

**TRATAMIENTO TÉRMICO DE FONDOS DE VACÍO Y SUS FRACCIONES
SARA, USANDO ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y ESPECTROSCOPIA
DE INFRAROJO (FTIR-ATR)**

IVÁN DAVID SUÁREZ RUIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**TRATAMIENTO TÉRMICO DE FONDOS DE VACÍO Y SUS FRACCIONES
SARA, USANDO ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y ESPECTROSCOPIA DE
INFRAROJO (FTIR-ATR)**

IVÁN DAVID SUÁREZ RUIZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico

Director

ADAN YOVANI LEON BERMUDEZ

MSc. Ingeniería Química

Co-Director

DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO

Ph.D. Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

El esfuerzo, empeño y dedicación puestos en este proyecto de investigación lo dedico.

A MIS PADRES María Ruiz Díaz Y Saúl Suárez Castillo

Por su amor, apoyo incondicional, perseverancia y lucha en todo momento, por sus consejos, valores, principios y motivación constante los cuales me han permitido alcanzar y superar varias metas y ser la persona Y profesional que hoy soy. A los dos quienes han sido literalmente el reactor en mi proceso.

A MIS HERMANOS. Fernanda, Paola, Ronald, Edward.

Quienes con su compañía apoyo y afecto me han dado fortaleza para seguir adelante en los momentos de dificultad, por las enseñanzas transmitidas las alegrías y tristezas compartidas que ha hecho de nuestra familia la más bonita y unida.

A mis demás familiares de los cuales he recibido buenos consejos.

A TODAS Y CADA UNA DE LAS PERSONAS

Que de alguna u otra manera, aportaron con consejos, sugerencias y compañía a la realización de una meta más en mi vida, que me ha permitido crecer intelectualmente como persona y como ser humano.

Iván David Suárez Ruiz

AGRADECIMIENTOS

Por todas las bendiciones recibidas agradezco y dedico este triunfo a Dios, quien es mi fortaleza y en quien todo lo puedo.

Mis más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto de investigación a:

M.sc Adán Yovani León Bermúdez. *Por darme la oportunidad de trabajar con él, por cada una de sus enseñanzas y orientación, por la confianza y apoyo incondicional.*

Dr. Dionisio Laverde Cataño. *Por darme la oportunidad de trabajar con él y co-dirigirme de forma eficiente.*

Dr. Darío Yesid Peña. *Por permitirme hacer parte del grupo de investigación en corrosión lugar donde se llevó a cabo la investigación.*

Al Grupo de Investigación de Corrosión, *Por la atención y la colaboración durante el desarrollo.*

A los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará *por la colaboración en el desarrollo en las diferentes pruebas de caracterización realizadas en esta investigación.*

A la escuela de ingeniería química de la Universidad Industrial de Santander. *Por el conocimiento transmitido durante estos años permitiéndome convertir en un excelente profesional.*

Iván David Suárez Ruiz

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	20
1.1 DESCRIPCION GLOBAL DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
1.2 ANALISIS SARA – ANALISIS SAR.....	22
1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.....	22
1.4 METODO DIFERENCIAL: METODO DE FRIEDMAN.....	22
1.5 REACTIVIDAD: CRAQUEO TERMICO.....	23
1.6 ANALISIS ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR).....	23
2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	24
2.1 CARACTERIZACION DE LOS FONDOS DE VACÍO.....	24
2.1.1 Análisis SARA.....	24
2.1.2 Análisis termogravimétrico TGA.....	25
2.1.2.1 Aporte de las fracciones SARA en zonas de descomposición técnica.....	25
2.1.2.2 Método diferencial de Friedman, estimación de parámetros cinéticos.....	26
2.1.3 Reactividad de los fondos de vacío y sus maltenos (craqueo térmico).....	29
2.1.4 Espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR.....	32
2.1.4.1 Estimación de los parámetros moleculares.....	33
3 CONCLUSIONES.....	38
4 RECOMENDACIONES.....	39
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS.....	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición SARA.....	24
Tabla 2. Propiedades de los fondos de vacío.....	24
Tabla 3. Distribución porcentual de las fracciones SARA en la descomposición térmica de fondos de vacío por TGA.....	26
Tabla 4. Parámetros cinéticos de fondos de vacío por el método de Friedman.....	29
Tabla 5. Coeficientes de las correlaciones y sus parámetros estadísticos..	35

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	20
Figura 2.	Termograma del fondo de vacío C y sus fracciones SARA, ($\beta= 5^{\circ}\text{C}/\text{Min}$).....	25
Figura 3.	Derivada del Fondo de Vacío C y sus fracciones SARA $\beta= 5^{\circ}\text{C}/\text{Min}$	25
Figura 4.	Fracción volátil (α) del fondo de vacío D a diferentes velocidades de calentamiento.....	27
Figura 5.	Derivada del peso del fondo de vacío D a diferentes velocidades de calentamiento	27
Figura 6.	Método diferencial de Friedman para el fondo de vacío D en el intervalo de 200-500 [$^{\circ}\text{C}$].....	28
Figura 7.	Energía de activación en función de la Conversión para los fondos de vacío B, C y D.....	28
Figura 8.	Porcentaje en peso de los productos obtenidos por craqueo térmico del fondo de vacío D.....	30
Figura 9.	Formación de coque para el fondo de vacío D y sus fracción de maltenos y asfaltenos.....	31
Figura10.	Formación de destilados para el fondo de vacío D y su fracción de maltenos y asfaltenos.....	31
Figura11.	Formación de gases para el fondo de vacío D, y su fracción de Maltenos y asfaltenos.....	31
Figura12.	Espectro FTIR-ATR normalizado para los fondos de vacío.....	32
Figura13.	Parámetros moleculares promedio para los fondos de vacío.....	34
Figura14.	Curvas de calibración para la formación de productos de craqueo.....	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A	
Termogravimetría.....	48
Caracterización de los fondos de vacío.....	49
Método diferencial de Friedman.....	55
ANEXO B	
Espectroscopia infrarroja FTIR-ATR.....	58
Aspectos generales.....	58
Asignación de bandas.....	59
ANEXO C	
Reactividad.....	60
Aspectos generales.....	60
Formación de productos para los fondos de vacío y sus fracciones de maltenos y asfaltenos.....	61

