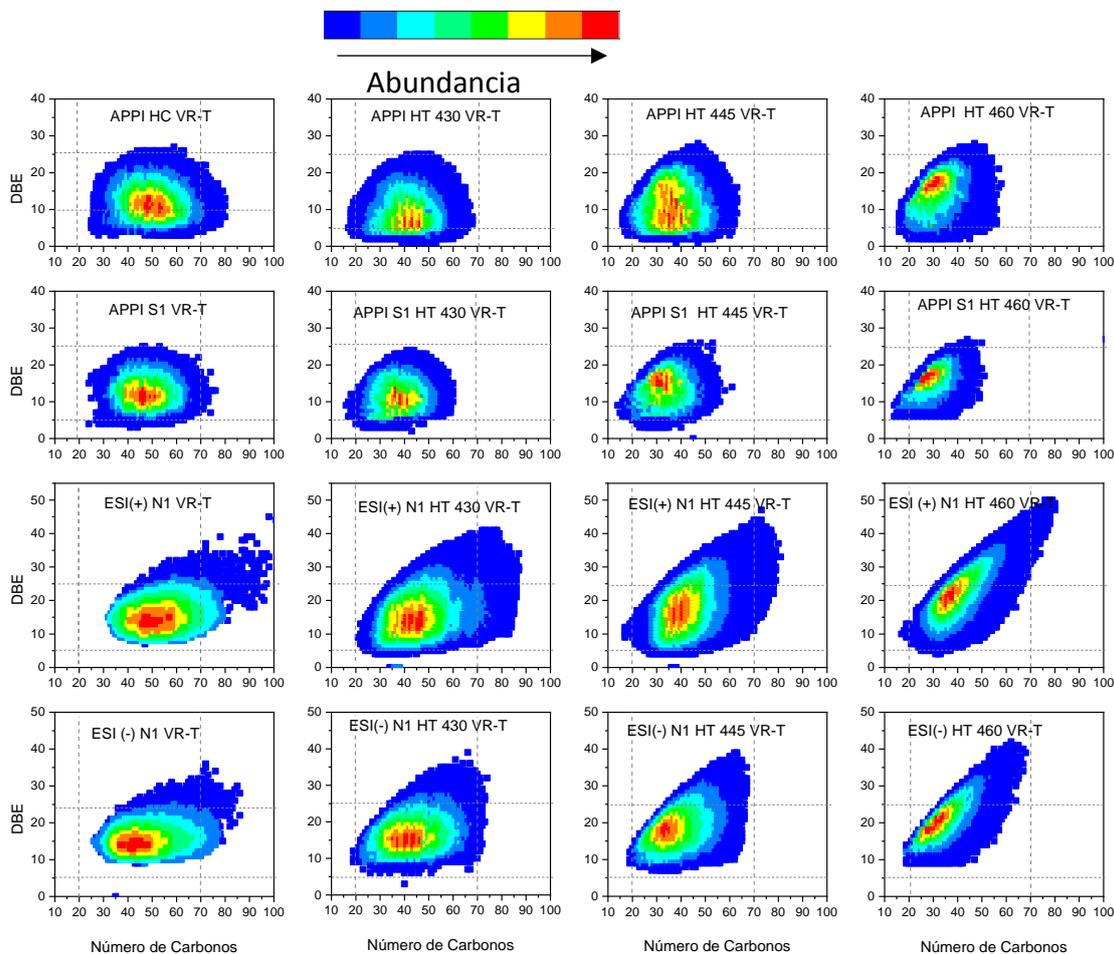


Figura 3-11. Distribuciones obtenidas por APPI/ ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS para el producto líquido del proceso de craqueo térmico de la muestra VR-T

El comportamiento general identificado de las estructuras presentes en los fondos de vacío tanto para hidro craqueo como para craqueo térmico a diferentes temperaturas con FT-ICR-MS es el siguiente:

- La aparición de estructuras con DBE y números de carbonos bajos que no se encontraban en los fondos de vacío vírgenes (sin procesar)
- La disminución en la distribución del número de carbonos totales presentes en las estructuras detectadas.
- Un aumento de estructuras con DBE altos y con bajo número de carbonos saturados.

- A medida que el sistema presenta un aumento en la temperatura de reacción la abundancia relativa de las especies detectadas presenta un corrimiento hacia los DBE máximos por número de carbonos detectados en la estructura (línea planar(Cho, Kim, & Kim, 2011)).

Al contrastar el comportamiento obtenido por FT-ICR-MS de los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico del fondo de vacío VR-S (

Figura 3-8 y Figura 3-9) se observa que la clase HC del producto líquido a 430°C tiene un comportamiento similar en los dos procesos. La clase HC de los productos líquidos obtenidos a 445°C presentan un mayor número de estructuras con número de carbonos superiores a 60 que en hidrocrqueo y una mayor distribución en DBE en las estructuras con mayor abundancia relativa en craqueo térmico; las estructuras presentes en la clase HC de los productos a 460°C poseen un mayor número de estructuras con número de carbonos mayores a 50 en hidrocrqueo que en craqueo térmico. La clase S1 en ambos procesos a diferentes temperaturas de reacción presenta comportamientos muy similares. La clase N1 detectada por ESI (+), nitrogenados básicos, presentan un crecimiento de DBE mayores a 35 con cadenas cortas (bajo número de carbonos saturados), 35 es el DBE máximo detectado para el fondo sin procesar. La clase N1 básica presenta el comportamiento general descrito anteriormente, pero a 445 °C los productos de craqueo térmico comienzan a mostrar un cambio brusco a DBE muy bajos y altos, donde se reduce la distribución del número total de carbonos presentes en estas estructuras, mientras que los valores intermedios no presentan cambios bruscos. En el caso de la condición de reacción más severa (460 °C) ambos procesos presentan un alto grado de condensación aromática pero aún mayor en craqueo térmico. El comportamiento de los nitrogenados no-básicos (N1/ESI

(-) es muy similar en distribuciones y abundancia en ambos casos a las dos temperaturas más bajas, pero las estructuras de esta clase obtenidos a 460°C presentan una distribución de aromaticidad con mayor número de carbonos presentes a DBE medios que las moléculas obtenidas por craqueo térmico.

El comportamiento de la clase HC de la muestra VR-T presente en los productos de los sistemas de reacción evaluados (

Figura 3-10 y

Figura 3-11), tienen una menor disminución en la distribución de carbonos totales en las estructuras detectadas que el mostrado por el fondo VR-S, en ambos procesos. Los productos de hidrocraqueo de la muestra VR-T a 445°C y 460°C tienen estructuras con mayor número de carbonos totales a DBE bajos que las obtenidas a DBE bajos en craqueo térmico. La clase S1 en ambos sistemas de reacción de la muestra tiene distribuciones de DBE y número de carbonos similares, la diferencia en este caso es la abundancia relativa de estas en los procesos. La clase N1 detectada por ESI (+) y ESI (-), nitrogenados básicos y no básicos, presenta un mayor grado de condensación aromática (aumento de DBE) en el proceso de craqueo térmico. En ambos procesos la clase (N1) a DBE intermedios (10-20) presentan un aumento en la distribución de número de carbonos en las estructuras en comparación al fondo sin procesar y también presentan la aparición de estructuras de bajos DBE con bajos número de carbonos totales presente en ellas.

Debido al conjunto de reacciones (Morel, Kressmann, Harle, & Kasztelan, 1997; Ochida & Hoi, 2004; Rana, Sámano, Ancheyta, & Diaz, 2007; Raseev, 2003) que se

pueden presentar en los sistemas evaluados es posible observar un cambio en el número de estructuras detectadas por FT-ICR-MS de los productos de hidrocrqueo y craqueo térmico de los fondos evaluados al aumentar la temperatura de reacción (ver Tabla 3-9 y Tabla 3-10); aumento en el número de estructuras de la clase HC y N1. Disminución de estructuras en la clase N1S2 y N2S1. El número de estructuras de las clases N1S1 como N2 en hidrocrqueo y S2 en craqueo térmico permanecen casi invariables.

Tabla 3-9. Porcentaje de estructuras detectadas por clase por FT-ICR-MS del fondo VR-S

% de Estructuras Detectadas por FT-ICR-MS

Clase	VR-S	VR-S Hidrocrqueo			VR-S Craqueo Térmico		
		430	445	460	430	445	460
HC	10.56	6.85	9.41	11.63	7.55	8.98	8.26
N1	21.25	18.16	21.90	21.03	18.57	20.30	20.09
N1 S1	15.20	13.34	13.80	13.60	13.08	13.39	14.35
S1	9.58	5.12	6.35	7.42	5.73	7.01	5.87
S2	4.97	1.82	2.11	2.36	2.00	2.20	2.28
N1 S2	5.43	5.84	4.82	4.24	6.50	4.46	1.65
N2	7.43	8.46	8.90	8.54	7.34	7.64	9.23
N2 S1	2.88	5.07	5.11	4.50	4.59	4.77	6.11

Tabla 3-10. Porcentaje de estructuras detectadas por clase por FT-ICR-MS del fondo VR-T

% de Estructuras Detectadas por FT-ICR-MS

Clase	VR-T	VR-T Hidro craqueo			VR-T Craqueo Térmico		
		430	445	460	430	445	460
HC	9.80	9.25	10.01	9.04	9.30	9.81	8.70
NI	23.16	23.73	24.85	21.01	25.40	25.70	22.86
NI S1	7.76	9.90	9.25	9.24	10.94	10.82	10.91
N2	7.78	0.00	0.00	12.54	11.53	11.81	0.00
S1	5.81	5.24	5.38	3.91	4.73	4.61	3.86
S2	0.92	0.00	0.00	1.00	0.00	0.76	0.98
N2 S1	0.58	1.46	1.12	4.18	1.81	2.47	4.22

Cálculo de propiedades a partir de FT-ICR-MS

Para el desarrollo y validación de los modelos de conversión es necesario conocer las propiedades de los productos y rendimientos de éstos en los procesos de hidro craqueo y craqueo térmico.

Debido al tamaño del reactor empleado para la evaluación de cargas en los procesos de hidro craqueo y craqueo térmico se tenía como limitación la cantidad de productos, por lo tanto, también una limitante de cantidad para la caracterización de estas cargas líquidas (solo fue posible realizar el siguiente conjunto de análisis a los productos de conversión: TBP, análisis de gases de refinería, RMN y APPI/ESI (+)/ESI (-) FT-ICR-MS). Circunstancia que unida a una necesidad de obtener información cuantificable de FT-ICR-MS(Cho et al., 2017; Cho, Ahmed, Islam, & Kim, 2015; Rodgers & Marshall, 2007) hizo necesario el desarrollo y obtención de propiedades a partir de FT-ICR-MS.

Se propuso obtener el análisis elemental, distribución aromática y peso molecular a partir de la información obtenida con APPI (+) /ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS con el objetivo de tener más información de los sistemas. Con este objetivo, fue desarrollada la siguiente metodología (algoritmo mostrado en la Figura 3-12): primero, con los espectros obtenidos por FT-ICR-MS analizados con ayuda del Software PetroOrg en el cual se procesa, asigna y organiza las clases detectadas y su abundancia relativa de las muestras evaluadas; en una hoja de cálculo por cada método de ionización estudiado se procede a aplicar un algoritmo de unión de espectros por método de ionización. Este algoritmo tiene como objetivo acoplar los resultados de los espectros por clase y método de ionización, tomando como base el libro con los resultados obtenidos por APPI (método por el cual se ven la mayoría de especies y estructuras (Bae, Na, Chung, Kim, & Kim, 2010; Cho et al., 2017; Purcell, Rodgers, Hendrickson, & Marshall, 2007; Zhang et al., 2014)), libro que ya no posee duplicados en las moléculas detectadas por clase y donde los protones y radicales han sido agrupados. Cada clase detectada por método se encuentra en una hoja de cálculo, la cual tiene información de peso molecular, intensidad de ionización y fórmula elemental de cada estructura detectada, información que se encuentra organizada de forma matricial. El procedimiento comienza al unir la información de las hojas base del método APPI(+) con otro método de ionización, como ESI(+), este paso consiste en una búsqueda de las clases detectadas en el libro de información ESI(+) que se encuentran en el libro APPI (+), si la clase es detectada, se prosigue a una búsqueda de cada estructura detectada en ESI(+) dentro de la matriz base (APPI (+)), si es encontrada la estructura se comparan intensidades y el mayor valor de estas es el asignado para esta (Estudios previos se ha demostrado que los espectros (+)APPI pueden producir la misma información como espectros combinados ESI(+) y ESI(-)

para compuestos aromáticos de la clase N1(Purcell et al., 2007)), si la estructura no se encuentra, una nueva fila es adicionada al final de la matriz base. Este paso se repite para todas las estructuras y clases detectadas. En el caso de que la clase detectada por ESI (+) no se encuentre en las clases detectadas por APPI (+) una nueva hoja es incorporada en el libro base.

Para la unión de un tercer espectro, en este caso, la incorporación de la información obtenida del método de ionización ESI (-), el libro base sería el libro obtenido de la primera unión (APPI (+) y ESI (+)) y se repetiría el algoritmo de unión descrito anteriormente.

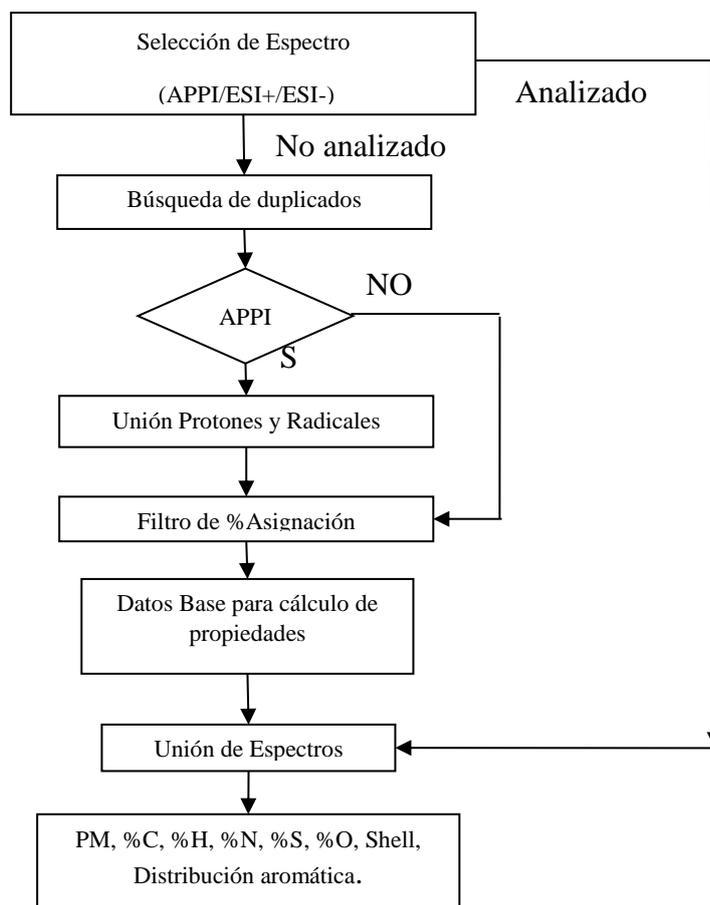


Figura 3-12. Algoritmo de Unión de espectros obtenidos por APPI (+) /ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS

Análisis Elemental y Peso Molecular por APPI/ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS

Después de obtener el libro unión por muestra estudiada se procedió a generar un algoritmo de cálculo para la obtención del peso molecular como el porcentaje en peso para carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. Este algoritmo se basó en el porcentaje de ionización relativa de las estructuras detectadas, por lo tanto al tener un porcentaje de ionización relativa por clase y basados en el principio de que cada molécula tiene un potencial de ionización (Rodgers & Marshall, 2007) que podría estar relacionado directamente con su composición en la mezcla y su estructura, se toma el valor de ionización relativa como el valor de su composición en la mezcla.

Para la obtención del peso molecular se realiza la sumatoria del peso molecular que aporta cada molécula detectada, el cual es hallado al multiplicar el valor de ionización relativa que tiene cada estructura detectada por el valor del peso molecular detectado de ésta, Ecuación (3-1).

$$\begin{aligned}
 PM_{Mezcla} = & \sum_{clase\ i=1}^j \sum_{molécula\ h=1}^k (PM_{Clase\ i\ Molécula\ h} \\
 & \cdot Intensidad\ Relativa_{Clase\ i\ Molécula\ h})
 \end{aligned}
 \tag{3-1}$$

Para el caso del porcentaje en peso de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno de cada muestra estos se obtienen de acuerdo con la Ecuación (3-2 planteada).

$$\begin{aligned}
 \% Elemental_l = & \sum_{clase\ i=1}^j \sum_{molécula\ h=1}^k \left(\left[\frac{(PM_l \cdot Número\ de\ átomos_l_{Clase\ i\ Molécula\ h})}{PM_{Clase\ i\ Molécula\ h}} \right] \right. \\
 & \left. \cdot Intensidad\ Relativa_{Clase\ i\ Molécula\ h} \right)
 \end{aligned}$$

(3-2)

Donde $l =$ Carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre u oxígeno.

Se realizó el cálculo de PM a partir de la información obtenida por la unión de espectros obtenidos por FT-ICR-MS para un conjunto de muestras (3 fondos de vacío y 8 cortes de estos obtenidos por destilación molecular) con el objetivo de evaluar la predicción de esta propiedad al compararla el peso molecular obtenido experimentalmente por osmometría de presión de vapor (VPO) (ASTM 2503).