RESUMEN

TTITULO: TRATAMIENTO TERMICO DE FONDOS DE VACIO Y SUS FRACCIONES SARA, USANDO ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y ESPECTROSCOPIA INFRAROJA (FTIR-ATR).*

AUTOR: IVÁN DAVID SUÁREZ RUIZ**

PALABRAS CLAVE: Fondos de vacío, Maltenos, Análisis SARA, Termogravimetría, Craqueo Térmico, Parámetros Moleculares, Espectroscopia FTIR-ATR.

DESCRIPCION: En el presente estudio se evaluó la reactividad térmica en un reactor batch para 6 fondos de vacío obtenidos a partir de mezclas de crudos usando las técnicas de termogravimetría y espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), con el propósito de estudiar el efecto de la composición y la estructura química. Inicialmente, a los fondos de vacío y sus fracciones SARA se les realizó el estudio de reactividad térmica por termogravimetría. Los ensayos por termogravimetría se realizaron en el intervalo de temperatura de 25 a 650 °C con velocidades de calentamiento de 5-10-15 °C/min en una termobalanza TA Instruments TGA/2050 en atmosfera inerte controlada con nitrógeno con flujo de 50 ml/min. La tendencia de las curvas de conversión fraccional (α) de las muestras evaluadas mostraron dos zonas de reactividad correspondientes a las etapas de destilación y craqueo térmico, las cuales presentaron energías de activación en los rangos de 117.25 a 292.37 [KJ mol⁻¹] y 391.90 a 739,86 [KJ mol⁻¹], respectivamente. Adicionalmente, se realizaron pruebas de reactividad en un reactor batch para los fondos de vacío y su fracción maltenos en el intervalo de temperatura de 430 a 500 °C en atmosfera con nitrógeno a 120 psi durante 20 minutos, para evaluar el aporte de cada una de las fracciones en la formación de productos. Entre tanto, el estudio de la estructura química en la reactividad de fondos de vacío se determinó a partir de parámetros moleculares promedio por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR. Posteriormente, se desarrollaron las correlaciones predictivas de los productos obtenidos en el reactor batch con desviaciones inferiores a 2.47 %, en función de los parámetros moleculares promedio y temperatura de operación. Los resultados indican que el comportamiento de los fondos de vacío durante el craqueo térmico depende de la naturaleza y su contenido composicional SARA.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Adán Yovani León Bermúdez, MSc. Co-director: Dionisio Laverde, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: THERMAL TREATMENT OF VACUUM RESIDUES AND ITS SARA FRACTIONS USING THERMOGRAVIMETRY AND INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR-ATR).

AUTHOR: IVÁN DAVID SUÁREZ RUIZ

KEYWORDS: Vacuum Residues, SARA Analysis, Maltenes, Thermogravimetry, Thermal Cracking, Molecular Parameters, Spectroscopy FTIR-ATR.

DESCRIPTION: In the present study was evaluated the reactivity of thermal in a batch reactor for six (6) vacuum residues obtained from mixtures crudes using of techniques thermogravimetry and infrared spectroscopy (FTIR-ATR), in order to study and evaluate the effect of composition and chemical structure. The tests of thermogravimetry were performed increasing the temperature from 25 ° C to 650 ° C with heating rates of 5-10-15 ° C / min on a TA Instruments TGA thermobalance / 2050, in an inert atmosphere controlled with nitrogen flow of 50 ml / min. The kinetic parameters were determined using the differential method from models proposed in literature that best were adjusted to the data considering the coefficients of determination and mean square error. The trend of curves fractional conversion (α) of the samples tested showed two reactivity zones corresponding to the stages of distillation and thermal cracking, of which presented activation energies in the range of 117.25 to 292.37 [KJ mol⁻¹] and 391.90 to 739.86 [kJ mol⁻¹], respectively. Additionally, reactivity tests in a batch reactor for vacuum waste fraction and Maltenes in the temperature range of 430-500 ° C in nitrogen atmosphere at 120 psi for 20 minutes were performed to evaluate the contribution of each of fractions in the formation of products. Meanwhile, the study of chemical structure on the reactivity of vacuum residue was determined from the molecular parameters to average, by infrared spectroscopy FTIR-ATR. Subsequently, were developed the predictive correlations of the products obtained in the batch reactor with deviations below 2.47%, in function of the molecular parameters average, and operation temperature. The results indicate that the behavior of the vacuum residue during thermal cracking depends on the nature and compositional SARA.

*Thesis

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering. Director: Adán Yovani León Bermúdez, MSc. Codirector: Dionisio Laverde, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

La disminución en las fuentes de crudo liviano ha impulsado a la industria del petróleo a enfocar sus investigaciones al estudio de los crudos pesados y extra-pesados; buscando ampliar el conocimiento de sus propiedades. Estudios realizados por IHS *Consulting Services – Global Solutions* indican que el continente americano cuenta con cerca del 48% de las reservas recuperables de crudos pesados en el mundo, siendo Colombia el quinto mercado de la región con mayor potencial para la explotación de estos recursos [1]. En la actualidad, el 47% de la producción total del país corresponden a crudo pesado y se espera que llegue a más del 60% en el año 2018 [2], por esta razón, las industrias de refinería tienen como desafío procesar grandes cantidades de crudo pesado y transformarlo en un conjunto de productos específicos de mayor valor comercial que puedan cubrir con su demanda.