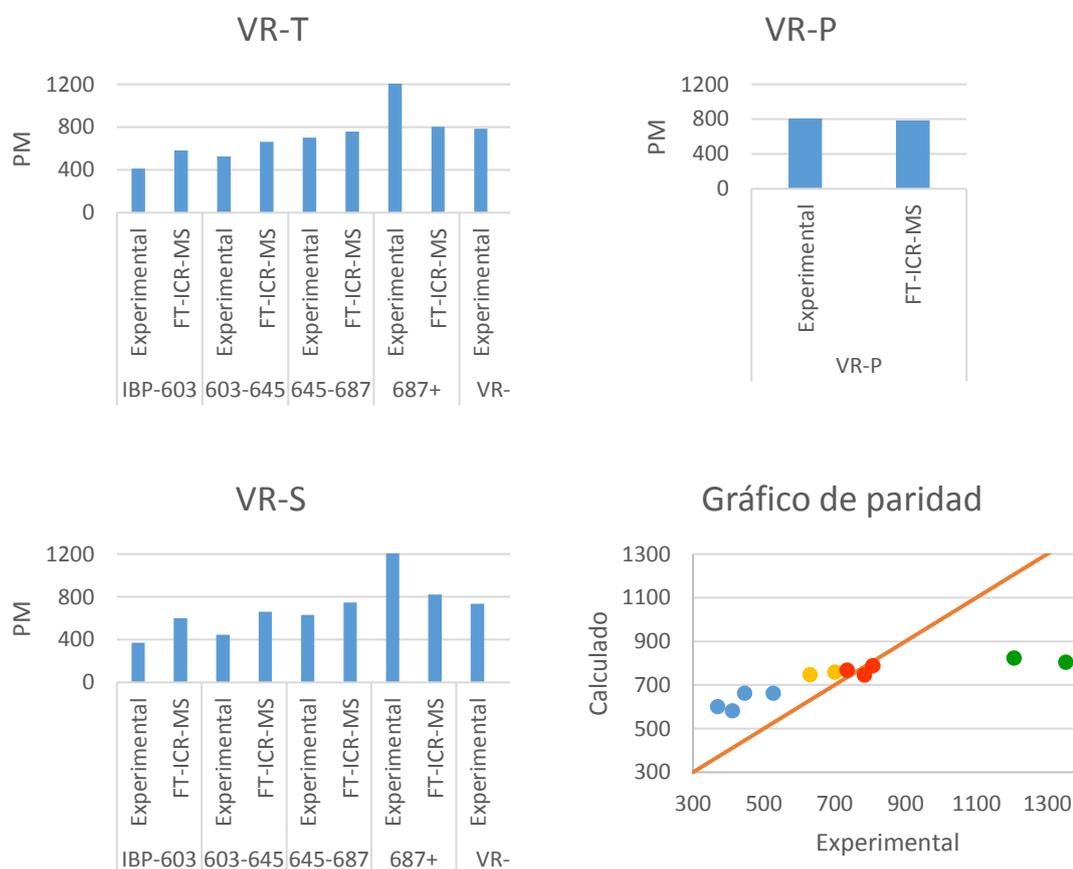
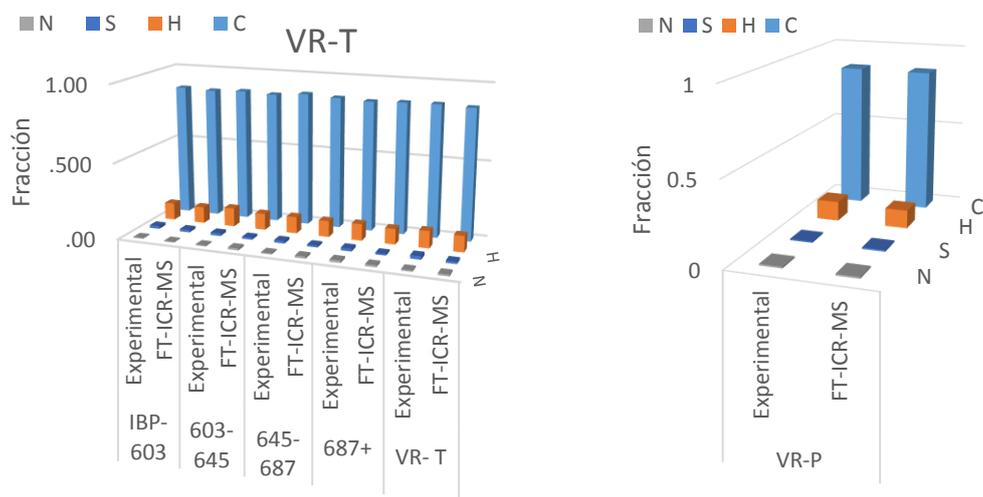


Figura 3-13. Peso molecular experimental y calculado por FT-ICR-MS para los fondos VR-T, VR-S y VR-P.

Los valores obtenidos para el cálculo de PM se muestran en la Figura 3-13. En esta gráfica se observa que el error entre el peso molecular calculado y el obtenido por VPO de los fondos de vacío evaluados es bajo (puntos rojos de la gráfica de paridad de PM), de igual modo se tiene un bajo error para los cortes 645-687 (puntos amarillos). Al evaluar el corte más pesado obtenido por destilación molecular (puntos verdes), se evidencia una alta diferencia en el cálculo de PM, este error puede deberse a que el método de osmometría de presión de vapor (VPO), normalmente informa valores altos de peso molecular para muestras con alto contenido de asfaltenos (Ancheyta, Trejo, & Rana, 2010), caso contrario ocurre con los valores obtenidos para los dos cortes iniciales obtenidos por destilación molecular (puntos azules) donde los valores calculados por FT-ICR-MS son más altos que los reportados por VPO. Al evaluar el comportamiento general de los sistemas se observa una coherencia en el cálculo de PM. El PM de los cortes de destilación molecular aumenta a medida que aumenta el corte.



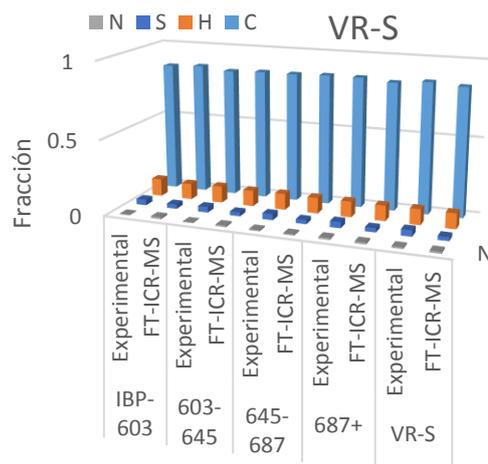


Figura 3-14. Fracción en peso de C, H, S, N experimental y calculado por FT-ICR-MS para los fondos VR-T, VR-S y VR-P.

Factor de Aromaticidad por APPI/ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS

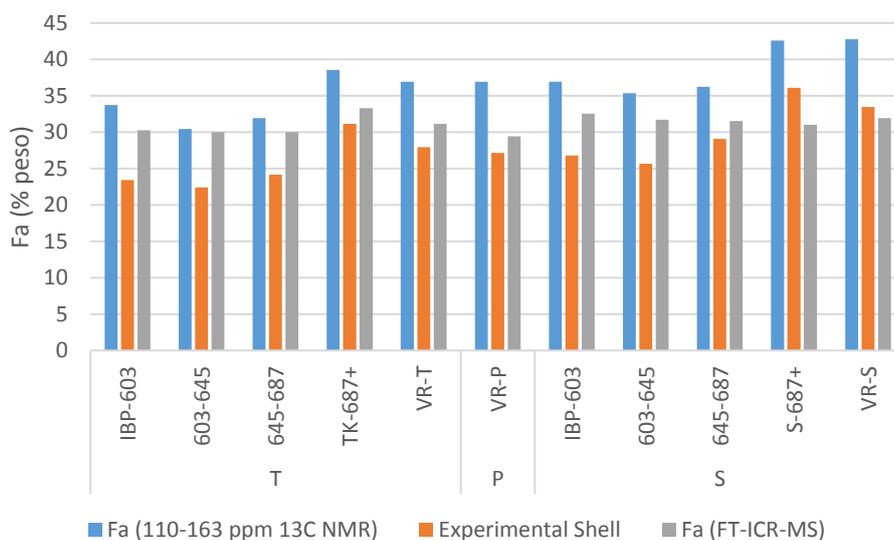


Figura 3-15. Factor de aromaticidad calculado por RMN, método Shell y FT-ICR-MS.

El factor de aromaticidad (Fa) relaciona el número de carbonos aromáticos al número de carbonos totales(Riazi, 2005), existen varios métodos para la obtención del factor de aromaticidad; a partir de la información obtenida por ¹³C RMN(Gillet, Rubini,

Delpuech, Escalier, & Valentin, 1981) o tipo de carbono aromáticos por UV (Picón-Hernández, Centeno-Hurtado, & Pantoja-Agreda, 2008) (Basado en el método Shell Series SMS 2783 - (1995)) u obtenerlo a partir de una relación de un conjunto de propiedades (Ecuación (3-4)) (Pujad & Jones, 2015)

$$F_a = 0.2514 + 0.00065 \cdot T_{50}(Vol) + 0.0086 \cdot Azufre(\% \text{ peso}) + 0.00605 \cdot \text{Punto de Anilina } (^{\circ}F) + 0.00257 \cdot \frac{\text{Punto de Anilina } (^{\circ}F)}{\text{Gravedad Específica}}$$

(3-3)

Aunque se pueden presentar variaciones en los resultados de una muestra por el método de obtención del factor de aromaticidad, su comportamiento tiende a ser el mismo. En este caso se propuso obtener el factor de aromaticidad a partir de la información de APPI (+) /ESI (+) /ESI (-) FT-ICR-MS debido a que se tiene información como: fórmula elemental para cada estructura detectada en cada clase y su abundancia relativa (obtenida después de la unión de espectros). En la Figura 3-15 se muestra el valor del factor de aromaticidad obtenido por diferentes metodologías, se puede notar que la mayor diferencia entre los valores obtenidos por las distintas metodologías son los valores que presenta el método de distribución aromática UV, por lo que es importante recordar que aunque la industria emplee esta metodología para la obtención de distribuciones aromáticas en cortes pesados del petróleo, es una metodología desarrollada para cortes ligeros que está siendo extrapolada a cortes pesados. Por esta razón se puede estar presentando una mayor diferencia en los valores obtenidos por UV que los obtenidos por ^{13}C RMN y FT-ICR-MS. El valor obtenido del factor de aromaticidad (F_a) por FT-ICR-MS está entre los intervalos esperados en las cargas evaluadas.

Modelo de Conversión de Hidrocraqueo y Craqueo Térmico

Con el objetivo de que los productos más livianos (gases) sean tenidos en cuenta, se realiza la corrección de la curva de destilación con los resultados de los gases generados como productos de reacción. La corrección es debido a que al trabajar solo con las curvas de los líquidos producto de los procesos de reacción estudiados no se tendrían en cuenta los productos más livianos.

La corrección fue realizada al mezclar dos corrientes: gas (caracterizada por cromatografía de gases, Tabla 3-8) y producto líquido (caracterizada por las curvas de destilación obtenidas por destilación simulada a alta temperatura (HTSD), densidad y PM, Tabla 3-3 y Tabla 3-4), teniendo en cuenta su rendimiento (Tabla 3-5). Este proceso se desarrolló en un simulador comercial, como se muestra en la Figura 3-16.

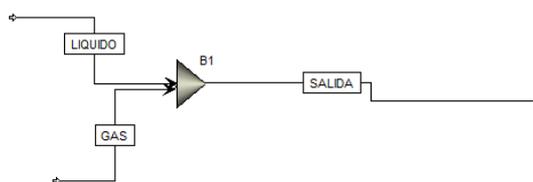
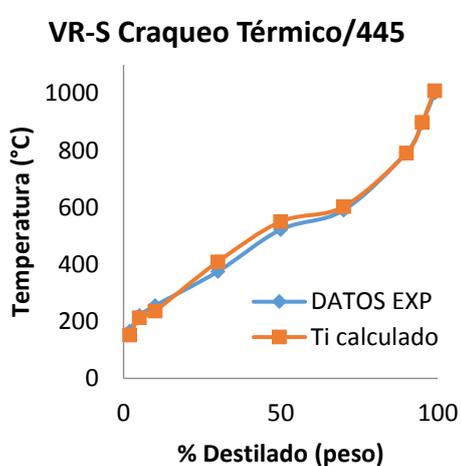
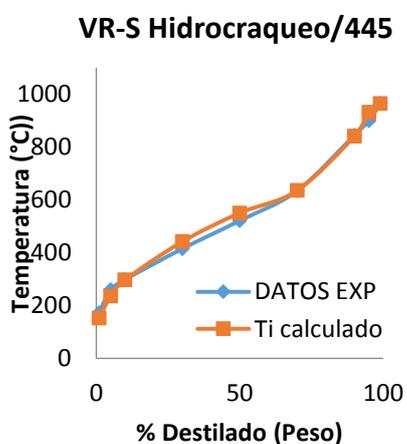
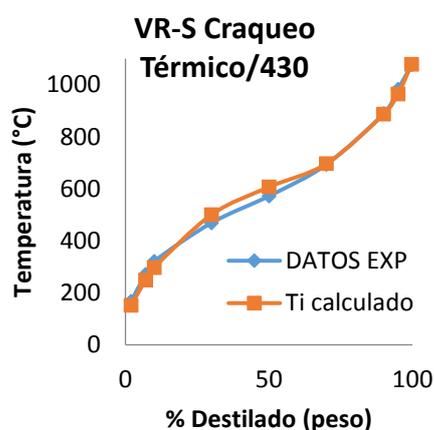
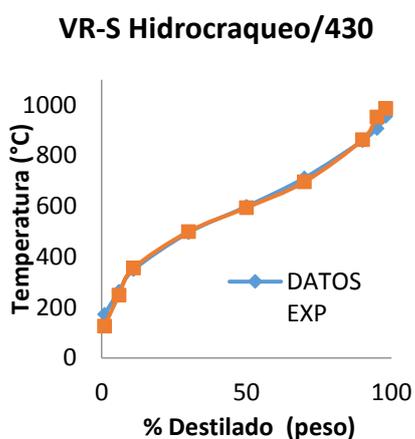


Figura 3-16. Esquema de corrección de curvas de destilación de los productos de reacción HC y HT.

Las cargas a los procesos de hidrocraqueo y craqueo térmico fueron representados molecularmente, los sistemas de reacción planteados se basaron en las principales reacciones conocidas de los sistemas evaluados (ver Tabla 3-2) obteniendo un nuevo conjunto de moléculas que representan los productos de reacción.

Las conversiones para los sistemas planteados fueron obtenidas en función de la curva de destilación y de la densidad. En la Figura 3-17 y Figura 3-19 se muestra los resultados del ajuste de la TBP para los productos a las tres temperaturas evaluadas de los fondos de vacío VR-T y VR-S de los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico. En la Figura 3-18 y Figura 3-20 se observa el resultado del ajuste de la densidad para estos productos.



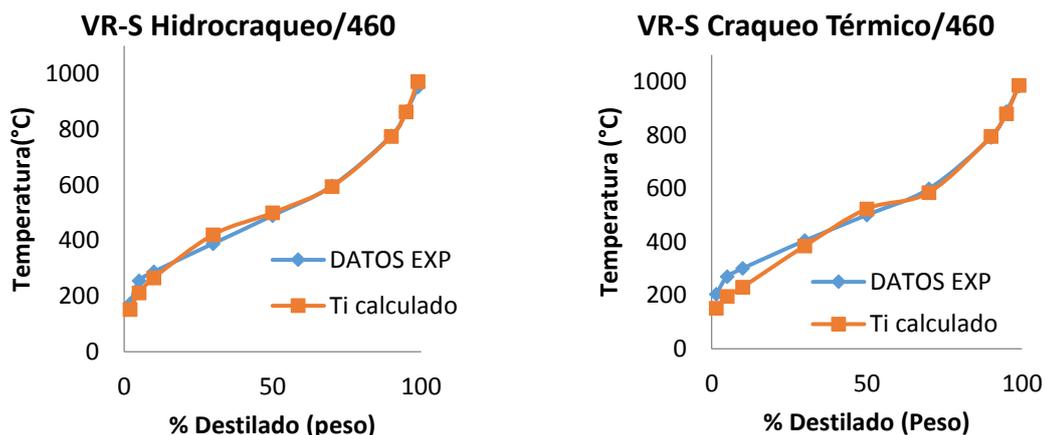


Figura 3-17. Curvas de destilación de productos de hidrocraqueo y craqueo térmico VR-S.

La derecha de la Figura 3-17 corresponde a las curvas de destilación de productos de craqueo térmico del fondo VR-S a 430°C, 445°C y 460°C, mientras la izquierda corresponde a los resultados de conversión de hidrocraqueo. Para las temperaturas evaluadas la predicción es bastante precisa, exceptuando para el proceso de craqueo térmico a 460°C donde se presenta un mayor error en los puntos iniciales de la curva de destilación (Punto Inicial, 5% y 10%). Se observa que la T_{50%} para ambos procesos de conversión es similar, para la conversión a 430°C la T_{50%} es alrededor de los 600°C, a 445°C la T_{50%} está alrededor de los 550°C y para los procesos a 460 °C esta alrededor de los 500°C.

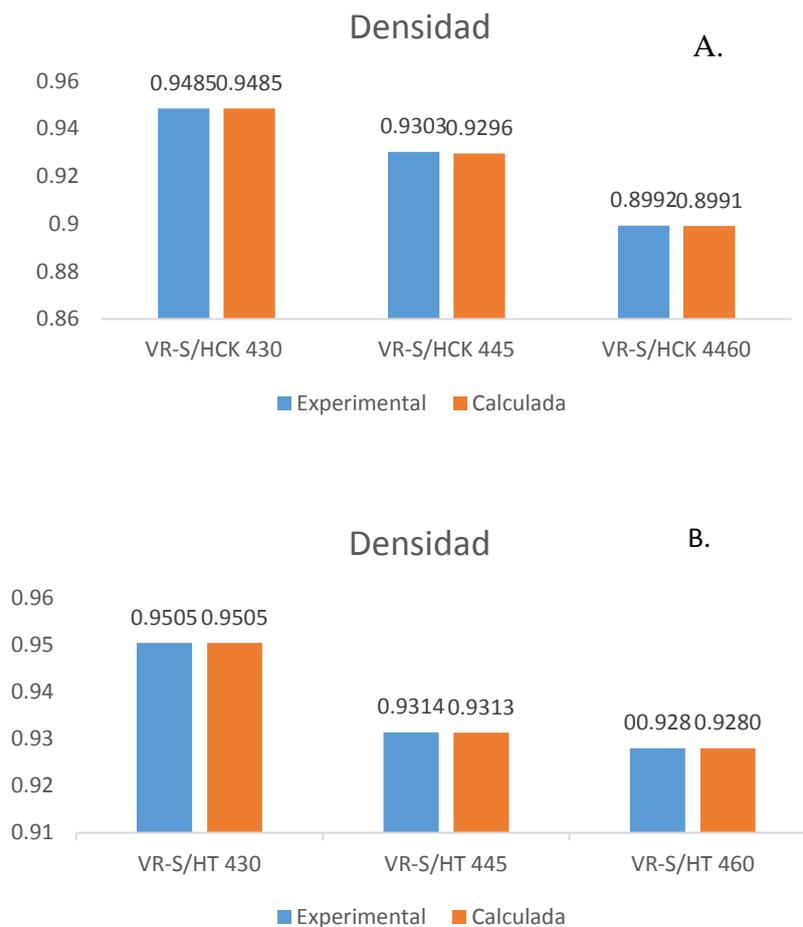


Figura 3-18. Densidades de productos de reacción VR-S. **A.** Hidrocraqueo. **B.** Craqueo Térmico.

La densidad calculada del fondo VR-S (Figura 3-18) presenta una muy buena precisión para todos los casos.

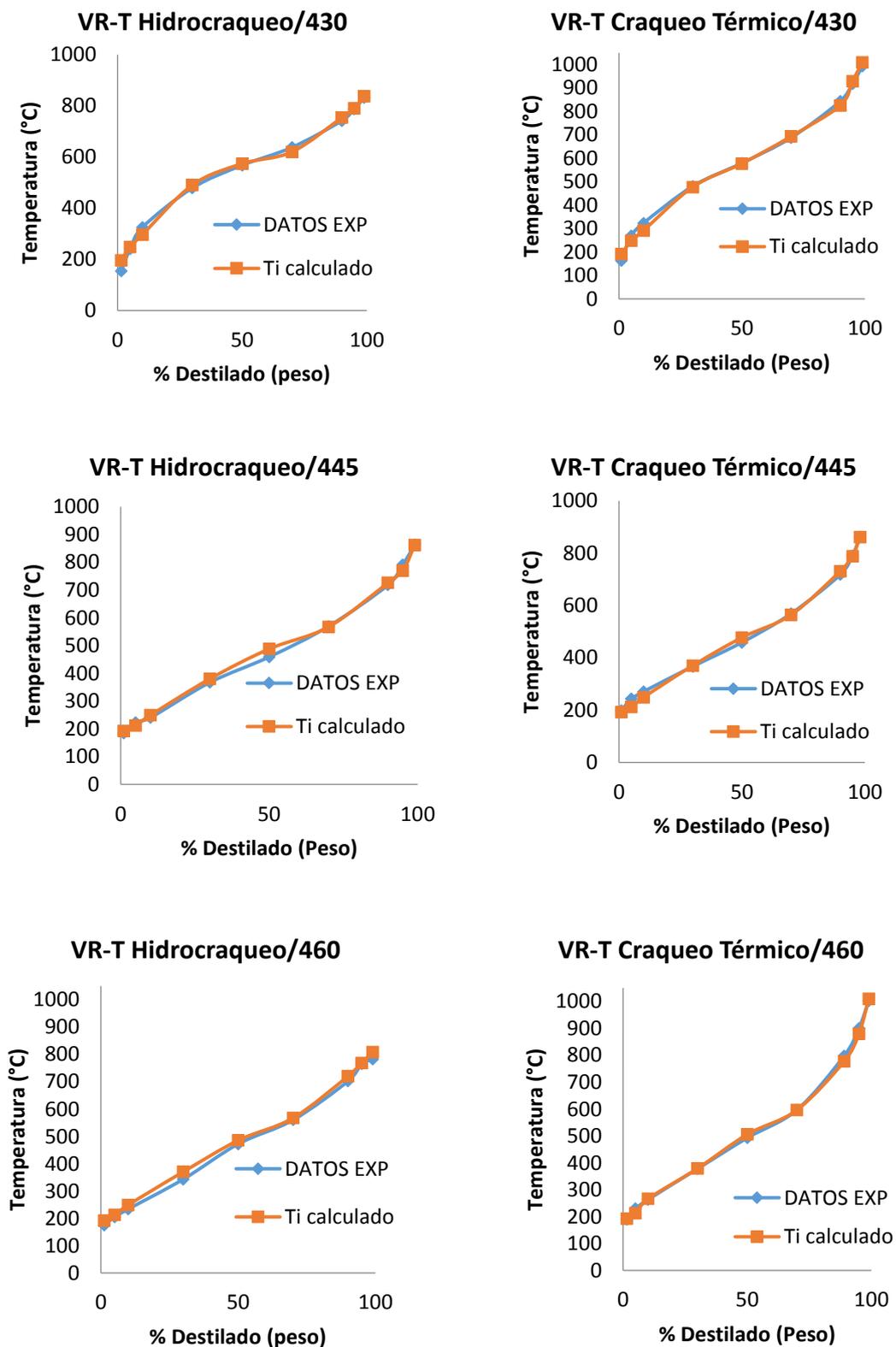


Figura 3-19. Curvas de destilación de productos de hidrocrqueo y craqueo térmico

VR-T

La Figura 3-19 corresponde a las curvas de destilación de productos de craqueo térmico e hidro craqueo del fondo VR-T a 430°C, 445°C y 460°C. Para todas las temperaturas evaluadas se presenta una buena predicción. Se observa que la temperatura a la cual el 50% (peso) de la muestra es destilada ($T_{50\%}$) para ambos procesos de conversión es similar, para la conversión a 430°C la $T_{50\%}$ es alrededor de los 570°C, a 445°C la $T_{50\%}$ está alrededor de los 480°C y para los procesos a 460 °C esta alrededor de los 500°C.

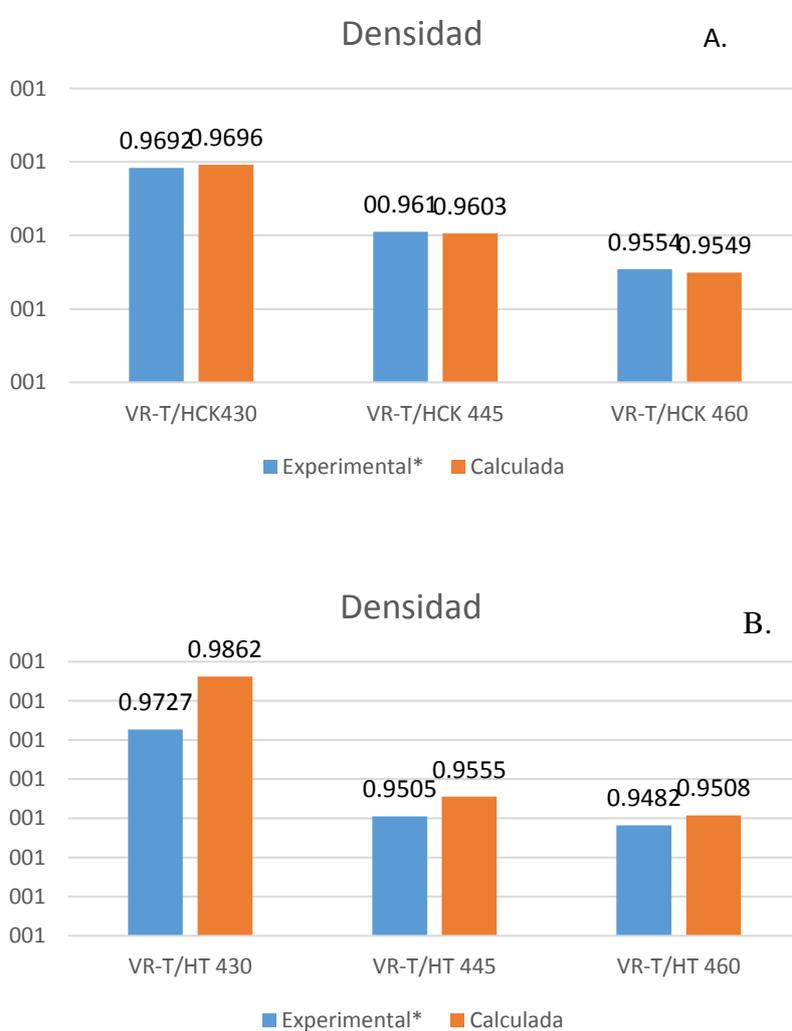


Figura 3-20. Densidades de productos de reacción VR-T. **A.** Hidro craqueo. **B.** Craqueo Térmico

La densidad calculada del fondo VR-T de las muestras obtenidas del proceso de hidrocrackeo presentan una muy buena precisión, resultados mostrados en la Figura 3-20 A. Para el caso de las muestras producto del proceso de craqueo térmico de este fondo presentan un mayor error sobre las temperaturas 430°C y 445°C Figura 3-20 B.

Se han realizado estudios donde se demuestra que por encima de 420°C los productos de reacción de procesos térmicos y catalíticos presentan resultados equivalentes (Khorasheh, Rangwala, Gray, & Dalla Lana, 1989); razón por la cual se ha llegado a concluir que las reacciones de craqueo térmico son relevantes en el proceso de hidrocrackeo a altas temperaturas: este comportamiento se observa en la Figura 3-21 y Figura 3-22 donde es representado el comportamiento de las moléculas obtenidas por reconstrucción molecular producto de los sistemas de reacción planteados para cada proceso de *upgrading* evaluado, esquema mostrado en función del número de carbonos presentes en las estructuras producto, su DBE y composición en la corriente. Debido a las altas temperaturas de reacción en hidrocrackeo las reacciones dominantes son las térmicas, por lo tanto, la mayoría de las estructuras presentes en los dos sistemas tienen similar distribución de número de carbonos y DBE.

Para el caso del fondo de vacío VR-T (

Figura 3-21), las moléculas producto clase HC del proceso de craqueo térmico presentan una alta aromaticidad con una baja relación de carbonos alifáticos presentes en las estructuras. En este comportamiento observado al aumentar la temperatura de reacción, las estructuras en esta clase tienden a presentar un corrimiento hacia la línea planar del sistema y una baja distribución hacia el número de carbonos totales. Para el caso de hidrotratamiento de este mismo fondo, la clase HC presenta dos grupos claros

de aglomeraciones, una dirigida hacia la línea planar indicativo de aromáticos con baja cantidad de carbonos alifáticos y una segunda aglomeración a bajos DBE y mayor número de carbonos, en este caso estructuras que contienen carbonos aromáticos como nafténicos y moléculas nafténicos.

En ambos procesos para las temperaturas evaluadas, la clase S se mantuvo relativamente sin cambios estructurales, pero sí composicionales. Se presentan moléculas aromáticas con pocos carbonos saturados a bajos DBE. Este comportamiento puede deberse a que predominan las reacciones de craqueo térmico, por lo tanto la separación de azufres en enlaces C-S presentes en cadenas laterales (reacciones que predominan en el proceso de hidrocraqueo) tienen una baja conversión, mostrando que las reacciones de térmicas de rompimiento de enlaces C-S no son efectivas (Khorasheh et al., 1989).

Los compuestos nitrogenados producto de los procesos de *Upgrading* del fondo VR-T también presentan similitudes para los dos casos y temperaturas evaluadas. En la mayoría son estructuras que contiene un átomo de nitrógeno dentro de un anillo aromático, presentando como diferencia en los productos de hidrocraqueo la presencia de estructuras con un mayor número de carbonos alifáticos en la estructura que las presentes en las estructuras producto en craqueo térmico (Se presentaron como una línea planar para esta clase).

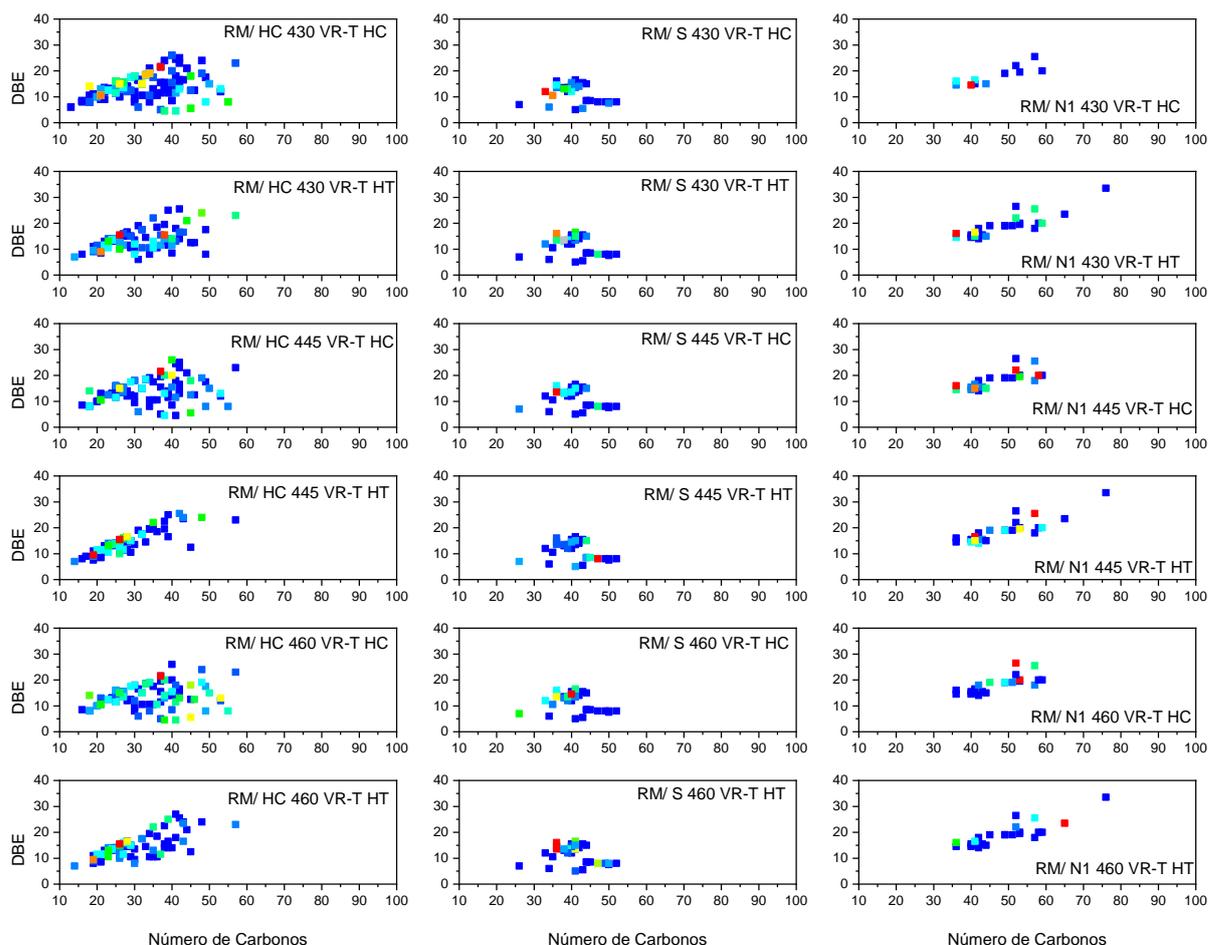


Figura 3-21. Distribución de estructuras obtenidas por reconstrucción Molecular en los procesos de Hidrocrqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas del fondo VR-T.

Las moléculas producto de reacción del fondo de vacío VR-S (Figura 3-22 y Figura 3-21), de la clase HC presentan estructuras con un mayor número de carbonos totales que las presentadas en los sistemas de reacción del fondo VR-T (estructuras hasta con 70 carbonos) y una mayor aglomeración de estructuras a DBE y número de carbonos bajos en todos los casos, en cambio el fondo VR-T presenta una mayor aglomeración de estructuras a DBE y número de carbonos intermedios.

Para ambos procesos hidrotratamiento y craqueo térmico, la clase HC tiende a presentar dos grupos aglomeraciones (comportamiento que también se muestra solo

en los productos de hidro craqueo del fondo VR-T), una dirigida hacia la línea planar indicativo de aromáticos con baja cantidad de carbonos alifáticos y una segunda aglomeración a bajos DBE y mayor número de carbonos, en este caso estructuras que contienen carbonos aromáticos con ciclo-alifáticos y moléculas nafténicas.

El fondo VR-S al igual que el fondo VR-T, en ambos sistemas de reacción para la clase S se mantuvo relativamente sin cambios estructurales, pero si composicionales.

Los compuestos nitrogenados producto de los procesos de reacción del fondo VR-S presentan un mayor grado de aromaticidad. Los productos de reacción tienen mayor número de estructuras con DBE altos los cuales van hasta 40, mientras que para el fondo VR-T la mayoría de las estructuras presentan DBE hasta de 30. Las estructuras producto de esta clase formaron una línea planar con una mayor pendiente que la presentada por los productos de reacción del fondo VR-T.

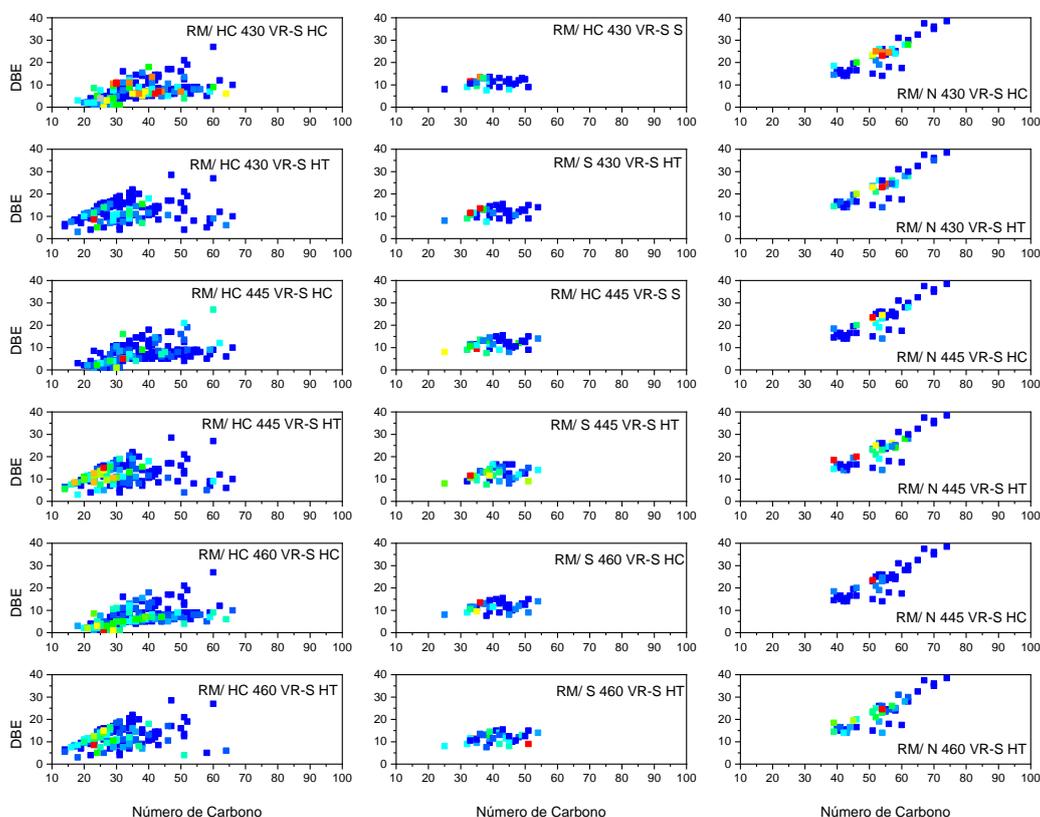


Figura 3-22. Distribución de estructuras obtenidas por reconstrucción Molecular en los procesos de Hidrocraqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas del fondo VR-S.

En la Figura 3-23, Figura 3-24 y Figura 3-25 se muestran el comportamiento de cambio de conversión en los sistemas de hidrotratamiento y craqueo térmico. En el caso de craqueo térmico para todas las clases y reacciones propuestas se presenta un aumento en la conversión al aumentar la temperatura, pero para el fondo VR-T este aumento de conversión para las reacciones DAL y CS se presenta al pasar de 430°C a 445°C y se mantienen casi constantes al pasar a 460°C.

Al evaluar el comportamiento de las muestras en hidrotratamiento para el fondo VR-S, se presentó un aumento de conversión para las reacciones de HDAL, HDC, HDA y PAS al aumentar la temperatura de reacción del sistema. Caso contrario ocurrió con las reacciones de HDC, las cuales presentaron una disminución en su conversión al aumentar la temperatura. El fondo VR-T también presentó un aumento de conversión en las reacciones de HCP, HDAL, HDC y PAS. La reacción de HDAL presentó un mayor aumento en la conversión que el presentado por el fondo VR-S, en este caso particular se observó que a temperaturas superiores a 430°C no se presenta un aporte significativo de las reacciones de HDA al sistema, este comportamiento se debe a que a temperaturas superiores a 430°C y a las estructuras presentes en la muestra, la reacciones que predominan son las térmicas(Khorasheh et al., 1989).

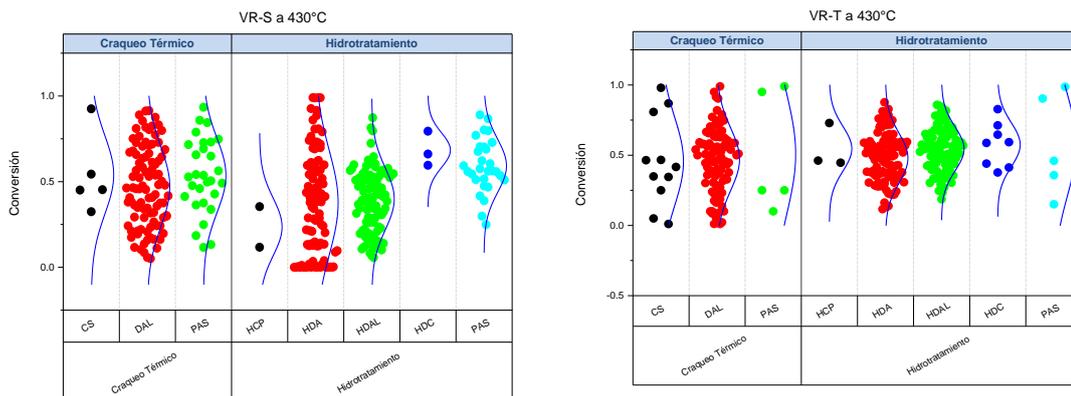


Figura 3-23. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 430°C.