En el petróleo una propiedad importante es la gravedad API, la cual es relativa a la composición y naturaleza del crudo. Considerando la escala establecida por *American Petroleum Institute* (API), es posible clasificar el crudo en los siguientes intervalos: crudo liviano ($API > 26^\circ$), crudo intermedio o semipesado ($20^\circ < API < 26^\circ$), crudo pesado ($10^\circ < API < 20^\circ$) y extra-pesado ($API < 10^\circ$) [3]; el tratamiento de los crudos pesados y extra-pesados hace que se implementen nuevas tecnologías que de cierta forma hagan del refinamiento un proceso más eficiente. Hoy en día se ejecutan técnicas como el craqueo o *cracking*, proceso adicional que favorece a los nuevos esquemas de refinación para aumentar su productividad.

Durante las primeras etapas de refinación del crudo, el sistema de separación lo componen dos unidades conformadas por torres de fraccionamiento operadas en condiciones diferentes de temperatura y presión, la primera es la torre de separación atmosférica donde se obtienen productos de interés comercial tales como: nafta (liviana y pesada), queroseno, gas oleo (liviano y pesado) y una fracción adicional conocida como fondo atmosférico, dicha fracción pasa a una segunda torre de separación que opera a una presión de vacío cercana a los 20 mmHg, donde se

obtienen de forma similar productos de interés comercial y un residuo llamado fondos de vacío[4].

Los fondos de vacío son conocidos como la fracción más compleja del petróleo, debido a que en ellos se encuentran un amplio rango de compuestos con gran diferencia en los pesos moleculares. Dentro de sus componentes se encuentran grupos funcionales como ácidos carboxílicos, bases nitrogenadas, grupos fenólicos y pirrólicos; en algunos casos cuando se presenta el fenómeno de la oxidación, se encuentran cetonas, anhídridos y sulfóxidos. Los fondos de vacío difieren en su composición y naturaleza química, además contienen altas impurezas tales como níquel, vanadio, azufre, nitrógeno y oxígeno, las cuales se presentan en forma de óxidos, sales y como estructuras organometálicas tipo porfirina. Los fondos de vacío tienen restringidas aplicaciones y son usados comúnmente para producir combustóleos pesados, asfaltos y como carga a otros procesos de transformación como el craqueo retardado [5].

Sin embargo, esta mezcla al igual que los crudos se puede separar en fracciones más simples que facilitan su estudio y clasificación. Considerando la naturaleza de las fracciones de los crudos existen los siguientes análisis para establecer la composición de la carga: fracciones PONA (parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos), fracciones PNA (parafinas, naftenos, aromáticos), fracciones PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos), análisis elemental (C, H, S, N, O) y fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) entre otros; el análisis de separación SARA es útil para fracciones pesadas de petróleo, residuos y combustibles fósiles, que tienen un alto contenido de compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos. [6]

Los *saturados*, también conocidos como alcanos o parafinas, están constituidos principalmente por hidrocarburos alifáticos y ramificados, presentan pesos moleculares promedio entre 400-700 [g/mol]. Las fracciones de *aromáticos* son estructuras con anillos aromáticos y nafténicos que se encuentran en estado líquido a temperaturas bajas, presentan pesos moleculares promedio entre 600-900

[g/mol]. Las *resinas* son moléculas polares con características aromáticas, tienen una relación elevada carbono/hidrogeno y concentraciones considerables de heteroátomos de azufre, oxígeno y nitrógeno. Las resinas se encuentran en estado sólido, son térmicamente frágiles y su peso molecular promedio está entre 900-1300 [g/mol]. Los *asfaltenos* son moléculas altamente polares de naturaleza similar a las resinas, sin embargo presentan mayor contenido de anillos policondensados y su peso molecular oscila entre 1000 -3000 [g/mol], son insolubles en n-alcanos como el n-heptano y solubles en solventes aromáticos como el tolueno. Los asfaltenos tienen la mayor concentración de metales como níquel, hierro y vanadio. De las cuatro fracciones, es la que tiene mayor contenido de heteroátomos de N, O, S. Su naturaleza aromática genera atracciones fuertes entre componentes similares, en particular con las resinas de alto peso molecular. En condiciones de craqueo presentan reacciones de polimerización y condensación que influyen en la formación de coque [5,7].

Como se ha mencionado anteriormente, en los procesos de refinación de crudo se han venido implementando los procesos de mejoramiento de crudos o de *upgrading* con el propósito de convertir las fracciones de alto peso molecular en fracciones más livianas, y de esta forma obtener productos de mayor valor comercial, facilitar la separación y aumentar la eficiencia de la refinería. Entre los procesos de *upgrading* se encuentran: el craqueo térmico, el hidrotratamiento, el hidrocraqueo, el desasfaltado y la viscorreducción.

El craqueo térmico es un proceso de descomposición, se da en determinadas condiciones de temperatura, presión y tiempos de residencia, se realiza en atmósfera controlada con nitrógeno a fin de evitar la combustión. Cuando el crudo se somete a reactividad se dan reacciones primarias y secundarias; en las reacciones primarias durante el rompimiento por radicales libres hay formación de parafinas, olefinas, ciclo-olefinas y aromáticos de diferente peso molecular. Entre tanto, en las reacciones secundarias, básicamente hay polimerización y condensación de las moléculas más pesadas que dan paso a la formación de

coque. Considerando las condiciones de severidad, las fracciones pesadas del petróleo como los fondos de vacío presentan una variación composicional en productos como gases, destilados (livianos y pesados) y coque.

El hidrocrqueo es un proceso de hidrogenación catalítica en el que las moléculas de alto peso molecular presentes en los fondos de vacío, son hidrogenadas y convertidas a productos con bajo peso molecular, disminuyendo así la cantidad de anillos policondensados y evitando la formación de coque [8, 9,10].