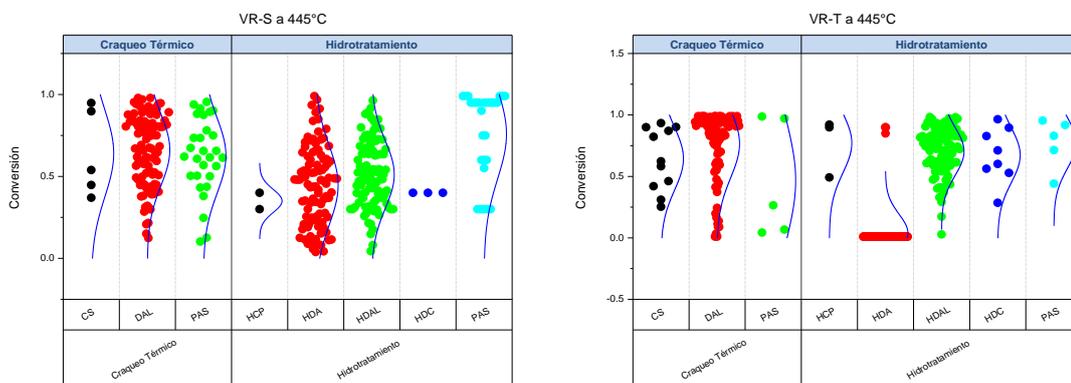


Figura 3-24. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 445°C.

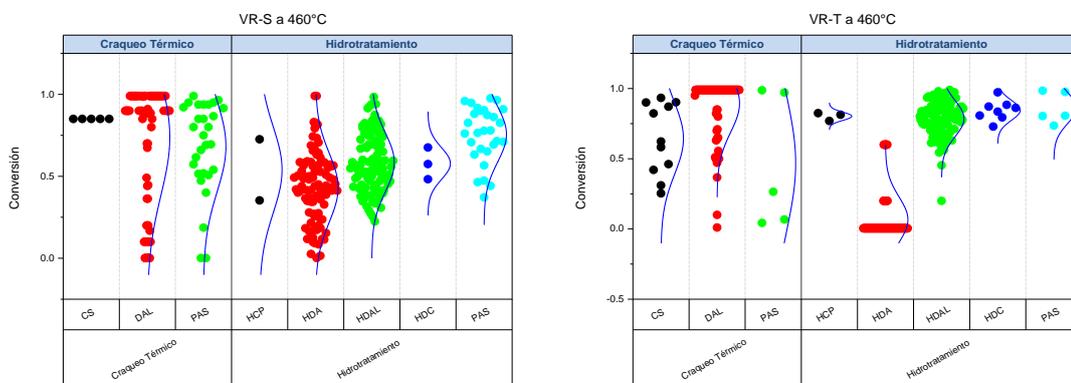


Figura 3-25. Distribución de conversiones en los sistemas de reacción a 460°C.

La conversión de un sistema de *upgrading* puede ser evaluado en función de la conversión de la fracción cuya temperatura de ebullición sea mayor a 525°C (+525°C)(Behrenbruch & Dedigama, 2007). Para los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico evaluados, se obtiene la conversión a partir del modelo propuesto y se comparada con la conversión experimental. Este valor es calculado de acuerdo con la Ecuación (3-4).

$$Conversión_{+525^{\circ}C} = \left(\frac{F_{Entrada} \cdot x_{Entrada+525} - F_{SalidaLíquido} \cdot x_{Salida+525}}{F_{Entrada} \cdot x_{Entrada+525}} \right) \cdot 100$$

(3-4)

Donde:

$F_{Entrada}$ = Flujo de entrada

$F_{SalidaLíquido}$ = Flujo líquido a la salida

$x_{Entrada+525}$ = Fracción 525°C + en el alimento (% peso)

$x_{Salida+525}$ = Fracción 525°C + en el producto líquido a la salida (% peso)

El rendimiento de los productos (x), la fracción 525°C+, es obtenido de los porcentajes en peso del destilado obtenido de las curvas de destilación de los productos. Estos resultados se muestran en la Figura 3-26 y Figura 3-27.

La conversión obtenida para los dos sistemas de *upgrading* evaluados de los dos fondos de vacío estudiados muestra un aumento de conversión a medida que la temperatura del sistema aumenta.

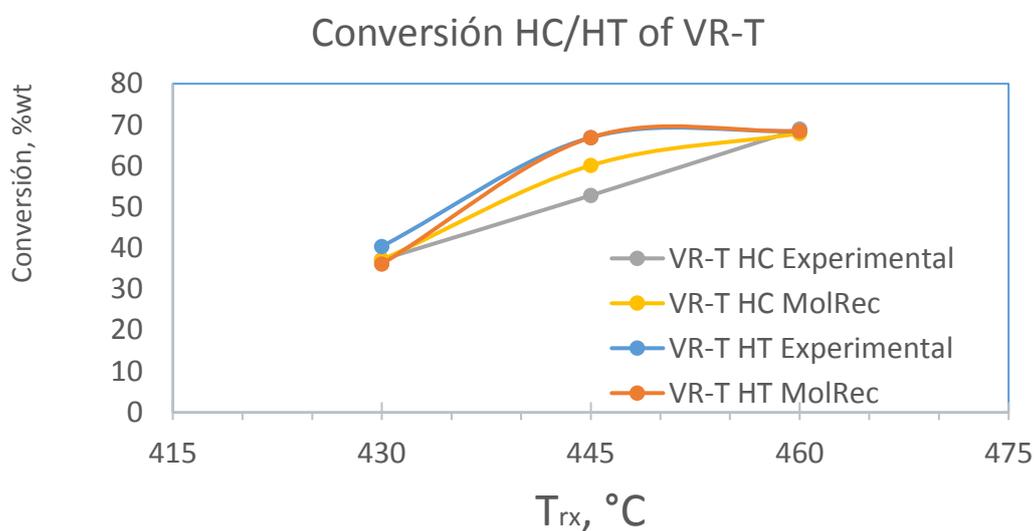


Figura 3-26. Conversión obtenida de la del fondo de vacío VR-T en los procesos de hidrocraqueo y craqueo térmico, a diferentes temperaturas.

Alrededor de un 69% es la máxima conversión del fondo VR-T (ver Figura 3-26) a 460°C para ambos sistemas de reacción evaluados. La conversión mínima es de un 37% a 430°C para el proceso de craqueo térmico y de un 40% para hidrocraqueo (experimental), este punto presenta un error relativo de 0.10 en comparación con el obtenido por el modelo propuesto en este trabajo. El punto que presentó mayor error relativo en el proceso de hidrocraqueo fue a 430°C con un error relativo de 0.13.

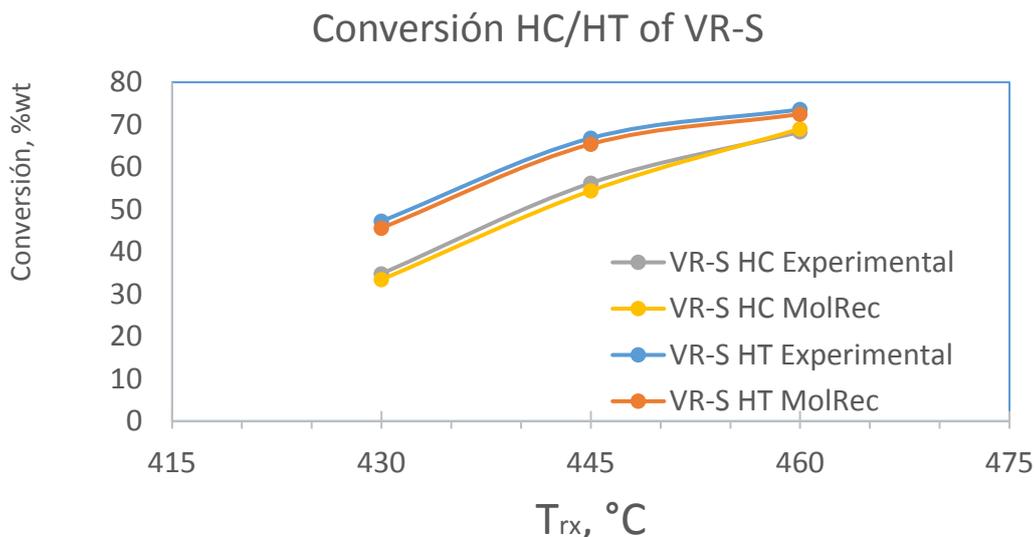


Figura 3-27. Conversión obtenida de la del fondo de vacío VR-S en los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico a diferentes temperaturas.

La conversión obtenida versus la calculada del fondo de vacío VR-S presenta un muy ajuste para los dos procesos evaluados. A diferencia del fondo VR-T que presentó una conversión similar para los dos sistemas estudiados a 460°C, el fondo VR-S a 460°C tiene una conversión máxima en hidrocrqueo del 72% y en craqueo térmico fue de 69% y una mínima de 34% y 46 % respectivamente.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo de conversión a partir de moléculas representativas obtenidas por reconstrucción molecular con analítica convencional y no convencional de fondos de vacío colombianos aplicando los conceptos de reglas de reacción de HDS, HDA, HDAL, HDC, DAL, CS y PAS, en los procesos de hidrocrqueo y craqueo térmico, cuyas predicciones son muy cercanas a los valores experimentales.

Fue desarrollada una metodología de unión de espectros obtenidos con diferentes fuentes de ionización de FT-ICR-MS con el objetivo de obtener información cuantitativa del sistema como peso molecular, análisis elemental y factor de aromaticidad.

Los resultados de los modelos propuestos son coherentes con los resultados obtenidos por FT-ICR-MS y porcentajes de conversión. El fondo de vacío VR-S, presentó diferentes rendimientos de conversión en los sistemas de hidrocraqueo y craqueo térmico, comportamiento que es reflejado en los resultados de FT-ICR-MS, donde se observó que el comportamiento de las distribuciones obtenidas de los productos de *upgrading* es similar en los dos casos (número de carbonos *vs* DBE), pero presentan un corrimiento de la abundancia relativa de las estructuras detectadas hacia mayores DBE con menor número de carbonos, lo que reflejaría la variación del rendimiento de los productos obtenidos, en este caso un mayor rendimiento en craqueo térmico. Los productos de reacción mostraron un cambio hacia una mayor pendiente en la línea planar, lo cual es relacionado con el mayor contenido de residuo carbonoso que presenta los productos de reacción del fondo al aumentar la temperatura de reacción. Con base en el tipo de estructuras generadas por reconstrucción molecular a partir de analítica convencional y no convencional para el fondo VR-S, se establece que esta diferencia de rendimientos se puede deber al craqueo en moléculas aromáticas y de resinas que tienen naftenos asociados (descripción obtenida por reconstrucción molecular usando FT-ICR-MS y analítica no convencional en el capítulo uno de este libro), reacción planteada en la regla de reacción de DAL, en donde se presentan una apertura de esta clase de anillo, esta clase de reacción presentó una mayor conversión a medida que se aumenta la temperatura de reacción.

El fondo VR-T presentó en los productos de reacción de hidrocraqueo y craqueo térmico un comportamiento similar, DBE altos con menor cantidad de carbonos de alifáticos y una menor distribución de carbonos totales en las estructuras detectadas. En este caso el comportamiento de la abundancia relativa es muy similar en los dos procesos para las temperaturas evaluadas, aunque a 445°C es donde se presenta la mayor variación en el comportamiento de abundancia relativa entre los dos procesos. Este comportamiento es coherente con los rendimientos de conversión obtenidos, las cuales tienden a ser las mismas para las temperaturas estudiadas. Con base en el tipo de estructuras generadas por reconstrucción molecular a partir de analítica convencional y no convencional para el fondo VR-T, se establece que debido a una menor distribución de naftenos en las clases aromáticas y de resinas, un mayor grado de condensación en estas mismas clases y estructuras con mayor número de CH₂ alifáticos en aromáticos, resinas y asfaltenos que las presentadas en el fondo VR-S y a las altas temperaturas de reacción, la conversión en los dos sistemas evaluados tiende a ser la misma.

Se recomienda que para fondos con estructuras similares al fondo VR-S sean procesados por hidrotratamiento mientras que para fondos con estructuras similares al fondo VR-T sea procesado por craqueo térmico.

Bibliografía

- Alvarez-Majmutov, A., Chen, J., & Gieleciak, R. (2016). Molecular-Level Modeling and Simulation of Vacuum Gas Oil Hydrocracking. *Energy and Fuels*, *30*(1), 138–148. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02084>
- Ancheyta, J., Sánchez, S., & Rodríguez, M. A. (2005). Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review. *Catalysis Today*, *109*(1–4), 76–92. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.015>
- Ancheyta, J., & Speight, J. G. (2008). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1179/174602208X330293>
- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2010). *Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils* (1st ed). New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Bae, E., Na, J. G., Chung, S. H., Kim, H. S., & Kim, S. (2010). Identification of about 30 000 chemical components in shale oils by electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled with 15 T fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) and a comparison to. *Energy and Fuels*, *24*(4), 2563–2569. <https://doi.org/10.1021/ef100060b>
- Barba Fernández, R. R., Lares Marcano, E. D., & Pérez Pérez, J. L. (2012). *Descripción De Los Procesos De Mejoramiento de los Crudos Pesados y Extrapesados a Nivel de Superficie Aplicados en la Faja Petrolífera del Orinoco*. Universidad del Oriente. Retrieved from <http://ri.biblioteca.udo.edu.ve/bitstream/123456789/3600/1/LEONARDO>

PEREZ_jm00001.pdf

- Becker, P. J., Serrand, N., Celse, B., Guillaume, D., & Dulot, H. (2016). Comparing hydrocracking models: Continuous lumping vs. single events. *Fuel*, *165*, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.091>
- Behrenbruch, P., & Dedigama, T. (2007). Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *57*(1–2), 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.016>
- Bermúdez, A. Y. L. (2017). *Reactividad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por la técnica de extracción supercrítica en los procesos de craqueo térmico e hidrocaqueo catalítico*. Universidad Industrial de Santander.
- Boduszynski, M. M. (1987). Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy and Fuels*, *1*(1), 2–11. <https://doi.org/10.1021/ef00001a001>
- Campbell, D. M. (1998). *Stochastic Modeling of Structure and Reaction in Hydrocarbon Conversion*. Ph.D. Thesis. University of Delaware.
- Canadian Fuels Association. (2013). *The Economics of Petroleum Refining: Understanding the Business of Processing Crude Oil into Fuels and Other Value Added Products*. Canada.
- Canan, Ü., & Arkun, Y. (2012). Steady-State Modeling of An Industrial Hydrocracking Reactor by Discrete Lumping Approach. In *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science* (Vol. II, pp. 978–988). San Francisco.
- Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D., & Ancheyta, J. (2014). Current situation of emerging

technologies for upgrading of heavy oils. *Catalysis Today*, 220–222, 248–273.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016>

Cho, Y., Ahmed, A., Islam, A., & Kim, S. (2015). *Developments in FT-ICR-MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. Mass Spectrometry Reviews* (Vol. 34). <https://doi.org/10.1002/mas>

Cho, Y., Birdwell, J. E., Hur, M., Lee, J., Kim, B., & Kim, S. (2017). Extension of the Analytical Window for Characterizing Aromatic Compounds in Oils Using a Comprehensive Suite of High-Resolution Mass Spectrometry Techniques and Double Bond Equivalence versus Carbon Number Plot. *Energy and Fuels*, 31(8), 7874–7883. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00962>

Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011). Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/ resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(15), 6068–6073. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>

De Oliveira, L. P., Vazquez, A. T., Verstraete, J. J., & Kolb, M. (2013). Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins. *Energy and Fuels*, 27(7), 3622–3641.

<https://doi.org/10.1021/ef300768u>

FLINN, R. A., LARSON, O. A., & BEUTHER, H. (1960). The Mechanism of Catalytic Hydrocracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2), 153–156.

<https://doi.org/10.1021/ie50602a034>

Froment, G. F. (2005). Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes.

Catalysis Reviews, 47(1), 83–124. <https://doi.org/10.1081/CR-200047793>

- Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J. J., Escalier, J. C., & Valentin, P. (1981). Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. 2. Average structure parameters of representative samples. *Fuel*, *60*(3), 226–230. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90184-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90184-8)
- Greensfelder, B. S., Voge, H. H., & Good, G. M. (1949). Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons: Mechanisms of Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry*, *41*(11), 2573–2584. <https://doi.org/10.1021/ie50479a043>
- Kawai, H., & Kumata, F. (1998). Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds. *Catalysis Today*, *43*, 281–289. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00157-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00157-6)
- Khorasheh, F., Rangwala, H. A., Gray, M. R., & Dalla Lana, I. G. (1989). Interactions between Thermal and Catalytic Reactions in Mild Hydrocracking of Gas Oil. *Energy and Fuels*, *3*(6), 716–722. <https://doi.org/10.1021/ef00018a010>
- López Abelairas, M., De Oliveira, L. P., & Verstraete, J. J. (2016). Application of Monte Carlo techniques to LCO gas oil hydrotreating: Molecular reconstruction and kinetic modelling. *Catalysis Today*, *271*, 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.041>
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Accounts of Chemical Research*, *37*(1), 53–59. <https://doi.org/10.1021/ar020177t>
- McKenna, A. M., Blakney, G. T., Xian, F., Glaser, P. B., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2010). Heavy petroleum composition. 2. Progression of the boduszynski model to the limit of distillation by ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry. *Energy and Fuels*, *24*(5), 2939–2946. <https://doi.org/10.1021/ef1001502>

- Meirelles, L. B., Chrisman, E. C. A. N., Andrade, F. B. De, & Oliveira, L. C. M. De. (2017). Comparison of the Distillation Curve Obtained Experimentally with the Curve Extrapolated by a Commercial Simulator, *11*(3), 237–241. Retrieved from <http://waset.org/publications/10006668/comparison-of-the-distillation-curve-obtained-experimentally-with-the-curve-extrapolated-by-a-commercial-simulator>
- Montanari, R. (2011). *RICE Snamprogetti's Highlights EST Technology*. Italy. Retrieved from <https://www.yumpu.com/en/document/view/37445310/rt-031105-montanaripdf-the-rice-global-engineering->
- Morel, F., Kressmann, S., Harle, V., & Kasztelan, S. (1997). *Processes and Catalysts for Hydrocracking of Heavy Oil and Residues*. Instituto Frances del Petróleo.
- Motaghi, M., Saxena, P., & Ravi, R. (2010). Partial upgrading of heavy oil reserves Partial. *Petroleum Technology Quarterly*, *15*(5), 57–66.
- Nakaoka, C. (2012). The 5th Japan-China-Korea Petroleum Technology Congress. In *Development of Petroleomics Technology* (pp. 3–20). Japan.
- Neurock, M. (1992). *A computational Chemical Reaction Engineering Analysis of Complex Heavy Hydrocarbon Reaction Systems*. Ph.D. Thesis. University of Delaware.
- Ochida, I. M., & Hoi, K. C. (2004). An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, *47*(3), 145–163.
- Picón-Hernández, H. J., Centeno-Hurtado, A., & Pantoja-Agreda, E. F. (2008). Morphological classification of coke formed from the castilla and jazmín crude oils. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, *3*(4), 169–183.
- Pujad, P. R., & Jones, D. S. J. (2015). *Handbook of petroleum processing. Handbook of*

Petroleum Processing (2nd ed, Vol. 1). The Netherlands: Springer.

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7>

Purcell, J. M., Rodgers, R. P., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2007). Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(7), 1265–1273. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.03.030>

Ramírez, C. X., Torres, J. E., Pérez-Martínez, D. de J., Kafarov, V., & Guzman, A. (2016). Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. *Computer Aided Process Engineering*, 38, 2271–2276. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0>

Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9 SPEC. ISS.), 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>

Raseev, S. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining. Focus on Catalysts* (Vol. 2004). [https://doi.org/10.1016/S1351-4180\(04\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S1351-4180(04)00326-5)

Riazi, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions* (1st Ed). West Conshohocken: ASTM International.

Rodgers, R. ., & Marshall, A. . (2007). *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 63–93). New York, NY: Springer. <https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6>

Scherzer, J., & Gruia, A. J. (1996). *Hydrocracking Science and Technology*. New York:

Marcel Dekker, Inc.

Stangeland, B. E. (1974). A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields.

Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 13(1),

71–76. <https://doi.org/10.1021/i260049a013>

Trauth, D. M. (1993). *Structure of Complex Mixtures through Characterization,*

Reaction, and Modeling. Ph.D. Thesis. University of Delaware.

Whitson, C. H. (1983). Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. *Society of*

Petroleum Engineers Journal, 23(4), 683–694.

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.2118/12233-PA>

Zhang, Y., Zhang, L., Xu, Z., Zhang, N., Chung, K. H., Zhao, S., ... Shi, Q. (2014).

Molecular characterization of vacuum resid and its fractions by Fourier transform

ion cyclotron resonance mass spectrometry with various ionization techniques.

Energy and Fuels, 28(12), 7448–7456. <https://doi.org/10.1021/ef502162b>

En esta tesis por primera vez se implementó la reconstrucción molecular de fondos de vacío de crudos colombianos incorporando información de (APPI/ESI) FT-ICR-MS y analítica complementaria.

Por primera vez se generaron un conjunto de moléculas representativo de fondos de vacío de crudos colombianos, incorporando información de (APPI/ESI) FT-ICR-MS, métodos de separación y analítica complementaria.

En esta tesis por primera vez se ha generado un modelo de conversión a partir de un conjunto de moléculas representativo basado en los sistemas de craqueo térmico e hidro craqueo de fondos de vacío de crudos colombianos, incorporando información de (APPI/ESI) FT-ICR-MS y analítica complementaria.

Importancia Práctica

Acoplamiento de técnicas recientes (no convencionales) y convencionales de caracterización y una transformación indirecta de estas propiedades en una representación molecular, con el objetivo de lograr obtener un conjunto representativo de moléculas que sean la base para el estudio del comportamiento de este tipo de cargas en modelos de procesos.

Una solución a inconvenientes presentados en el procesamiento de crudos pesados y fondos de vacío colombianos, a partir de las propiedades fisicoquímicas de este tipo de cargas, con el objetivo de comprender y evaluar su comportamiento.

Publicaciones y Participación en Eventos

Publicaciones

Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Díaz, Enrique Mejía-Ospino, Viatcheslav Kafarov, Alexander Guzmán, and Jorge Ancheyta. *Energy & Fuels* 2017 31 (12), 13353-13363. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02507. Clasificación Colciencias: A1

Molecular Representation of Molecular Distillation Cuts of Vacuum Residue by Spectrometry Ultra-High Resolution and Conventional Analytic. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Díaz, Enrique Mejía-Ospino, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán. *Chem. Eng. Trans.* 2017, 57, 1069–1074. DOI: 10.3303/CET1757179. Clasificación Colciencias: A2

Chemical Characterization of Polar Species in Colombian Vacuum Residue and Its Supercritical Fluid Extraction Subfractions Using Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. Juan P. Arenas-Díaz, Diana C. Palacio, Claudia X. Ramirez, Rafael Cabanzo, Alexander Guzmán and Enrique Mejía-Ospino. *Chem. Eng. Trans.* 2017, 57, 1603-1608. DOI: 10.3303/CET1757268. Clasificación Colciencias: A2

Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, David de J. Pérez Martínez, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán. *Computer Aided Chemical Engineering.* 2016, 38, 2271-2276. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50383-0>. Clasificación Colciencias: B

Espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR-MS). Claudia Ximena Ramírez, Diana Catalina Palacio, Juan Pablo Arenas. *Industria Química*, (2015) 36-39. ISSN 2340-2113, País España.

Conferencias y presentaciones

Modelo de conversión del proceso de hidro craqueo de cortes pesados de crudos colombianos usando representación molecular con analítica convencional y FT-ICR-MS. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, David de J. Pérez-Martínez, Viatcheslav Kafarov y Alexander Guzmán. **COIES**. Bucaramanga-Colombia, octubre 17-20 del 2017. **Ponencia Oral**.

Comprehensive characterization of molecular distillate fractions of petroleum vacuum residues by ultra-high-resolution mass spectrometry and conventional analytical techniques. Diana Catalina Palacio Lozano, Juan Pablo Arenas, Ximena Ramirez, Alexander Guzman, Enrique Mejía-Ospino, and Mark P. Barrow, **Annual Meeting of the British Mass Spectrometry Society**, Manchester, United Kingdom, September 5th-7th, 2017. **Poster**.

Molecular representation of molecular distillation cuts of vacuum residue by spectrometry ultra-high resolution and conventional analytic. Ramírez Claudia X., Torres Juan E., Palacio Lozano Diana Catalina, Arenas-Diaz Juan P., Mejia-Ospino Enrique, Kafarov Viatcheslav, Guzmán Alexander. **Ichep13**. Milano-Italy, mayo 28-31 del 2017. **Poster**.

Chemical characterization of polar species in colombian vacuum residue and its supercritical fluid extraction subfractions using electrospray ionization FT-ICR mass

spectrometry. Arenas-Diaz Juan P., Palacio Lozano Diana Catalina, Ramirez Claudia X., Cabanzo Rafael, Guzmán Alexander, Mejia-Ospino Enrique. **Ichep13**. Milano-Italy, mayo 28-31 del 2017. **Ponencia Oral**.

Reaction Model of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions Using Molecular Reconstruction. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, David de J. Pérez-Martínez, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán. **International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering IMCCRE 2016**. IMCCRE 2016, Querétaro, Mexico on June 5-9, 2016. **Ponencia Oral**.

Compositional changes in vacuum residues molecular distillation cuts by ESI and APPI FT-ICR-MS. Diana C. Palacio, Juan Pablo Arenas, Ximena Ramírez, Rafael Cabanzo, Jorge A. Orrego Ruiz, Mark P. Barrow, Enrique Mejía-Ospino. **Petrophase 2016**. Elsinore, Denmark, 19th -23th June 2016. **Poster**.

Analysis of polar and non-polar compounds of vacuum residues by FT-ICR-MS. Diana C. Palacio, Juan Pablo Arenas, Claudia X. Ramírez, Rafael Cabanzo, Jorge A. Orrego Ruiz, Mark P. Barrow, Enrique Mejía-Ospino. **37th BMSS 2016 annual meeting**. Eastbourne, UK, 13th -15th September 2016. **Poster**.

Molecular reconstruction of vacuum residue from molecular distillation cuts and FT-ICR-MS. Claudia X. Ramírez, Juan E. Torres, Diana Catalina Palacio Lozano, Juan P. Arenas-Diaz, Enrique Mejia-Ospino, Viatcheslav Kafarov and Alexander Guzmán. **249th American Chemical Society National Meeting**. Denver, CO, USA, March 22-26, 2015. **Ponencia Oral**.

Compositional model conversion of hydrocracking of vacuum gas oils using molecular reconstruction. Claudia X. Ramírez, Diana Palacio, Juan Arenas, Alexander Guzmán,

Juan Torres Macias, Viatcheslav Kafarov. **249th American Chemical Society National Meeting**. Denver, CO, USA, March 22-26, 2015. **Ponencia Oral**.

Improved molecular characterization of petroleum vacuum residues by FT-ICR-MS analysis of their molecular distillation fractions. Diana Palacio, Juan Pablo Arena, Claudia X. Ramírez, Jorge A. Orrego-Ruiz, Oscar F. Corredor, Rafael Cabanzo, Alexander Guzmán, Enrique Mejía-Ospino. **249th American Chemical Society National Meeting**. Denver, CO, USA, March 22-26, 2015. **Poster**.

Significant parameters in APPI FT-ICR mass spectra of molecular distillate samples of vacuum residues. Diana Palacio, Juan Arenas, Claudia X. Ramírez, Jorge Orrego-Ruiz, Alexander Guzmán, Rafael Cabanzo, Enrique Mejía-Ospino. **249th American Chemical Society National Meeting**. Denver, CO, USA, March 22-26, 2015. **Poster**.

Apéndice A

Número de Moléculas en Reconstrucción Molecular

Fue necesario definir el número de estructuras que se trabajaran en los dos sistemas evaluados (destilación molecular y reacción), el número de moléculas a generar en la reconstrucción molecular debe reunir el siguiente conjunto de características:

- El conjunto de moléculas debe representar la carga.
- El número de estructuras generadas deben poderse usar en simuladores de procesos comerciales.
- El tiempo requerido de uso de CPU en la reconstrucción molecular debe ser eficiente.

Por lo tanto, se hizo necesario analizar cada una de las variables mencionadas anteriormente. Como uno de los objetivos de obtener un conjunto representativo de moléculas de los fondos de vacío, es poder emplear estas en el desarrollo de modelos de simulación composicionales, se hace necesario analizar el número máximo de componentes que se puedan trabajar en los simuladores comerciales. En el caso particular del simulador de procesos PRO/II, este reporta los límites de uso de recursos de acuerdo a cada categoría (SimSci-Esscor, 2011) (Número de corrientes, componentes, unidades entre otros), como se observa en la

Tabla A-1.

Tabla A-1 Límites de parámetros empleados en la simulación de procesos (SimSci-Esscor, 2011).

<i>Categoría</i>	<i>Límite (máximo)</i>
------------------	------------------------

<i>Componentes</i>	300
<i>Corrientes</i>	984
<i>Unidades de Operación</i>	500
<i>Etapas en una Columna</i>	500
<i>Alimentos a una columna</i>	20
<i>Productos de Una columna</i>	10

Si en el proceso de simulación existe un sobrepaso a los límites de alguna categoría, automáticamente la corrida en el simulador es terminada y aparece un mensaje de advertencia sobre la irregularidad presentada.

Otra variable por analizar fue tiempo de cómputo empleado en la reconstrucción molecular, variable que fue analizada en un Computador con procesador Intel I7-2630QM de 4 núcleos, 6 GB de RAM. En la Figura A-1 se muestra el comportamiento de requerimiento de tiempo de cómputo versus el número de estructuras generadas, al igual que muestra el comportamiento del error en el sistema (error relativo entre las propiedades predichas y las experimentales).

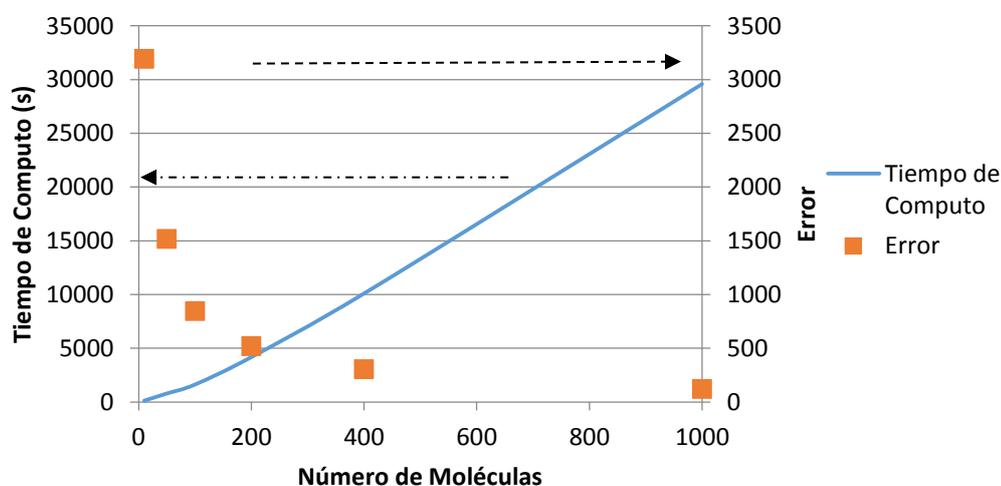


Figura A-1. Requerimiento de tiempo de cómputo y variación de error con el número de moléculas reconstruidas.

En este punto se debe aclarar que una de cada 9 corridas es considerada y tomada como corrida válida, debido al alto error que se presenta. El error también depende de los valores de arranque en cada reconstrucción. Con cada conjunto de moléculas obtenido, se evalúa y se analiza su representación y su coherencia con el sistema.

Como se observa en la Figura A-1 el error entre las propiedades predichas y las calculadas, después de 150 estructuras, tiende a ser bajo, pero el requerimiento de cómputo crece exponencialmente a partir de este punto. Otra variable para tener en cuenta a la hora de seleccionar el número de estructuras es el empleo de estas en la evaluación en sistemas de reacción. El número de estructuras totales en estos sistemas pueden llegar a ser más del doble (Ramírez, Torres, Pérez-Martínez, Kafarov, & Guzman, 2016) y como fue mostrado anteriormente en las restricciones de número máximo de componentes que pueden ser incluidos y trabajados en un simulador comercial este valor no debe superar las 300 moléculas. Por lo anterior se decidió trabajar con conjuntos entre 150 para sistemas con reacción y 200 moléculas en sistemas sin reacción en la representación de cargas con reconstrucción molecular.

17	2	0,84219	644,648	0,003	895,7	11	40	3	0	2	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	2	0,83896	635,873	0,000	811,5	8	40	0	0	2	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	2	0,84784	655,969	0,010	1092,1	18	40	10	0	2	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	2	0,84650	670,048	0,003	893,7	10	40	0	0	4	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	2	0,84954	677,878	0,005	1005,9	14	40	4	0	4	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	2	0,85346	703,278	0,002	1003,9	13	40	1	0	6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	2	0,85868	707,975	0,008	1340,5	25	40	13	0	6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	2	0,86020	734,226	0,009	1198,2	19	40	5	0	8	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	2	0,85913	732,942	0,000	1114,1	16	40	2	0	8	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	2	0,86583	753,759	0,005	1504,8	29	40	13	0	10	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	2	0,87091	809,575	0,001	1332,4	21	40	1	0	14	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	2	0,87413	827,483	0,005	1554,9	28	40	6	0	16	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	2	0,87957	878,283	0,040	1550,8	26	40	0	0	20	26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	2	0,89337	923,077	0,016	1881,4	33	40	5	4	26	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	2	0,90825	1024,575	0,031	2526,6	47	40	10	9	40	37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	3	0,87388	463,202	0,000	412,7	7	8	1	2	0	2	0	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0
33	3	0,87392	474,929	0,002	440,8	8	8	2	2	0	2	0	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0
34	3	0,91859	489,002	0,001	408,7	4	8	0	4	4	4	4	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
35	3	0,94984	691,228	0,001	777,3	12	9	3	6	8	6	3	3	2	0	2	0	0	0	0	0	0
36	3	0,91910	552,676	0,003	518,9	9	8	2	2	0	2	1	5	2	0	2	0	0	0	0	0	0
37	3	0,95764	520,503	0,019	418,7	3	10	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
38	3	0,96478	503,210	0,000	390,6	4	6	0	3	2	3	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
39	3	0,92973	652,814	0,002	711,2	11	12	2	4	4	4	1	5	2	0	2	0	0	0	0	0	0
40	3	0,95844	578,476	0,005	514,9	6	8	1	4	4	4	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
41	3	0,94096	423,387	0,006	324,5	3	8	2	0	0	0	7	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0
42	3	0,94667	541,901	0,016	474,8	6	8	2	3	2	3	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
43	3	0,97543	600,540	0,004	526,9	5	8	0	5	6	5	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
44	3	0,95704	443,787	0,004	322,5	2	8	0	2	0	2	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
45	3	0,94473	474,278	0,006	364,6	3	9	0	2	0	2	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
46	3	0,96949	494,108	0,009	376,6	3	7	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
47	3	0,95683	657,386	0,001	610,0	9	9	1	3	2	3	2	5	3	1	2	0	0	0	0	0	0
48	3	0,94355	631,297	0,001	598,0	9	11	3	2	0	2	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
49	3	0,96512	587,701	0,003	471,8	6	8	0	2	0	2	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
50	3	0,97176	709,133	0,010	718,2	10	9	3	5	6	5	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
51	3	0,94242	631,986	0,000	612,0	9	12	4	2	0	2	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
52	3	0,97883	699,656	0,011	676,1	9	8	2	5	6	5	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
53	3	0,98576	645,276	0,000	565,9	7	7	2	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
54	3	0,94566	625,462	0,000	584,0	9	10	3	2	0	2	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
55	3	0,96534	579,966	0,013	485,8	6	9	3	2	0	2	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
56	3	0,96753	577,701	0,002	471,8	6	8	2	2	0	2	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
57	3	0,97701	699,590	0,000	690,2	9	9	3	5	6	5	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
58	3	0,97113	570,214	0,015	457,8	6	7	2	2	0	2	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
59	3	0,99671	677,497	0,004	592,0	6	8	0	5	6	5	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
60	3	0,99579	678,497	0,010	591,0	8	7	1	3	2	3	4	4	4	2	2	0	0	0	0	0	0
61	3	0,97371	715,590	0,000	689,2	11	8	1	3	2	3	1	7	4	2	2	0	0	0	0	0	0
62	3	1,00998	611,766	0,005	480,8	5	8	2	2	0	2	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
63	3	1,02213	646,076	0,006	506,8	4	9	0	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
64	3	1,00091	667,662	0,015	576,9	7	8	2	3	2	3	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
65	3	1,01546	693,897	0,005	588,9	6	8	0	4	4	4	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
66	3	0,99455	674,186	0,006	605,0	7	10	3	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
67	3	0,99313	633,823	0,000	536,9	6	10	3	2	0	2	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
68	3	1,05179	655,621	0,015	489,8	4	8	0	2	0	2	7	2	5	3	2	0	0	0	0	0	0
69	3	1,01436	789,033	0,012	792,3	9	11	3	5	6	5	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
70	3	0,97201	753,673	0,000	784,3	14	9	3	2	0	2	0	9	5	3	2	0	0	0	0	0	0
71	3	1,03736	700,297	0,025	585,9	6	8	2	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
72	3	1,03850	732,642	0,008	640,0	7	7	2	4	4	4	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
73	3	1,07145	774,608	0,015	649,0	5	9	0	4	4	4	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
74	3	1,00364	807,029	0,000	833,4	13	9	3	3	2	3	3	7	6	4	2	0	0	0	0	0	0
75	3	1,10353	792,356	0,009	659,0	6	7	2	3	2	3	11	1	8	4	2	0	0	0	0	0	0
76	3	1,15940	804,842	0,031	626,9	5	6	2	2	0	2	13	1	10	4	2	0	0	0	0	0	0
77	4	1,04388	716,504	0,003	533,9	6	10	2	2	0	2	2	3	3	1	2	0	1	0	0	0	1
78	4	0,96786	751,036	0,000	673,2	10	11	3	2	0	2	0	6	3	1	2	0	1	0	0	1	0
79	4	1,01469	797,284	0,008	681,1	7	9	1	5	6	5	4	2	3	1	2	0	1	0	0	1	0
80	4	1,03892	851,723	0,002	777,3	9	13	4	4	4	4	4	2	4	2	2	0	1	0	0	0	1