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta investigación se tomaron muestras representativas de fondos de vacío con propiedades, composición y naturaleza diferente. Los fondos de vacío fueron caracterizados por diferentes técnicas como análisis SARA, termogravimetría (TGA) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR), con el propósito de relacionar el comportamiento de la reactividad térmica con la composición y estructura química. Posteriormente, con los resultados de la caracterización se evaluó el efecto de la naturaleza y composición de los fondos de vacío sobre los productos obtenidos cuando se someten a diferentes condiciones de tratamiento térmico en un reactor batch.

El método de Friedman es considerado una herramienta adecuada para estimar los parámetros cinéticos, ya que no precisa de aproximaciones o simplificaciones sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso [11]. El método utiliza la fracción volátil (α) que es técnicamente una fracción en función de la pérdida de masa con respecto al tiempo a una velocidad de calentamiento determinada. Por esta razón, se realizó un análisis TGA a diferentes velocidades de calentamiento a cada uno de los fondos de vacío y sus fracciones SARA. Adicionalmente, se estimó la derivada DTG, con el fin de encontrar parámetros cinéticos como la energía de activación (EA) y el factor pre-exponencial (A), simulando de cierta forma el craqueo térmico por termogravimetría.

Por otra parte, se realizó un análisis SAR utilizando la norma ASTM D4124-09 [12]; el cual consiste en la precipitación de asfaltenos. En este análisis se obtienen dos nuevas fracciones, una es la fracción de asfaltenos y otra es la fracción de maltenos compuesta por fracciones de saturados aromáticos y resinas; los maltenos junto con los fondos de vacío, fueron sometidos a diferentes condiciones de craqueo en un reactor batch para analizar el efecto de la formación de coque y otros productos (gases, destilados) a partir de la composición de los maltenos y asfaltenos.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR) es una técnica utilizada para analizar muestras complejas como son los fondos de vacío teniendo en cuenta que esta región del infrarrojo muestra una valiosa información de los grupos funcionales por muestra analizada. Una de las aplicaciones más destacadas de esta técnica es la determinación de los parámetros moleculares de las fracciones pesadas del petróleo (fondos de vacío y sus maltenos), los cuales se utilizan como variables para la implementación de una metodología alternativa que prediga la formación de coque, gases y destilados para diferentes condiciones de severidad en el tratamiento térmico. [7].

M. Gonçalves et al. (2010), profundizaron en el comportamiento del residuo pesado del petróleo cuando se somete a altas temperaturas utilizando la técnica de termogravimetría TGA. Los resultados obtenidos permitieron establecer las energías de activación durante el craqueo para crudos de Brasil y sus fracciones SARA usando métodos diferenciales. Los valores de los intervalos de las energías de activación fué de 80-120 KJmol^{-1} para las fracciones de saturados y aromáticos en conversiones menores a 0.3 y entre 120-220 KJmol^{-1} para conversiones mayores a 0.3. Por otro lado para las fracciones de resinas y asfaltenos la energía de activación estuvo en el rango de 220-300 KJmol^{-1} [13].

H. Alvares et al. 2011, caracterizaron los residuos atmosféricos y sus fracciones SARA mediante TGA a diferentes velocidades de calentamiento y aplicando el método diferencial de Friedman estimaron la energía de activación, el factor pre-

exponencial y el aporte a la formación de coque de los residuos atmosféricos y cada una de sus fracciones. Finalmente determinaron que la formación de coque estuvo influenciada principalmente por los asfaltenos siendo éste responsable del 43% de la formación del mismo [14].

A. Guo et al. (2008), realizaron TGA a residuos de crudo y a sus fracciones mostrando como resultados que la formación de coque está estrechamente relacionada con la naturaleza de los crudos y la composición de cada una de sus fracciones. Entre tanto, la formación de coque es directamente proporcional a la cantidad de carbón conradson CCR de cada muestra. En la reactividad se describió la cinética como una ecuación de primer orden determinado dos zonas en este proceso; una para la zona de destilación con energías de activación en el rango de 75-120 KJmol^{-1} , y otra para la zona de craqueo o reactividad con un rango de energías de activación entre 130-210 KJmol^{-1} [15].

F. Jiménez et al. (2009), Usando análisis de FT-IR identificaron índices relacionados con la abundancia relativa de diferentes grupos funcionales presentes en asfaltenos, mostrando que la estructura de los asfaltenos se pierde durante el tratamiento térmico, siendo evidente la variación a medida que se aumenta la temperatura debido a que las cadenas alifáticas son las que primero se rompen y los grupos aromáticos se condensan cuando la temperatura aumenta. Aplicando TGA se observa la máxima pérdida de masa de los asfaltenos cerca de 460°C [16].

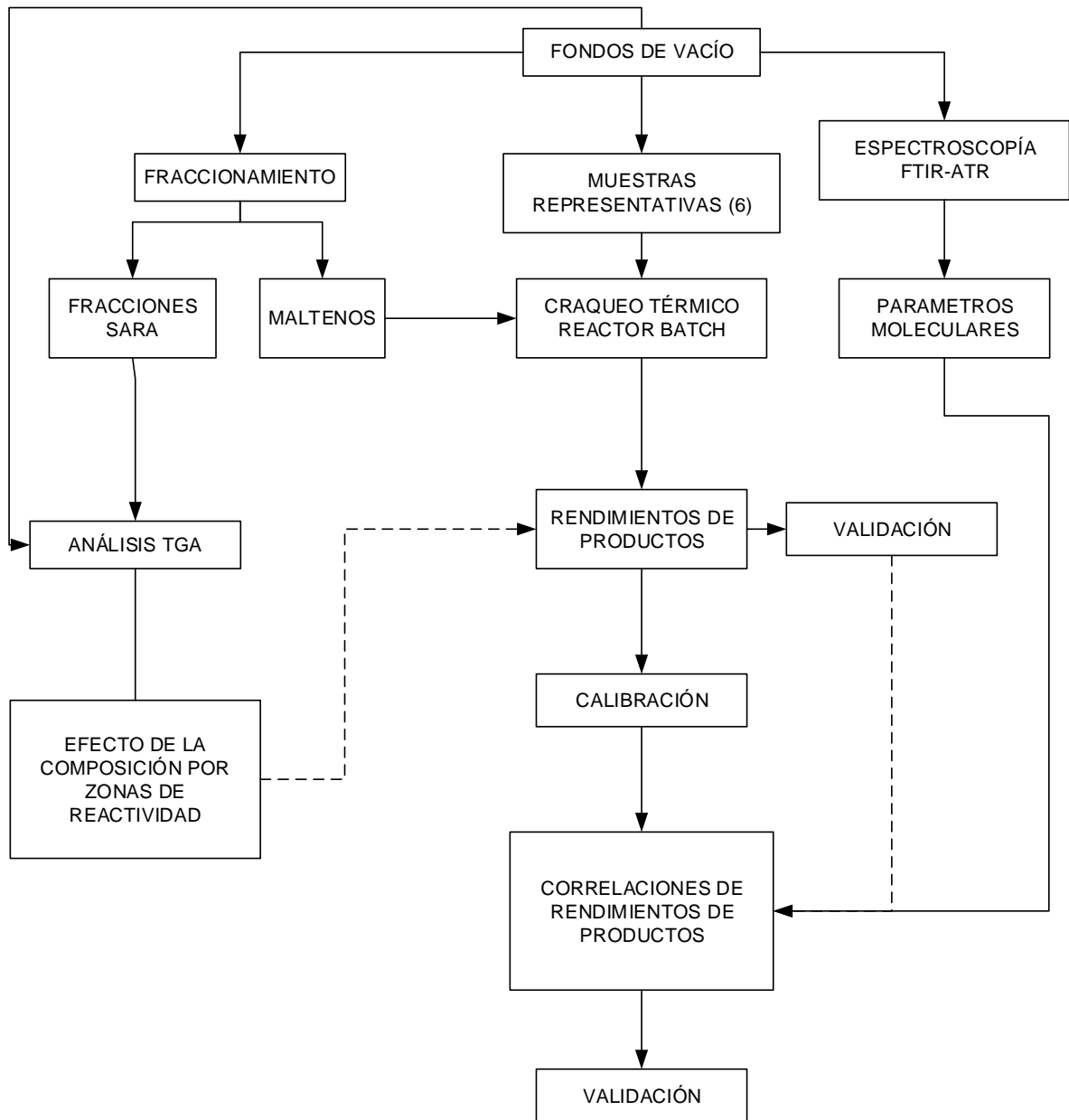
L. Meléndez et al. (2014), por espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada caracterizaron los fondos de vacío a partir de parámetros estructurales como factor de aromaticidad (fa), alifaticidad, GCA (grado condensación aromática), LCA (longitud de cadenas alifáticas), LACAR (longitud de cadena alifática asociada con aromáticos) y la relación de áreas (A) Aazufrados/A aromáticos, que posteriormente los relacionaron con propiedades fisicoquímicas como gravedad API, porcentaje en peso de azufre (%S) y contenido de carbón conradson (%CCR) [17].

R. Rodrigues et al. (2006): caracterizaron las fracciones de asfaltenos y resinas en fondos de vacío brasileros con la técnica de espectroscopia infrarroja FTIR. Se estimaron parámetros moleculares como la longitud cadenas alifáticas y el índice de cadenas alquílicas a partir de las absorbancias ubicadas en la región de 2927-2957 cm^{-1} , junto con la relación de CH_2/CH_3 . Finalmente compararon con modelos propuestos por la literatura obteniendo desviaciones bajas [18].

K. Quintero et al. (2014): Tomaron muestras de crudos venezolanos con API entre 8 y 42, usando la técnica FTIR-ATR, determinaron las variaciones en la composición química de los crudos en relación con *API*. Calcularon índices que miden el grado de alifaticidad, ramificación, longitud de cadenas, aromaticidad, anillos aromáticos, sustitución 1, sustitución 2, carbonilo para la mezcla de moléculas orgánicas. Los resultados indicaron que se presenta una relación de dependencia entre el coeficiente de variación obtenido para cada índice y la resolución e intensidad de las áreas de banda, siendo los índices con mayor coeficientes de variación aquellos que dependen de las bandas de menor resolución e intensidad (1460, 1375, 970, 912, 742 y 724 cm^{-1}), la relación entre los índices de longitud de cadenas y aromaticidad muestra una correlación lineal con la gravedad API, lo que permite proponer su uso para estimar la gravedad API de crudos [19].

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología experimental



1.1 DESCRIPCION GLOBAL DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Durante la investigación se llevaron a cabo etapas experimentales las cuales se representan en la figura 1, inicialmente se seleccionaron 6 fondos de vacío con la finalidad de obtener un amplio rango de composiciones y su comportamiento en condiciones de tratamiento térmico.

En la etapa de caracterización realizada a los fondos de vacío se utilizaron técnicas como termogravimetría (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), además se realizó un análisis SARA y análisis SAR, con el fin de obtener las fracciones de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y la fracción de máltenos respectivamente.

Durante el análisis termogravimétrico realizado a los fondos de vacío y a sus fracciones SARA se obtuvieron termogramas, y por medio del software *TA Instruments Universal Analysis 2000* se reportaron datos de pérdida de peso en función de la temperatura y tiempo, así como la derivada del peso en función de la temperatura. Los datos se ajustaron usando el método diferencial de Friedman el cual permitió diferenciar las zonas de destilación y craqueo y estimar parámetros cinéticos como la energía de activación E_a y el factor pre-exponencial A . Además, teniendo en cuenta la composición SARA y la termogravimetría (TGA) de las fracciones SARA, se analizó la importancia de la composición de la muestra y el aporte de cada una de sus fracciones de forma porcentual en diferentes intervalos de pérdida de masa del termograma.