81	4	1,06430	802,364	0,002	639,1	8	8	2	3	2	3	2	4	4	2	2	0	1	0	0	0	1
82	4	1,03986	792,381	0,009	655,1	9	10	3	2	0	2	1	5	4	2	2	0	1	0	0	0	1
83	4	1,04309	847,298	0,006	763,3	8	14	4	4	4	4	5	1	4	2	2	0	1	0	0	0	1
84	4	1,09914	746,449	0,037	514,8	4	10	0	2	0	2	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
85	4	1,03007	842,688	0,003	737,2	11	9	3	3	2	3	0	6	4	2	2	0	0	1	1	0	0
86	4	0,97787	720,414	0,002	676,1	8	13	4	3	2	3	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0
87	4	1,05469	838,442	0,002	721,2	9	9	3	4	4	4	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
88	4	1,03381	737,760	0,001	555,9	6	8	2	2	0	2	4	3	4	2	2	0	1	0	0	1	0
89	4	0,98466	866,415	0,000	902,5	13	13	4	4	4	4	1	6	4	2	2	0	1	0	0	1	0
90	4	1,03596	771,814	0,002	610,0	5	11	2	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
91	4	1,00921	798,042	0,006	708,2	7	14	4	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
92	4	1,07569	879,098	0,000	758,2	9	9	3	4	4	4	4	3	5	3	2	0	1	0	0	0	1
93	4	1,04117	799,470	0,002	649,0	7	10	3	2	0	2	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
94	4	1,05312	873,123	0,002	774,3	11	9	3	3	2	3	1	6	5	3	2	0	1	0	0	0	1
95	4	1,06580	781,690	0,000	578,9	6	7	1	2	0	2	4	4	5	3	2	0	1	0	0	1	0
96	4	1,11647	850,270	0,005	660,1	6	8	2	4	4	4	6	1	5	3	2	0	1	0	0	0	1
97	4	1,01562	885,876	0,001	869,4	11	12	4	4	4	4	4	4	5	3	2	0	1	0	0	1	0
98	4	1,12990	733,929	0,020	466,7	2	7	0	2	0	2	7	1	5	3	2	0	1	0	0	1	0
99	4	1,01984	824,161	0,002	719,2	10	9	3	2	0	2	2	6	5	3	2	0	1	0	0	1	0
100	4	1,02110	834,442	0,002	705,2	9	10	0	2	0	2	0	8	5	3	2	0	1	0	0	1	0
101	4	1,11049	885,642	0,046	714,1	6	9	1	5	6	5	6	1	5	3	2	0	1	0	0	0	1
102	4	1,05157	820,084	0,001	675,1	6	11	3	3	2	3	7	1	5	3	2	0	1	0	0	1	0
103	4	1,16300	738,529	0,043	483,8	4	7	2	0	0	0	6	3	5	3	0	0	1	0	0	0	1
104	4	1,12467	871,884	0,013	685,1	6	10	3	3	2	3	7	1	6	4	2	0	1	0	0	0	1
105	4	1,08436	909,301	0,002	778,2	7	8	2	5	6	5	8	1	6	4	2	0	1	0	0	1	0
106	4	1,07113	894,656	0,002	766,2	8	8	2	4	4	4	6	3	6	4	2	0	1	0	0	1	0
107	4	1,07826	861,642	0,005	698,1	6	10	2	3	2	3	7	2	6	4	2	0	1	0	0	1	0
108	4	1,00593	980,765	0,001	1114,9	17	12	4	5	6	5	0	9	6	4	2	0	1	0	0	1	0
109	4	1,04554	987,275	0,002	1017,7	15	10	3	5	6	5	0	8	6	4	2	0	1	0	0	0	1
110	4	1,10592	979,479	0,001	887,4	10	10	3	4	4	4	6	4	8	4	2	0	1	0	0	0	1
111	4	1,07062	985,739	0,005	954,5	11	9	3	5	6	5	7	4	8	4	2	0	1	0	0	1	0
112	4	1,14607	977,539	0,002	815,3	8	11	2	2	0	2	7	5	10	4	2	0	1	0	0	0	1
113	5	1,18049	1019,457	0,012	837,3	8	3	1	6	8	6	8	2	8	6	2	1	1	0	0	0	1
114	5	1,13094	992,003	0,000	837,3	7	5	1	6	8	6	9	1	7	7	2	1	1	0	0	1	0
115	5	1,22901	1119,032	0,002	921,3	7	4	1	6	8	6	11	1	10	10	2	1	1	0	0	0	1
116	5	1,20158	1137,175	0,002	971,4	7	4	1	6	8	6	13	1	11	11	2	1	1	0	0	1	0
117	5	1,15880	932,179	0,008	735,1	7	3	1	6	8	6	7	1	6	4	2	1	1	0	0	0	1
118	5	1,16194	1036,215	0,010	873,3	7	4	1	6	8	6	11	1	9	7	2	1	1	0	0	1	0
119	5	1,17306	1009,236	0,008	824,3	7	5	1	6	8	6	8	1	7	7	2	1	1	0	0	0	1
120	5	1,27005	1227,897	0,003	1032,5	7	4	1	6	8	6	14	1	13	13	2	1	1	0	0	0	1
121	5	1,27834	1224,940	0,003	1018,4	7	3	1	6	8	6	14	1	13	13	2	1	1	0	0	0	1
122	5	1,23444	1125,516	0,011	907,3	7	3	1	6	8	6	11	1	10	10	2	1	0	1	1	0	0
123	5	1,08052	1164,140	0,000	1257,0	19	3	1	6	8	6	0	13	10	10	2	1	1	0	0	1	0
124	5	1,19354	1097,415	0,004	920,3	7	3	1	6	8	6	12	1	10	10	2	1	1	0	0	1	0
125	5	1,12660	959,739	0,000	799,2	7	4	1	6	8	6	9	1	7	5	2	1	1	0	0	1	0
126	5	1,20542	1039,957	0,017	833,2	7	3	1	6	8	6	9	1	8	8	2	1	1	0	0	0	1
127	5	1,18672	1100,739	0,003	934,4	7	4	1	6	8	6	12	1	10	10	2	1	1	0	0	1	0
128	5	1,21311	1095,089	0,003	911,4	7	5	1	6	8	6	11	1	10	8	2	1	1	0	0	0	1
129	5	1,22174	1078,079	0,014	870,3	7	3	1	6	8	6	10	1	9	9	2	1	1	0	0	0	1
130	5	1,21299	1050,103	0,007	846,3	7	3	1	6	8	6	10	1	9	7	2	1	1	0	0	0	1
131	5	1,23632	1089,379	0,018	869,3	7	2	0	6	8	6	10	2	10	8	2	1	1	0	0	0	1
132	5	1,17803	972,256	0,001	772,2	7	3	1	6	8	6	8	1	7	5	2	1	1	0	0	0	1
133	5	1,22893	1088,015	0,001	883,3	7	3	1	6	8	6	11	1	10	8	2	1	1	0	0	0	1
134	5	1,09237	875,761	0,013	711,1	7	3	1	6	8	6	7	1	5	3	2	1	1	0	0	1	0
135	5	1,23846	1043,339	0,018	804,2	6	2	0	6	8	6	10	1	9	7	2	1	1	0	0	0	1
136	5	1,16962	961,623	0,010	759,2	7	3	1	6	8	6	7	1	6	6	2	1	1	0	0	0	1
137	5	1,20892	1176,097	0,000	1022,5	7	5	1	6	8	6	14	1	12	12	2	1	1	0	0	1	0
138	5	1,12125	1012,984	0,002	892,4	9	4	1	6	8	6	8	3	8	6	2	1	1	0	0	1	0
139	5	1,23578	1128,715	0,005	934,4	7	4	1	6	8	6	12	1	11	9	2	1	1	0	0	0	1
140	5	1,17042	1019,163	0,023	824,3	7	5	1	6	8	6	8	1	7	7	2	1	0	1	1	0	0
141	5	1,16854	1032,579	0,017	859,3	7	3	1	6	8	6	11	1	9	7	2	1	1	0	0	1	0
142	5	1,19119	1092,232	0,012	926,4	9	3	1	6	8	6	8	3	9	9	2	1	1	0	0	0	1
143	5	1,14348	1046,732	0,000	915,4	8	5	1	6	8	6	10	2	9	7	2	1	1	0	0	1	0
144	5	1,14818	1271,041	0,001	1351,1	19	2	0	6	8	6	3	13	14	14	2	1	0	1	0	0	0

15	2	0,92995	834,868	0,005	1452,6	13	40	6	19	20	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	2	0,93269	896,814	0,001	1685,0	18	40	6	20	26	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	2	0,95527	973,501	0,001	2011,6	20	40	8	30	36	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	3	0,87335	500,366	0,000	496,9	9	10	3	2	0	2	0	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0
19	3	0,91183	604,553	0,002	645,1	11	8	2	5	6	5	0	4	0	0	2	0	0	0	0	0	0
20	3	0,97106	554,814	0,020	458,8	4	8	0	4	4	4	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
21	3	0,93542	571,223	0,004	544,9	8	9	3	3	2	3	4	2	2	0	2	0	0	0	0	0	0
22	3	0,93985	626,586	0,001	613,1	10	7	0	4	4	4	0	6	2	0	2	0	0	0	0	0	0
23	3	0,92454	533,766	0,003	490,8	6	12	3	2	0	2	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
24	3	0,95764	520,503	0,046	418,7	3	10	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
25	3	0,95426	528,729	0,018	432,7	3	11	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
26	3	0,95204	686,895	0,004	763,3	10	12	3	6	8	6	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0
27	3	0,92791	595,497	0,001	601,0	9	11	3	3	2	3	3	3	2	0	2	0	0	0	0	0	0
28	3	0,96949	494,108	0,000	376,6	3	7	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
29	3	0,91395	573,276	0,000	575,0	10	10	3	2	0	2	1	5	2	0	2	0	0	0	0	0	0
30	3	0,92471	531,501	0,000	476,8	8	7	2	2	0	2	2	4	2	0	2	0	0	0	0	0	0
31	3	0,94879	464,497	0,014	350,6	2	10	0	2	0	2	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
32	3	0,92292	669,673	0,000	795,4	14	12	4	4	4	4	0	6	2	0	2	0	0	0	0	0	0
33	3	1,08543	218,636	0,000	128,2	0	0	0	0	0	0	8	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
34	3	0,95273	454,342	0,018	336,6	2	9	0	2	0	2	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0
35	3	0,91850	554,340	0,001	532,9	9	9	3	2	0	2	2	4	2	0	2	0	0	0	0	0	0
36	3	0,94444	630,462	0,000	584,0	10	8	2	2	0	2	1	6	3	1	2	0	0	0	0	0	0
37	3	0,93826	727,929	0,000	847,5	15	13	4	3	2	3	0	8	4	0	2	0	0	0	0	0	0
38	3	0,96707	582,701	0,015	471,8	4	12	1	2	0	2	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
39	3	0,97866	642,162	0,019	581,0	7	10	3	3	2	3	7	1	4	0	2	0	0	0	0	0	0
40	3	0,98306	602,421	0,011	497,8	6	7	2	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
41	3	0,95573	703,733	0,000	720,2	11	10	2	4	4	4	2	5	3	1	2	0	0	0	0	0	0
42	3	0,96171	552,095	0,005	445,7	3	14	2	0	0	0	8	1	3	1	0	0	0	0	0	0	0
43	3	0,96534	619,632	0,000	554,9	7	11	3	2	0	2	6	2	4	0	2	0	0	0	0	0	0
44	3	0,96158	718,595	0,003	761,3	10	14	3	4	4	4	5	3	4	0	2	0	0	0	0	0	0
45	3	0,99963	560,829	0,009	428,7	5	6	2	2	0	2	7	1	4	0	2	0	0	0	0	0	0
46	3	0,97086	658,686	0,001	609,0	10	6	2	3	2	3	3	5	4	0	2	0	0	0	0	0	0
47	3	0,97238	653,686	0,001	609,0	8	10	3	3	2	3	6	2	4	0	2	0	0	0	0	0	0
48	3	0,98576	645,276	0,031	565,9	7	7	2	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
49	3	0,96650	634,876	0,011	568,0	6	12	2	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
50	3	0,99465	568,795	0,003	442,7	5	7	2	2	0	2	7	1	4	0	2	0	0	0	0	0	0
51	3	0,98504	650,276	0,008	565,9	6	9	1	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
52	3	0,98933	639,132	0,030	551,9	7	6	2	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
53	3	0,95650	698,733	0,000	720,2	11	10	3	4	4	4	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
54	3	0,97591	704,590	0,016	690,2	10	7	2	5	6	5	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
55	3	0,96017	723,595	0,000	761,3	13	8	2	4	4	4	1	7	4	0	2	0	0	0	0	0	0
56	3	0,96321	727,028	0,001	774,3	9	15	3	5	6	5	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
57	3	0,97932	800,661	0,004	922,6	12	11	3	8	12	8	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
58	3	0,97343	747,673	0,000	785,3	12	10	3	4	4	4	3	5	4	2	2	0	0	0	0	0	0
59	3	0,99020	737,351	0,002	729,2	12	7	2	3	2	3	3	7	6	0	2	0	0	0	0	0	0
60	3	0,95680	728,173	0,000	788,3	13	13	4	2	0	2	2	7	5	1	2	0	0	0	0	0	0
61	3	0,98726	772,509	0,000	825,4	13	9	3	4	4	4	4	6	6	0	2	0	0	0	0	0	0
62	3	0,98544	646,276	0,000	564,9	7	10	3	2	0	2	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
63	3	0,96711	773,648	0,000	869,5	16	9	3	3	2	3	0	10	6	0	2	0	0	0	0	0	0
64	3	0,96883	748,573	0,000	786,3	14	8	2	3	2	3	0	9	5	1	2	0	0	0	0	0	0
65	3	0,96777	706,033	0,000	718,2	10	14	4	2	0	2	5	4	5	1	2	0	0	0	0	0	0
66	3	0,99334	664,397	0,000	592,0	7	11	3	2	0	2	7	2	5	1	2	0	0	0	0	0	0
67	3	1,00527	646,432	0,012	549,9	6	10	3	2	0	2	8	1	5	1	2	0	0	0	0	0	0
68	3	1,00523	661,676	0,003	562,9	6	9	2	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
69	3	1,03807	674,276	0,013	560,9	6	7	2	3	2	3	9	1	6	0	2	0	0	0	0	0	0
70	3	1,00501	700,553	0,012	631,0	8	7	2	4	4	4	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
71	3	0,97439	742,673	0,005	785,3	11	12	4	4	4	4	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0	0
72	3	0,99621	660,297	0,000	593,0	8	10	3	0	0	0	7	5	6	0	0	0	0	0	0	0	0
73	3	1,11751	669,521	0,036	486,7	4	5	1	2	0	2	11	1	8	0	2	0	0	0	0	0	0
74	3	1,01537	743,233	0,003	711,2	8	12	4	3	2	3	9	1	6	2	2	0	0	0	0	0	0
75	3	1,04543	756,114	0,003	695,1	7	11	3	3	2	3	11	1	8	0	2	0	0	0	0	0	0
76	3	0,96467	795,704	0,000	936,6	15	15	5	3	2	3	2	7	5	3	2	0	0	0	0	0	0
77	3	1,10389	656,166	0,074	473,7	4	5	1	2	0	2	10	1	7	1	2	0	0	0	0	0	0
78	3	1,01280	690,586	0,000	602,0	7	10	3	2	0	2	7	2	5	3	2	0	0	0	0	0	0

79	3	1,01205	803,229	0,005	834,4	12	9	3	4	4	4	6	5	7	1	2	0	0	0	0	0	0
80	3	1,04991	720,453	0,012	627,0	6	11	3	2	0	2	11	1	8	0	2	0	0	0	0	0	0
81	3	1,06609	816,073	0,002	773,2	9	9	3	3	2	3	11	3	10	0	2	0	0	0	0	0	0
82	3	1,09128	798,933	0,002	703,1	7	8	2	3	2	3	12	2	10	0	2	0	0	0	0	0	0
83	3	1,04335	728,353	0,011	625,0	6	11	3	2	0	2	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
84	3	1,07102	811,828	0,004	759,2	8	10	3	3	2	3	12	2	10	0	2	0	0	0	0	0	0
85	3	1,05331	819,033	0,002	786,2	8	14	4	2	0	2	11	2	9	3	2	0	0	0	0	0	0
86	3	1,02916	877,711	0,001	951,5	12	13	4	4	4	4	8	4	8	4	2	0	0	0	0	0	0
87	4	1,01971	772,970	0,000	654,1	7	9	3	4	4	4	6	1	4	0	2	0	1	0	0	1	0
88	4	0,97604	776,242	0,000	713,2	11	9	3	3	2	3	0	6	3	1	2	0	1	0	0	1	0
89	4	0,99101	750,981	0,000	643,1	8	10	3	3	2	3	3	3	3	1	2	0	1	0	0	1	0
90	4	1,00889	830,056	0,000	777,3	9	9	3	6	8	6	5	1	3	1	2	0	1	0	0	1	0
91	4	1,00586	686,504	0,000	518,9	5	10	3	2	0	2	5	1	3	1	2	0	1	0	0	1	0
92	4	1,09657	663,931	0,081	435,7	4	7	2	2	0	2	4	1	3	1	2	0	1	0	0	0	1
93	4	1,00588	850,739	0,000	818,4	12	10	3	3	2	3	2	7	6	0	2	0	1	0	0	1	0
94	4	1,03307	875,536	0,000	828,4	9	11	3	5	6	5	7	2	6	0	2	0	1	0	0	1	0
95	4	1,12751	791,904	0,053	580,9	5	8	2	3	2	3	7	1	6	0	2	0	1	0	0	0	1
96	4	1,01607	846,601	0,000	789,3	10	10	3	4	4	4	4	4	5	1	2	0	1	0	0	1	0
97	4	1,06088	769,890	0,009	599,0	7	10	3	2	0	2	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
98	4	1,00224	807,379	0,000	736,2	9	12	4	3	2	3	4	3	4	2	2	0	1	0	0	1	0
99	4	1,01267	793,218	0,000	694,2	7	13	4	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
100	4	1,04667	825,242	0,004	723,2	9	13	4	2	0	2	4	4	6	0	2	0	1	0	0	0	1
101	4	1,05569	775,724	0,026	613,0	6	13	3	2	0	2	4	2	4	2	2	0	1	0	0	0	1
102	4	1,04458	852,779	0,000	749,2	11	7	2	4	4	4	0	6	4	2	2	0	1	0	0	0	1
103	4	1,09262	701,594	0,008	485,8	3	9	3	0	0	0	10	1	6	0	0	0	1	0	0	1	0
104	4	1,05120	776,414	0,016	627,0	7	12	4	2	0	2	4	2	4	2	2	0	1	0	0	0	1
105	4	1,02656	833,598	0,000	747,2	9	9	3	4	4	4	5	3	5	1	2	0	1	0	0	1	0
106	4	1,07624	869,479	0,000	746,2	9	7	2	5	6	5	4	3	5	1	2	0	1	0	0	0	1
107	4	1,05428	904,457	0,000	857,4	11	10	3	5	6	5	4	4	6	0	2	0	1	0	0	0	1
108	4	1,06121	810,436	0,002	681,1	7	14	4	2	0	2	6	2	6	0	2	0	1	0	0	0	1
109	4	1,02417	746,890	0,008	676,1	8	13	4	3	2	3	6	1	5	1	2	0	0	0	0	0	1
110	4	1,05503	798,681	0,000	654,1	8	11	3	2	0	2	3	4	5	1	2	0	1	0	0	0	1
111	4	1,03326	751,133	0,021	655,1	7	15	4	2	0	2	6	1	5	1	2	0	0	1	0	0	0
112	4	1,02941	834,079	0,000	733,2	9	8	2	4	4	4	4	4	5	1	2	0	1	0	0	1	0
113	4	1,02691	869,461	0,000	819,4	11	12	3	4	4	4	1	5	4	2	2	0	1	0	0	0	1
114	4	1,06259	777,524	0,000	592,9	5	10	3	2	0	2	7	1	5	3	2	0	1	0	0	1	0
115	4	1,09194	914,239	0,013	825,3	8	13	4	4	4	4	9	1	8	0	2	0	1	0	0	0	1
116	4	1,07479	858,079	0,000	728,2	6	12	3	3	2	3	10	1	8	0	2	0	1	0	0	1	0
117	4	1,08687	955,176	0,000	879,4	9	12	1	5	6	5	6	4	8	0	2	0	1	0	0	0	1
118	4	1,07637	777,644	0,001	636,0	8	9	3	2	0	2	5	3	6	2	2	0	0	1	0	0	0
119	4	1,04250	794,470	0,001	649,0	6	12	4	2	0	2	7	1	5	3	2	0	1	0	0	1	0
120	4	1,05117	832,042	0,000	703,1	8	10	3	2	0	2	6	4	7	1	2	0	1	0	0	1	0
121	4	1,11003	736,004	0,001	509,8	3	9	3	0	0	0	10	1	6	2	0	0	1	0	0	1	0
122	4	1,05032	854,579	0,000	729,2	8	8	2	4	4	4	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
123	4	1,15224	836,214	0,031	618,0	5	8	2	3	2	3	8	1	7	1	2	0	1	0	0	0	1
124	4	1,05480	839,442	0,000	720,2	8	14	4	2	0	2	4	3	5	3	2	0	1	0	0	0	1
125	4	1,05284	902,436	0,000	843,4	13	10	3	2	0	2	1	9	8	0	2	0	1	0	0	0	1
126	4	1,09761	820,481	0,013	649,0	6	12	4	2	0	2	7	1	6	2	2	0	1	0	0	0	1
127	4	1,04192	829,842	0,000	703,1	8	9	3	3	2	3	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
128	4	1,05006	844,161	0,002	734,2	9	13	4	2	0	2	3	4	5	3	2	0	1	0	0	0	1
129	4	1,11391	828,614	0,013	620,0	5	10	1	3	2	3	5	2	5	3	2	0	1	0	0	0	1
130	4	1,04765	909,776	0,000	866,4	10	11	3	4	4	4	7	4	8	0	2	0	1	0	0	1	0
131	4	1,10465	842,070	0,006	662,1	8	8	2	2	0	2	4	5	7	1	2	0	1	0	0	0	1
132	4	1,04439	853,779	0,000	748,2	11	10	3	2	0	2	0	7	5	3	2	0	1	0	0	0	1
133	4	1,07263	895,261	0,001	794,3	7	13	4	3	2	3	10	1	8	2	2	0	1	0	0	1	0
134	4	1,13256	834,064	0,003	614,9	2	14	1	0	0	0	12	2	9	1	0	0	1	0	0	1	0
135	4	1,10296	958,703	0,000	863,4	12	7	2	3	2	3	4	8	10	0	2	0	1	0	0	0	1
136	4	1,08162	977,889	0,002	931,5	10	11	3	6	8	6	6	2	6	4	2	0	1	0	0	0	1
137	4	1,09414	975,732	0,001	945,5	9	16	5	4	4	4	11	1	10	0	2	0	1	0	0	0	1
138	4	1,12680	884,018	0,003	699,1	8	8	2	2	0	2	5	5	8	2	2	0	1	0	0	0	1
139	4	1,11162	911,856	0,002	781,2	7	13	4	3	2	3	9	1	8	2	2	0	1	0	0	0	1
140	4	1,07284	875,029	0,000	817,3	11	8	2	4	4	4	5	5	8	2	2	0	0	0	0	0	1
141	4	1,07375	928,657	0,000	833,3	8	14	3	2	0	2	8	4	9	3	2	0	1	0	0	1	0
142	4	1,11581	959,603	0,002	842,3	7	10	3	4	4	4	12	1	10	2	2	0	1	0	0	1	0