Los fondos de vacío y los maltenos obtenidos en el análisis SAR fueron sometidos a reactividad térmica, donde se obtuvieron productos como gases, destilados y coque. Por otra parte, los fondos de vacío y sus maltenos se sometieron a análisis por espectroscopia de infrarrojo para obtener los respectivos parámetros moleculares como el factor de aromaticidad, índice de cadenas alquílicas, grado de condensación aromática y sustitución de cadenas alifáticas en anillos aromáticos, posteriormente se generó una expresión para la formación de coque, destilados y

gases en función de los parámetros moleculares. Luego se realizó la validación de las expresiones.

1.2 ANÁLISIS SARA – ANÁLISIS SAR

La metodología aplicada en esta sección para separar y determinar el contenido de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos de fondos de vacío, se realizó con base en los procedimientos de las normas ASTM D2007-03, D2549-02, D3279 y IP-143. El método de separación inicia con la precipitación de asfáltenos y después se aplica la cromatografía líquida a los maltenos. La precipitación de asfáltenos se realizó tratando el fondo de vacío con n-heptano con una relación en volumen de 1:40 por medio de extracción soxhlet para obtener los asfáltenos libres de maltenos. La elusión de los hidrocarburos saturados se realiza con n-heptano, los hidrocarburos aromáticos se tratan por extracción con reflujo con una mezcla 1:1 en volumen de tolueno-acetona sobre una columna de silica; finalmente las resinas son obtenidas por extracción con reflujo en la columna de arcilla con una mezcla 1:1 de tolueno-acetona.

1.3 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Para el análisis de las muestras se usó la técnica de termogravimetría (ANEXO A). Los ensayos del análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron incrementando la temperatura de 25-650 [°C] con velocidades de calentamiento de 5-10-15 °C/min en una termobalanza TA Instruments TGA/2050, y atmosfera controlada con nitrógeno a un flujo de 50 ml/min. Los parámetros cinéticos se determinaron con el método diferencial de Friedman. (Ver ANEXO A: técnica de termogravimetría).

1.4 MÉTODO DIFERENCIAL: MÉTODO DE FRIEDMAN.

Se estudió la cinética de la descomposición térmica de fondos de vacío a tres diferentes velocidades de calentamiento (5-10-15 [°C/min]) por medio del análisis termogravimétrico; se estimó la fracción volátil o conversión fraccional (α) en el intervalo de 200- 500 [°C] puesto que era la zona en que se presentaba de forma diferencial la mayor pérdida de masa. Posteriormente los datos se ajustaron al

método diferencial de Friedman (ANEXO A). Se tomó el valor de la temperatura y de la derivada de la pérdida de peso en función del tiempo por termogravimetría en un mismo valor de conversión fraccional para cada una de las velocidades de calentamiento (β). De tal forma, se obtuvieron tres puntos equivalentes a las tres velocidades de calentamiento generando así una tendencia lineal. Los parámetros cinéticos se obtuvieron con base en la siguiente expresión.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$$

Donde α es la fracción volátil, T la temperatura de operación, A el factor pre exponencial, Ea la energía de activación y R la constante universal de los gases.

1.5 REACTIVIDAD: CRAQUEO TERMICO

Se sometieron los fondos de vacío y los maltenos a craqueo térmico en un reactor batch, en atmosfera inerte con nitrógeno con presión equivalente a 120 psi a fin de evitar la combustión, las pruebas experimentales se realizaron en el intervalo de temperaturas de 430-500 [°C], manteniendo un tiempo de residencia contante de 20 minutos.

En cada una de las pruebas de conversión se obtuvieron productos como destilados, coque y gases. El coque fue obtenido por filtración y purificado por medio de extracción soxhlet utilizando tolueno como solvente. La fracción de destilados se obtuvo limpia de trazas de tolueno por roto evaporación del solvente. Anexo C

1.6 ANALISIS ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (FTIR-ATR)

Los espectros infrarrojo fueron adquiridos en un equipo marca *Nicolet iS50 FTIR de Thermo Scientific*, en el rango espectral de infrarrojo medio (MIR), el cual tiene acoplada una celda de reflectancia total atenuada equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con ángulo de incidencia fijo de 45°.

Los espectros IR de los fondos de vacío y maltenos fueron obtenidos y normalizados usando el software OMNIC en formato txt.

2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación siguiendo la metodología anteriormente descrita.

2.1 CARACTERIZACION DE LOS FONDOS DE VACÍO

2.1.1 ANÁLISIS SARA

Con base en la metodología de obtención del análisis SARA se reportaron los porcentajes en peso de cada una de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos), en la Tabla 1. Así como otras propiedades como parte de la caracterización de los fondos de vacío en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición SARA. Norma ASTM D2007-03, D2549-02, D3279 y la IP-143

Fondo de vacío	% P/P Saturados	%P/P Aromáticos	% P/P Resinas	%P/P Asfaltenos
A	11.1	47.7	30.7	10.5
B	16,5	37.5	35,6	10.4
C	13.0	40.6	31.1	15.3
D	6.3	53.3	29.0	11.4
E	12.9	40.8	20.0	26.3
F	11.6	46.3	37.2	4.9
G	3.5	34.1	32.5	29.9

Tabla 2. Propiedades de los fondos de vacío normas ASTM D-4052/70, D-1250.