143	5	1,20860	873,720	0,038	668,0	1	3	1	12	8	0	9	1	6	6	2	1	0	0	1	0	0
144	5	1,18324	902,561	0,006	706,1	2	4	1	12	8	0	7	2	6	4	2	1	1	0	0	1	0
145	5	1,11548	1219,23	0,000	1286,1	13	4	1	18	16	6	4	7	7	3	4	2	1	1	0	0	1
146	5	1,12681	1212,14	0,002	1244,0	12	3	1	18	16	6	5	6	7	3	4	2	1	1	0	0	1
147	5	1,08216	1162,74	0,000	1248,1	13	3	1	18	16	6	4	7	6	2	4	2	1	1	0	1	0
148	5	1,11585	1228,32	0,000	1280,1	12	2	0	18	16	6	6	7	8	4	4	2	1	1	0	1	0
149	5	1,04408	1443,52	0,000	1962,2	22	7	1	24	24	12	8	11	10	2	6	3	2	0	0	3	0

Apéndice D

CARACTERIZACIÓN RESIDUO VR-S

Convenciones	
BP	Punto de Ebullición
Comp	Composición
PM	Peso Molecular
CH3	CH3 en parafina
CH2	CH2 en parafina
CH	CH en parafina
CH2cyc	CH2 en Naftenos
CHcyc	CH en Naftenos
CHcycSus	CH sustituida en
ACH	CH Aromático
AC-	C Aromático sustituido a
ACcon	C Aromático cata-
ACcon, con	C Aromático peri-
ACsust_cyc	C Aromático sustituido a
Sheets	Número de Islas en
Mercaptano	_-SH
Tiofeno	C4H4S
Amina	_-NH2
piridina	C5H5N
pirrol	C4H5N

Númeral	Tipo	Densidad	TempEb	Composición	PM	CH3	CH2	CH	CH2cyc	CHcyc	CHcycSus	ACH	AC-	ACcon	ACcon, ACsust_cyc	Sheets	Mercaptano	Tiofeno	Amina	piridina	pirrol
0	1	0,84921	621,962	0,002	1180,3	18	50	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	0,84921	621,962	0,002	1180,3	18	50	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	0,84903	624,990	0,015	709,3	12	21	0	0	6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	2	0,85718	662,073	0,003	805,5	15	20	1	0	8	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	2	0,86335	696,248	0,009	887,6	17	20	1	0	10	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	3	0,95638	580,140	0,002	528,9	7	7	2	4	4	4	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0
6	3	0,94485	469,278	0,017	364,6	6	3	1	2	0	2	3	3	2	0	2	0	0	0	0	0
7	3	0,97476	600,540	0,007	526,9	7	4	0	5	6	5	4	2	2	0	2	0	0	0	0	0
8	3	0,94192	554,166	0,001	488,8	9	3	1	3	2	3	1	5	2	0	2	0	0	0	0	0
9	3	0,95532	585,140	0,010	528,9	7	7	1	4	4	4	4	2	2	0	2	0	0	0	0	0
10	3	0,95994	576,621	0,001	500,8	7	5	0	4	4	4	3	3	2	0	2	0	0	0	0	0
11	3	0,96492	619,476	0,016	569,0	9	3	0	5	6	5	2	4	2	0	2	0	0	0	0	0
12	3	0,96421	564,566	0,004	486,8	7	4	1	4	4	4	4	2	2	0	2	0	0	0	0	0
13	3	0,94030	482,810	0,005	392,7	5	7	2	2	0	2	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0

APÉNDICE D

14	3	0,98933	639,132	0,005	551,9	7	6	2	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
15	3	1,01701	500,542	0,032	331,5	4	2	0	2	0	2	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
16	3	0,98422	605,366	0,007	483,8	7	4	0	3	2	3	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
17	3	0,99318	590,614	0,001	455,7	6	4	0	3	2	3	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
18	3	1,00909	566,703	0,011	413,7	5	3	0	3	2	3	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
19	3	0,99651	529,908	0,011	373,6	5	3	0	2	0	2	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
20	3	0,97002	673,753	0,000	636,1	9	8	2	4	4	4	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
21	3	0,96850	683,753	0,001	636,1	8	10	0	4	4	4	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0	0
22	3	0,98962	593,101	0,002	469,8	7	3	1	3	2	3	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
23	3	0,97776	559,529	0,006	429,7	6	5	1	2	0	2	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
24	3	0,98152	607,421	0,000	497,8	7	5	1	3	2	3	4	3	3	1	2	0	0	0	0	0	0
25	3	0,97015	623,732	0,002	553,9	7	9	3	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
26	3	0,96832	674,042	0,005	650,1	9	9	3	4	4	4	5	2	3	1	2	0	0	0	0	0	0
27	3	1,01559	558,202	0,018	399,6	4	4	0	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
28	3	1,01059	561,703	0,014	413,7	5	3	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0	0
29	3	0,97963	612,421	0,001	497,8	9	1	0	3	2	3	1	6	3	1	2	0	0	0	0	0	0
30	3	1,04153	658,140	0,002	518,8	6	3	1	4	4	4	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
31	3	1,04044	619,901	0,011	464,7	5	4	1	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
32	3	0,99682	673,497	0,004	591,0	8	7	2	3	2	3	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0	0
33	3	1,02672	639,221	0,013	492,8	6	4	0	3	2	3	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0	0
34	3	0,99571	683,497	0,002	591,0	5	13	0	3	2	3	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
35	3	1,03060	591,329	0,016	424,7	4	6	0	2	0	2	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
36	3	1,01719	647,740	0,005	520,8	7	4	1	3	2	3	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0	0
37	3	1,03286	632,166	0,018	478,8	5	5	0	3	2	3	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
38	3	1,01708	607,014	0,010	452,7	7	2	0	2	0	2	3	5	4	2	2	0	0	0	0	0	0
39	3	1,03859	624,901	0,007	464,7	6	2	0	3	2	3	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0	0
40	3	1,02529	677,076	0,004	560,9	7	4	1	4	4	4	6	2	4	2	2	0	0	0	0	0	0
41	3	0,99867	630,676	0,019	508,8	7	6	1	2	0	2	4	4	4	2	2	0	0	0	0	0	0
42	3	1,01561	652,740	0,013	520,8	8	2	0	3	2	3	3	5	4	2	2	0	0	0	0	0	0
43	3	1,03216	705,986	0,002	600,0	7	7	2	3	2	3	7	2	5	3	2	0	0	0	0	0	0
44	3	1,00697	770,895	0,002	752,2	11	7	2	4	4	4	4	5	5	3	2	0	0	0	0	0	0
45	3	1,07132	672,876	0,006	501,8	5	4	0	3	2	3	7	2	5	3	2	0	0	0	0	0	0
46	3	1,06568	674,540	0,015	515,8	5	5	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
47	3	1,03365	670,623	0,003	531,8	8	3	1	2	0	2	4	5	5	3	2	0	0	0	0	0	0
48	3	1,03625	705,297	0,001	585,9	6	8	1	3	2	3	7	2	5	3	2	0	0	0	0	0	0
49	3	1,01042	766,470	0,003	738,2	10	8	2	4	4	4	5	4	5	3	2	0	0	0	0	0	0
50	3	1,03513	710,297	0,011	585,9	6	8	0	3	2	3	6	3	5	3	2	0	0	0	0	0	0
51	3	1,02725	711,536	0,001	614,0	8	6	2	3	2	3	6	3	5	3	2	0	0	0	0	0	0
52	3	1,13719	660,614	0,000	442,6	4	2	0	2	0	2	8	2	6	4	2	0	0	0	0	0	0
53	3	1,10221	714,132	0,011	538,8	5	4	1	3	2	3	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
54	3	1,07079	774,608	0,005	649,0	7	5	0	4	4	4	7	3	6	4	2	0	0	0	0	0	0
55	3	1,05242	754,208	0,002	651,0	7	8	2	3	2	3	8	2	6	4	2	0	0	0	0	0	0
56	3	1,04597	798,751	0,001	719,1	8	8	0	4	4	4	6	4	6	4	2	0	0	0	0	0	0
57	3	1,08966	812,114	0,000	687,1	4	13	0	3	2	3	11	1	8	4	2	0	0	0	0	0	0
58	3	1,07283	825,970	0,001	729,1	6	12	0	3	2	3	9	3	8	4	2	0	0	0	0	0	0
59	3	1,15398	931,729	0,000	813,2	6	8	0	4	4	4	14	2	12	4	2	0	0	0	0	0	0
60	4	0,98788	756,270	0,006	657,1	8	11	3	3	2	3	3	3	3	1	2	0	1	0	0	1	0
61	4	1,04304	643,931	0,012	420,7	5	3	1	2	0	2	3	3	3	1	2	0	1	0	0	1	0
62	4	1,03069	777,364	0,011	624,0	7	8	2	3	2	3	4	3	4	2	2	0	1	0	0	1	0
63	4	1,04725	796,414	0,015	627,0	6	14	0	2	0	2	1	5	4	2	2	0	1	0	0	0	1
64	4	1,11930	758,704	0,015	526,8	6	4	1	3	2	3	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
65	4	1,09487	778,160	0,019	568,9	7	5	1	3	2	3	2	4	4	2	2	0	1	0	0	0	1
66	4	1,03422	837,969	0,013	723,2	10	10	3	3	2	3	1	5	4	2	2	0	0	1	1	0	0
67	4	1,04689	696,984	0,015	505,8	7	1	0	3	2	3	3	5	4	2	2	0	0	0	1	0	0
68	4	1,06797	833,636	0,006	679,1	7	10	1	4	4	4	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
69	4	1,03780	790,605	0,013	708,2	9	10	3	4	4	4	4	2	4	2	2	0	0	1	0	0	0
70	4	1,06397	802,364	0,000	639,1	9	6	2	3	2	3	1	5	4	2	2	0	1	0	0	0	1
71	4	1,00943	808,218	0,000	694,2	9	9	1	3	2	3	1	6	4	2	2	0	1	0	0	1	0
72	4	1,09047	817,214	0,011	623,0	6	8	0	4	4	4	3	3	4	2	2	0	1	0	0	0	1
73	4	1,06049	786,524	0,005	593,9	5	7	0	4	4	4	5	2	4	2	2	0	1	0	0	1	0
74	4	1,00340	845,301	0,000	790,3	12	7	2	4	4	4	0	7	4	2	2	0	1	0	0	1	0

APÉNDICE D

75	4	1,05839	838,618	0,002	707,2	9	8	2	4	4	4	2	4	4	2	2	0	1	0	0	0	1
76	4	1,01180	761,964	0,002	626,0	8	9	3	2	0	2	3	4	4	2	2	0	1	0	0	1	0
77	4	1,06194	746,851	0,012	539,9	6	4	1	3	2	3	4	3	4	2	2	0	1	0	0	1	0
78	4	1,12892	751,849	0,028	512,8	5	5	1	3	2	3	4	2	4	2	2	0	1	0	0	0	1
79	4	1,03746	889,939	0,007	830,4	12	11	3	3	2	3	0	7	5	3	2	0	1	0	0	0	1
80	4	1,13661	816,104	0,016	577,9	5	7	0	3	2	3	4	3	5	3	2	0	1	0	0	0	1
81	4	1,09977	814,014	0,001	602,9	6	3	1	4	4	4	6	2	5	3	2	0	1	0	0	1	0
82	4	1,03863	862,856	0,001	771,3	9	9	3	4	4	4	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
83	4	1,15189	813,577	0,028	549,9	4	7	0	3	2	3	5	2	5	3	2	0	0	1	1	0	0
84	4	1,07404	835,436	0,003	659,0	8	3	1	4	4	4	4	4	5	3	2	0	1	0	0	1	0
85	4	1,03489	898,657	0,008	839,4	11	7	2	5	6	5	3	5	5	3	2	0	1	0	0	1	0
86	4	1,05369	830,036	0,002	661,1	5	12	0	3	2	3	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
87	4	1,09478	875,418	0,000	702,1	7	9	0	4	4	4	3	4	5	3	2	0	1	0	0	0	1
88	4	1,01294	833,298	0,001	747,2	10	11	3	2	0	2	2	6	5	3	2	0	1	0	0	1	0
89	4	1,08618	824,981	0,002	631,0	7	3	1	4	4	4	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
90	4	1,11856	799,560	0,010	565,9	5	9	0	2	0	2	3	4	5	3	2	0	1	0	0	0	1
91	4	1,09136	785,777	0,023	607,0	7	7	0	3	2	3	3	4	5	3	2	0	0	1	0	0	0
92	4	1,08012	830,270	0,000	645,0	7	4	1	4	4	4	5	3	5	3	2	0	1	0	0	1	0
93	4	1,11462	855,270	0,003	660,1	8	4	1	4	4	4	3	4	5	3	2	0	1	0	0	0	1
94	4	1,08166	802,924	0,002	590,9	6	5	0	3	2	3	4	4	5	3	2	0	1	0	0	1	0
95	4	1,07347	894,098	0,002	758,2	7	13	0	4	4	4	3	4	5	3	2	0	1	0	0	0	1
96	4	1,07535	808,614	0,014	605,0	6	6	0	3	2	3	4	4	5	3	2	0	1	0	0	1	0
97	4	1,00726	795,228	0,005	739,2	12	4	1	4	4	4	1	7	5	3	2	0	0	0	0	1	0
98	4	1,09018	886,761	0,001	710,1	7	6	0	4	4	4	5	4	6	4	2	0	1	0	0	1	0
99	4	1,10792	841,381	0,003	628,0	6	5	1	3	2	3	6	3	6	4	2	0	1	0	0	1	0
100	4	1,14046	818,890	0,008	571,9	4	5	1	3	2	3	8	1	6	4	2	0	1	0	0	1	0
101	4	1,14633	834,324	0,006	602,9	6	7	2	2	0	2	5	3	6	4	2	0	1	0	0	0	1
102	4	1,09998	815,014	0,003	601,9	5	8	2	2	0	2	7	2	6	4	2	0	1	0	0	1	0
103	4	1,08929	851,884	0,002	670,0	7	6	2	3	2	3	6	3	6	4	2	0	1	0	0	1	0
104	4	1,13783	866,670	0,002	657,0	7	6	2	3	2	3	5	3	6	4	2	0	1	0	0	0	1
105	4	1,06114	880,498	0,001	740,2	10	5	1	3	2	3	2	7	6	4	2	0	1	0	0	1	0
106	4	1,05199	916,136	0,000	822,3	12	4	1	4	4	4	1	8	6	4	2	0	1	0	0	1	0
107	4	1,14087	894,918	0,005	678,0	6	5	1	3	2	3	8	3	8	4	2	0	1	0	0	1	0
108	4	1,11404	942,001	0,000	774,2	6	9	0	4	4	4	8	3	8	4	2	0	1	0	0	1	0
109	4	1,09623	986,684	0,001	915,5	11	10	3	4	4	4	5	5	8	4	2	0	1	0	0	0	1
110	4	1,07869	979,032	0,000	926,5	10	9	3	5	6	5	8	3	8	4	2	0	1	0	0	1	0
111	5	1,17803	972,256	0,022	772,2	7	3	1	6	8	6	8	1	7	5	2	1	1	0	0	0	1
112	5	1,16097	1022,576	0,000	846,3	7	3	1	6	8	6	10	1	8	8	2	1	1	0	0	1	0
113	5	1,18572	949,919	0,024	755,1	7	2	0	6	8	6	8	1	7	7	2	1	0	1	0	0	0
114	5	1,23711	1115,589	0,001	907,3	7	3	1	6	8	6	11	1	10	10	2	1	1	0	0	0	1
115	5	1,17011	1019,163	0,000	824,3	8	3	1	6	8	6	7	2	7	7	2	1	0	1	1	0	0
116	5	1,16576	1013,157	0,008	838,3	8	4	1	6	8	6	7	2	7	7	2	1	1	0	0	0	1
117	5	1,22174	1078,079	0,001	870,3	7	3	1	6	8	6	10	1	9	9	2	1	1	0	0	0	1
118	5	1,17768	1015,165	0,004	810,2	7	4	1	6	8	6	8	1	7	7	2	1	0	1	1	0	0
119	5	1,18528	1011,088	0,016	796,2	7	3	1	6	8	6	8	1	7	7	2	1	0	1	1	0	0
120	5	1,12132	952,287	0,014	842,2	8	4	1	6	8	6	10	1	8	8	2	1	0	0	0	1	0
121	5	1,14360	937,198	0,023	730,1	6	2	0	6	8	6	8	1	6	6	2	1	1	0	0	1	0
122	5	1,19354	1097,415	0,000	920,3	7	3	1	6	8	6	12	1	10	10	2	1	1	0	0	1	0
123	5	1,17306	1009,236	0,003	824,3	7	5	1	6	8	6	8	1	7	7	2	1	1	0	0	0	1
124	5	1,17020	1152,207	0,000	1041,5	9	5	1	6	8	6	11	3	11	11	2	1	1	0	0	1	0
125	5	1,26295	1109,879	0,000	865,2	6	2	0	6	8	6	11	1	10	10	2	1	1	0	0	0	1
126	5	1,06424	938,403	0,000	847,4	10	5	1	6	8	6	4	4	5	5	2	1	1	0	0	1	0
127	5	1,30135	1181,015	0,001	925,3	6	1	0	6	8	6	13	1	12	12	2	1	1	0	0	0	1
128	5	1,08238	922,561	0,008	791,2	9	3	1	6	8	6	5	3	5	5	2	1	1	0	0	1	0
129	5	1,22212	988,998	0,037	740,1	6	1	0	6	8	6	8	1	7	7	2	1	1	0	0	0	1
130	5	1,09864	909,823	0,008	749,2	7	4	1	6	8	6	7	1	5	5	2	1	1	0	0	1	0
131	5	1,20681	1050,603	0,001	827,2	6	1	0	6	8	6	11	1	9	9	2	1	1	0	0	1	0
132	5	1,13066	992,003	0,001	837,3	8	3	1	6	8	6	8	2	7	7	2	1	1	0	0	1	0
133	5	1,24072	1248,798	0,000	1082,5	8	2	0	6	8	6	14	3	14	14	2	1	1	0	0	1	0
134	5	1,15361	1015,776	0,000	866,3	8	6	2	6	8	6	8	1	7	7	2	1	1	0	0	0	1
135	5	1,12441	945,201	0,003	772,2	7	3	1	6	8	6	8	1	6	6	2	1	1	0	0	1	0

APÉNDICE D

136	5	1,21106	1135,665	0,000	949,4	8	4	1	6	8	6	10	2	10	10	2	1	0	1	1	0	0
137	5	1,11837	949,361	0,002	786,2	7	4	1	6	8	6	8	1	6	6	2	1	1	0	0	1	0
138	5	1,20248	963,979	0,048	730,1	6	2	0	6	8	6	8	1	7	5	2	1	1	0	0	0	1
139	5	1,19465	1140,281	0,001	985,4	8	3	1	6	8	6	12	2	11	11	2	1	1	0	0	1	0
140	5	1,20892	1176,097	0,001	1022,5	7	5	1	6	8	6	14	1	12	12	2	1	1	0	0	1	0
141	5	1,17991	1104,006	0,000	948,4	8	3	1	6	8	6	11	2	10	10	2	1	1	0	0	1	0
142	5	1,14323	984,236	0,008	809,2	7	3	1	6	8	6	9	1	7	7	2	1	1	0	0	1	0
143	5	1,16320	977,001	0,001	767,1	6	2	0	6	8	6	9	1	7	7	2	1	1	0	0	1	0
144	5	1,18213	906,736	0,011	666,0	6	1	0	6	8	6	6	1	5	5	2	1	1	0	0	0	1
145	5	1,23087	1268,219	0,000	1191,7	11	4	1	6	8	6	13	4	15	15	2	1	0	1	0	0	0
146	5	1,17077	972,756	0,005	753,1	6	1	0	6	8	6	9	1	7	7	2	1	1	0	0	1	0
147	5	1,20158	1137,175	0,001	971,4	7	4	1	6	8	6	13	1	11	11	2	1	1	0	0	1	0
148	5	1,21512	1092,084	0,000	878,3	6	2	0	6	8	6	12	1	10	10	2	1	1	0	0	1	0
149	5	1,14890	980,093	0,007	826,2	7	3	1	6	8	6	11	1	8	8	2	1	0	0	1	0	0

APÉNDICE D

7	2	0,84261	529,301	0,017	484,9	12	5	0	0	6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	2	0,85559	604,536	0,014	637,2	15	8	1	0	8	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	2	0,85638	610,242	0,002	665,2	16	8	2	0	8	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	2	0,86337	650,333	0,000	733,3	17	9	1	0	10	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	2	0,87003	669,870	0,011	759,4	19	5	1	0	12	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	3	0,95723	520,503	0,015	418,7	4	8	0	3	2	3	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0
13	3	1,01198	485,297	0,028	346,5	4	0	0	4	4	4	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0
14	3	0,93222	582,532	0,002	559,0	9	8	2	3	2	3	2	4	2	0	2	0	0	0	0	0
15	3	1,01594	340,707	0,010	210,3	2	0	0	2	0	2	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0
16	3	1,01347	419,819	0,037	278,4	3	0	0	3	2	3	6	0	2	0	2	0	0	0	0	0
17	3	0,94667	541,901	0,002	474,8	6	8	2	3	2	3	5	1	2	0	2	0	0	0	0	0
18	3	0,94791	539,414	0,003	460,8	7	5	1	3	2	3	3	3	2	0	2	0	0	0	0	0
19	3	0,94527	678,790	0,000	694,2	12	9	3	3	2	3	1	6	3	1	2	0	0	0	0	0
20	3	0,98619	600,366	0,021	483,8	5	8	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
21	3	0,98858	644,132	0,009	551,9	6	8	1	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
22	3	0,94795	721,628	0,000	776,3	13	10	2	4	4	4	0	7	3	1	2	0	0	0	0	0
23	3	0,95564	662,386	0,000	610,0	10	7	0	3	2	3	0	7	3	1	2	0	0	0	0	0
24	3	0,98789	684,153	0,004	634,1	8	7	2	5	6	5	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
25	3	0,98401	546,303	0,003	415,7	5	6	2	2	0	2	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
26	3	0,94967	717,295	0,000	762,3	13	9	2	4	4	4	0	7	3	1	2	0	0	0	0	0
27	3	0,99234	637,823	0,011	537,9	6	7	1	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
28	3	0,99975	577,895	0,010	441,7	5	5	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
29	3	0,98224	607,421	0,004	497,8	5	9	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
30	3	0,93838	697,470	0,000	750,3	13	11	3	3	2	3	0	7	3	1	2	0	0	0	0	0
31	3	0,99040	593,101	0,007	469,8	5	7	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
32	3	0,94967	673,642	0,001	652,1	11	8	1	3	2	3	0	7	3	1	2	0	0	0	0	0
33	3	0,98504	650,276	0,001	565,9	6	9	1	4	4	4	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
34	3	0,97762	662,097	0,002	594,0	9	5	1	4	4	4	3	4	3	1	2	0	0	0	0	0
35	3	1,01842	624,676	0,015	509,8	4	7	1	6	4	2	6	1	3	1	2	0	0	0	0	0
36	3	1,01793	647,740	0,003	520,8	5	8	1	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
37	3	0,97287	720,590	0,000	689,2	11	8	0	3	2	3	0	8	4	2	2	0	0	0	0	0
38	3	1,03505	669,623	0,005	532,8	5	6	0	4	4	4	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
39	3	1,01398	649,223	0,008	534,9	6	7	2	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
40	3	1,06054	658,140	0,012	518,8	4	5	1	6	4	2	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
41	3	0,98123	740,151	0,000	729,2	13	4	1	4	4	4	0	8	4	2	2	0	0	0	0	0
42	3	1,02979	675,932	0,015	546,9	5	7	0	4	4	4	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
43	3	0,99273	754,495	0,001	755,3	10	9	2	5	6	5	5	3	4	2	2	0	0	0	0	0
44	3	1,00447	666,676	0,006	562,9	5	11	1	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
45	3	1,00877	731,390	0,001	685,1	8	8	2	5	6	5	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
46	3	1,02095	683,062	0,006	574,9	6	7	1	4	4	4	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0
47	3	0,97438	788,075	0,001	853,4	14	8	1	5	6	5	0	8	4	2	2	0	0	0	0	0

APÉNDICE D

48	3	0,99004	725,990	0,000	687,1	11	5	1	4	4	4	2	6	4	2	2	0	0	0	0	0	0
49	3	0,97652	749,095	0,000	757,3	12	8	1	4	4	4	1	7	4	2	2	0	0	0	0	0	0
50	3	1,03907	578,103	0,017	410,6	4	5	1	2	0	2	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
51	3	0,98979	758,828	0,003	769,3	11	8	2	5	6	5	4	4	4	2	2	0	0	0	0	0	0
52	3	1,03422	627,166	0,019	478,8	5	5	1	3	2	3	7	1	4	2	2	0	0	0	0	0	0
53	3	1,06427	709,862	0,011	569,9	6	4	1	4	4	4	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
54	3	1,05911	681,023	0,000	529,8	5	6	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
55	3	1,05295	687,332	0,002	543,8	5	7	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
56	3	1,05835	715,697	0,008	583,9	6	5	1	4	4	4	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
57	3	1,01459	727,408	0,004	656,1	9	7	2	3	2	3	5	4	5	3	2	0	0	0	0	0	0
58	3	0,98552	769,073	0,000	782,3	14	6	2	3	2	3	0	9	5	3	2	0	0	0	0	0	0
59	3	1,02789	711,536	0,000	614,0	6	10	2	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
60	3	1,02291	716,953	0,000	628,0	8	7	2	3	2	3	6	3	5	3	2	0	0	0	0	0	0
61	3	1,07175	672,876	0,007	501,8	4	6	0	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
62	3	1,06568	674,540	0,035	515,8	5	5	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
63	3	1,04778	758,256	0,000	666,1	7	6	1	5	6	5	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
64	3	1,04708	763,256	0,003	666,1	6	8	0	5	6	5	8	1	5	3	2	0	0	0	0	0	0
65	3	0,99595	794,633	0,002	793,3	13	9	1	2	0	2	0	10	6	4	2	0	0	0	0	0	0
66	3	1,03985	743,353	0,001	625,0	7	9	0	2	0	2	5	5	6	4	2	0	0	0	0	0	0
67	3	1,07220	769,608	0,001	649,0	6	7	1	4	4	4	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
68	3	1,06815	743,336	0,001	608,9	5	9	1	3	2	3	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
69	3	1,09452	720,276	0,003	552,8	5	5	1	3	2	3	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
70	3	1,08273	702,423	0,000	526,8	3	10	0	2	0	2	9	1	6	4	2	0	0	0	0	0	0
71	3	1,09514	854,773	0,015	767,2	7	7	1	5	6	5	11	1	8	4	2	0	0	0	0	0	0
72	3	1,13950	775,886	0,025	588,9	4	6	0	3	2	3	11	1	8	4	2	0	0	0	0	0	0
73	3	1,14153	844,933	0,000	695,0	5	8	1	3	2	3	13	1	10	4	2	0	0	0	0	0	0
74	3	1,18451	825,408	0,023	638,9	4	5	1	4	2	2	13	1	10	4	2	0	0	0	0	0	0
75	4	1,00209	743,490	0,002	587,0	8	6	0	3	2	3	0	6	3	1	2	0	1	0	0	1	0
76	4	0,97616	642,423	0,000	512,8	5	10	1	3	2	3	5	1	3	1	2	0	0	0	0	1	0
77	4	0,94438	708,614	0,003	681,2	10	12	1	3	2	3	0	6	3	1	2	0	0	0	0	1	0
78	4	1,00695	658,130	0,018	496,8	4	9	1	3	2	3	6	1	3	1	2	0	0	0	1	0	0
79	4	0,96009	755,433	0,005	775,3	13	7	2	5	6	5	0	6	3	1	2	0	0	0	0	1	0
80	4	1,01146	676,676	0,012	535,8	6	7	2	3	2	3	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0
81	4	0,99865	694,186	0,002	577,9	7	8	2	3	2	3	5	2	4	2	2	0	0	0	0	1	0
82	4	0,96630	788,829	0,001	814,4	12	12	1	4	4	4	0	7	4	2	2	0	0	0	0	1	0
83	4	1,00780	934,839	0,000	966,6	13	9	0	7	10	7	0	7	4	2	2	0	1	0	0	1	0
84	4	1,00705	682,662	0,001	549,9	6	8	2	3	2	3	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0
85	4	0,97044	780,911	0,002	786,3	12	10	1	4	4	4	0	7	4	2	2	0	0	0	0	1	0
86	4	1,01135	638,821	0,009	467,7	4	9	1	2	0	2	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0
87	4	1,06272	746,851	0,028	539,9	4	8	1	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
88	4	1,02028	669,223	0,000	507,8	5	7	1	3	2	3	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0

APÉNDICE D

89	4	1,01482	837,779	0,002	734,2	10	7	0	4	4	4	0	7	4	2	2	0	1	0	0	1	0
90	4	1,03671	766,814	0,010	610,0	6	9	3	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
91	4	1,04086	766,124	0,017	596,0	5	10	2	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
92	4	0,97263	776,833	0,001	772,3	12	9	1	4	4	4	0	7	4	2	2	0	0	0	0	1	0
93	4	1,01423	715,136	0,002	589,9	6	8	1	4	4	4	6	1	4	2	2	0	0	0	0	1	0
94	4	1,08577	794,231	0,036	582,9	4	12	1	3	2	3	5	1	4	2	2	0	0	1	1	0	0
95	4	1,00004	854,461	0,006	804,3	11	10	1	4	4	4	0	7	4	2	2	0	1	0	0	1	0
96	4	0,97196	740,133	0,000	690,1	11	8	1	3	2	3	0	7	4	2	2	0	0	0	0	1	0
97	4	1,02393	814,461	0,025	750,3	11	9	1	4	4	4	0	6	4	2	2	0	0	1	0	0	0
98	4	1,04446	770,290	0,023	581,9	3	13	0	3	2	3	6	1	4	2	2	0	1	0	0	1	0
99	4	0,99672	781,070	0,000	713,2	11	7	0	3	2	3	0	8	5	3	2	0	0	0	0	1	0
100	4	1,07008	814,164	0,013	619,0	4	11	0	3	2	3	6	2	5	3	2	0	1	0	0	1	0
101	4	1,00555	823,379	0,001	735,2	11	10	2	0	0	0	0	10	5	3	0	0	1	0	0	1	0
102	4	1,01395	716,136	0,002	588,9	6	11	2	2	0	2	6	2	5	3	2	0	0	0	0	1	0
103	4	1,00535	726,842	0,000	617,0	8	9	2	2	0	2	4	4	5	3	2	0	0	0	0	1	0
104	4	1,07466	708,384	0,015	502,8	3	9	1	2	0	2	8	1	5	3	2	0	0	0	1	0	0
105	4	1,10760	769,253	0,060	578,9	5	9	1	3	2	3	6	1	5	3	2	0	0	1	0	0	0
106	4	1,04334	725,297	0,000	558,9	5	8	0	3	2	3	6	2	5	3	2	0	0	0	0	1	0
107	4	1,13349	826,031	0,044	577,9	4	9	0	3	2	3	5	2	5	3	2	0	0	1	1	0	0
108	4	1,02922	801,551	0,002	714,2	10	10	0	3	2	3	0	7	5	3	2	0	0	0	0	0	1
109	4	1,10778	766,640	0,018	568,9	2	8	0	6	4	2	8	1	5	3	2	0	0	0	1	0	0
110	4	1,07231	745,096	0,001	556,8	4	8	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	1	0	0
111	4	1,11244	778,651	0,031	534,8	3	7	0	3	2	3	7	1	5	3	2	0	1	0	0	1	0
112	4	0,99775	812,711	0,000	781,3	11	9	0	4	4	4	1	7	5	3	2	0	0	0	0	1	0
113	4	1,05543	820,036	0,007	661,1	6	10	2	3	2	3	6	2	5	3	2	0	1	0	0	1	0
114	4	1,03589	720,297	0,000	558,9	6	7	1	2	2	4	7	1	5	3	2	0	0	0	0	1	0
115	4	1,02497	805,628	0,000	737,2	7	11	1	5	6	5	7	1	5	3	2	0	0	0	0	1	0
116	4	1,07907	738,787	0,000	542,8	4	7	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	1	0	0
117	4	1,03183	762,790	0,000	655,0	7	8	2	4	4	4	7	1	5	3	2	0	0	0	0	1	0
118	4	0,99148	784,828	0,000	741,2	12	7	1	3	2	3	0	8	5	3	2	0	0	0	0	1	0
119	4	1,05437	763,060	0,004	598,9	4	11	1	3	2	3	8	1	5	3	2	0	0	0	1	0	0
120	4	1,02427	826,273	0,000	748,2	9	10	1	2	4	6	7	2	6	4	2	0	0	0	0	1	0
121	4	1,03404	856,675	0,003	816,3	9	10	1	5	6	5	6	3	6	4	2	0	0	0	0	1	0
122	4	1,07779	758,336	0,001	581,9	5	7	1	3	2	3	8	1	6	4	2	0	0	0	0	1	0
123	4	1,06336	804,414	0,000	664,0	6	8	0	4	4	4	7	2	6	4	2	0	0	0	0	1	0
124	4	1,03093	838,509	0,000	790,3	10	8	1	5	4	3	3	6	6	4	2	0	0	0	0	1	0
125	4	0,99729	813,711	0,000	780,3	12	10	1	2	0	2	0	9	6	4	2	0	0	0	0	1	0
126	4	1,05930	804,133	0,002	678,0	6	9	1	4	4	4	8	1	6	4	2	0	0	0	0	1	0
127	4	1,07152	763,753	0,000	595,9	5	8	1	3	2	3	8	1	6	4	2	0	0	0	0	1	0
128	4	1,09851	784,608	0,001	621,9	4	7	1	6	4	2	8	1	6	4	2	0	0	0	0	1	0
129	4	1,05048	808,270	0,001	706,1	7	9	2	4	4	4	8	1	6	4	2	0	0	0	0	1	0

APÉNDICE D

130	4	1,08278	832,420	0,001	676,0	5	9	1	4	4	4	9	1	6	4	2	0	0	0	1	0	0
131	4	1,08658	879,309	0,014	801,3	9	7	2	6	8	6	7	1	6	4	2	0	0	0	0	0	1
132	4	1,08036	861,914	0,001	730,1	6	8	1	5	6	5	9	1	6	4	2	0	0	0	1	0	0
133	4	1,00507	906,947	0,000	968,6	16	10	1	2	2	4	0	11	8	4	2	0	0	0	0	1	0
134	4	1,10320	945,239	0,001	802,2	8	7	1	4	4	4	7	4	8	4	2	0	1	0	0	1	0
135	4	1,01415	946,237	0,000	1076,8	18	7	2	5	6	5	0	11	8	4	2	0	0	0	0	1	0
136	4	1,00541	933,062	0,000	1064,7	17	11	2	4	4	4	0	11	8	4	2	0	0	0	0	1	0
137	4	1,09630	850,795	0,010	714,1	6	8	1	4	4	4	10	1	8	4	2	0	0	0	0	1	0
138	4	1,10480	791,742	0,000	605,9	4	10	1	2	0	2	10	1	8	4	2	0	0	0	0	1	0
139	4	1,10053	967,715	0,001	874,3	9	8	0	4	4	4	8	6	10	4	2	0	0	0	1	0	0
140	4	1,14928	977,336	0,002	810,2	6	8	2	4	4	4	12	1	10	4	2	0	1	0	0	1	0
141	4	1,27349	1004,798	0,004	737,1	4	7	1	3	2	3	13	1	12	4	2	0	1	0	0	0	1
142	5	1,25536	1361,838	0,000	1260,8	8	12	4	2	0	2	20	3	20	18	2	1	1	0	0	1	0
143	5	1,13029	1069,937	0,000	1051,6	10	12	4	3	2	3	13	3	13	11	2	1	0	0	0	1	0
144	5	1,19010	1251,156	0,000	1194,7	9	13	4	3	2	3	16	3	16	14	2	1	1	0	0	1	0
145	5	1,02108	636,757	0,058	436,7	4	8	2	0	0	0	5	3	3	1	0	1	1	0	0	1	0
146	5	1,19788	1544,611	0,000	1837,6	14	20	6	5	6	5	26	3	26	24	2	1	0	0	0	1	0
147	5	1,24087	1319,658	0,000	1279,8	9	12	4	2	0	2	21	3	21	19	2	1	0	0	0	1	0
148	5	1,06401	929,611	0,000	917,4	10	13	4	3	2	3	9	3	9	7	2	1	0	0	0	1	0
149	5	1,17335	1266,255	0,000	1332,9	11	14	4	4	4	4	18	3	18	16	2	1	0	0	0	1	0