PROPIEDAD	FV A	FV B	FV C	FV D	FV E	FV F
Densidad, 15 °C	1.0188	1.0072	1.0174	1.0181	1.0577	1.0251
API	7.4	9.0	7.6	7.5	2.3	6,5
Carbón conradson, CCR	19.9	17.0	22.6	20.7	34.6	19.5
%P/P						
Peso Molecular	756	703	851	878	711	775

FV, fondo de vacío.

2.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA.

2.1.2.1 Aporte de las fracciones SARA en zonas de descomposición

Para este análisis se obtuvieron termogramas en los que se reportaron tres zonas de reactividad para cada una de las muestras analizadas, zonas en las que se obtuvieron pérdidas de masa influenciada por su composición SARA y en determinados intervalos de temperatura tal como lo muestra la Figura 2, fondo de vacío representativo. Ver termogramas correspondientes a los fondos de vacío restantes en Anexo A.

Figura 2. Termograma del fondo de vacío C y sus fracciones SARA, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

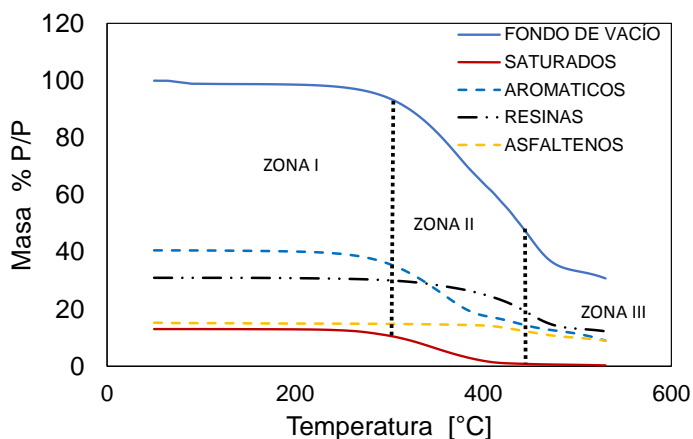
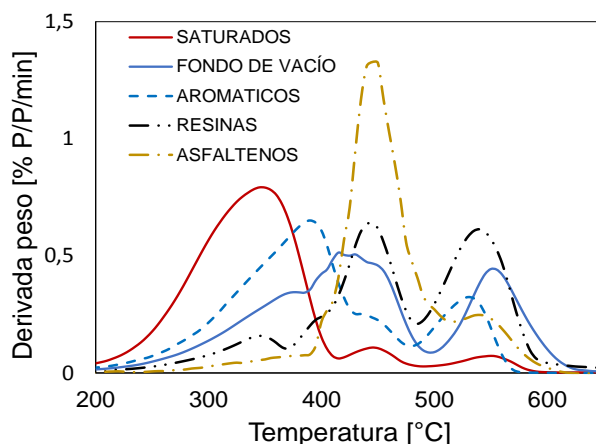


Figura 3. Derivada Fondo de Vacío C y sus fracciones SARA, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.



En la Figura 2. La *zona I* se atribuye a la destilación de las moléculas con bajo peso molecular, en esta zona se puede ver cómo el aporte es generado por las fracciones de aromáticos, seguido de los saturados y posteriormente resinas y asfaltenos en cantidades menores. La *zona II* se atribuye a destilación o desvolatilización de moléculas con estructuras más pesadas y sometidas a temperaturas elevadas, por tanto se observa que el aporte lo sigue generando la fracción de aromáticos. Sin embargo, se observa un incremento del aporte de las resinas en comparación con la *zona I*. finalmente la *zona III* corresponde a la zona de craqueo térmico hasta llegar a la etapa de coquización. La Figura 3 es la derivada del TGA, donde se evidencian unos máximos en zonas diferentes, indicando la mayor pérdida de masa de cada fracción en cada sección de termograma, efecto se atribuido a la reactividad

de las moléculas más pasadas de cada una de las fracciones. Teniendo en cuenta lo anterior, se estimó de forma porcentual el aporte de cada una de las fracciones SARA en los diferentes intervalos para cada uno de los fondos analizados. Los resultados se reportan en la Tabla 3. (ANEXO A: Termogramas para los fondos de vacío restantes).

Tabla 3. Distribución porcentual de las fracciones SARA en la descomposición térmica de fondos de vacío por TGA.

ZONA	FV A			FV B			FV C			FV D		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
T [°C]	50-290	290-460	460-550	50-270	270-470	467-550	50-295	295-480	480-550	50-290	290-460	460-550
% S	32,9	12,1	5,1	35,5	21,5	4,8	27,4	18,9	4,0	15,3	8,4	1,1
% A	54,3	51,4	38,6	44,5	42,8	22,1	56,1	43,8	48,5	68,9	62,2	37,7
% R	10,2	25,0	40,8	16,5	25,1	55,8	10,9	29,5	25,2	11,1	19,9	39,0
% ASF	2,6	11,5	15,5	3,5	10,7	17,2	5,6	7,9	22,4	4,7	9,6	22,2

% S, % A, % R, % ASF, composición porcentual de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, I, II, III, zonas de actividad en el termograma, FV, fondo de vacío, T, temperatura en Celsius.

En la Tabla 3 se observa que en la primera zona el aporte significativo lo dan las fracciones de saturados y aromáticos mientras que en las otras zonas el aporte es por parte de los aromáticos, resinas y trazas de asfaltenos. Para cada fondo varía el valor porcentual debido a que su composición SARA es diferente; sin embargo se evidencia una misma tendencia de aporte para los fondos analizados.

2.1.2.2. Método diferencial de Friedman, estimación de parámetros cinéticos.

En esta sección se muestran los termogramas de TGA y DTG a 3 velocidades de calentamiento diferentes, referentes al intervalo de temperatura donde se evidencian las zonas de descomposición térmica significativa, dicho intervalo está entre 200-500 [°C]. La selección del intervalo de temperatura es fundamental para la determinación de los parámetros cinéticos por medio de este método. Los termogramas se representan en las siguientes figuras.

Figura 4. Fracción volátil (α) del fondo de vacío D a diferentes velocidades de calentamiento.

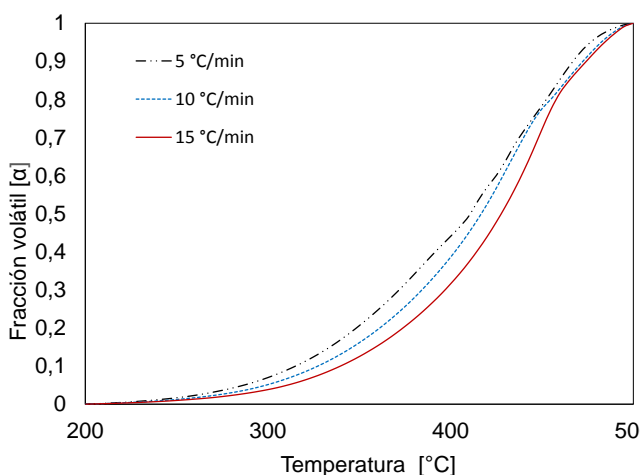
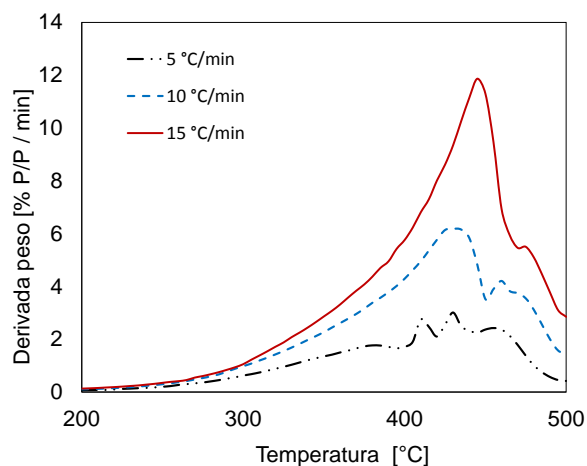


Figura 5. Derivada del peso del fondo de vacío D a diferentes velocidades de calentamiento.



En las figuras 4 y 5 se puede observar el valor de la temperatura y de la derivada a una misma tasa de conversión en las curvas correspondientes al fondo de vacío D. Con el propósito de ajustar el modelo diferencial, se realiza el ajuste de datos a la expresión final del modelo cinético de Friedman representada con la siguiente expresión. (Ver anexo A método de Friedman)

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$$

De esta manera, es necesario generar los valores del $\ln(d \% P/P / dt)$ y el inverso de la temperatura expresada en la escala kelvin, con el fin de garantizar la tendencia lineal con los puntos obtenidos por las 3 velocidades de calentamiento a una misma fracción volátil (α). Los resultados obtenidos luego de aplicar el método diferencial muestran incrementos en los valores de energía de activación con el aumento de la temperatura, en vista de los resultados, se podría decir que esto se atribuye a la composición SARA y naturaleza de la carga. Las tendencias lineales equivalentes al método de Friedman se observan en la Figura 6.

Figura 6. Método diferencial de Friedman para el fondo de vacío D en el intervalo de 200-500 [°C].

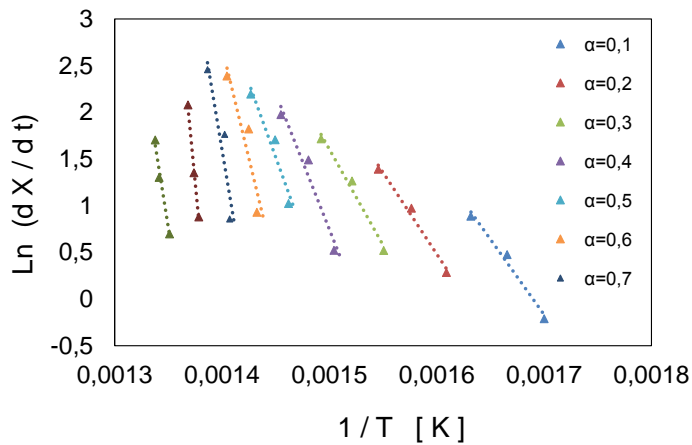
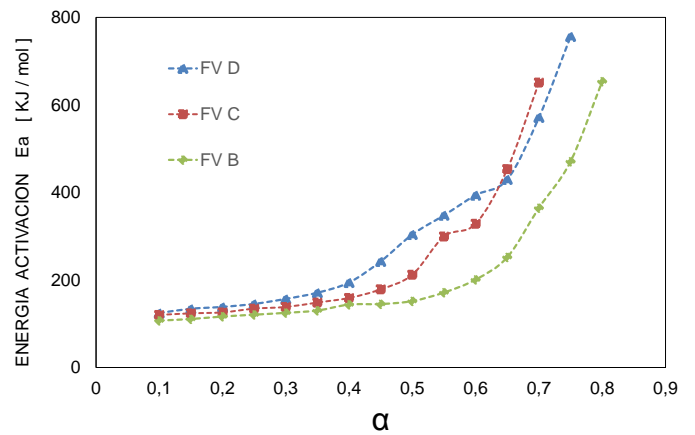


Figura 7. Energía de activación en función de la Conversión para los fondos de vacío B, C y D.



En la Figura 7 se observa un aumento de la energía de activación respecto a la fracción volátil. Las zonas de vaporización se evidencian en el rango de temperatura de 50 - 400 [°C] este rango se ubica en la figura 7 en el intervalo de fracción volátil de 0 - 0,5 manteniendo un crecimiento bajo en la energía de activación debido al desprendimiento de fracciones livianas. La siguiente zona ($\alpha > 0,5$) corresponde a la zona donde empieza el craqueo térmico, donde inicia el rompimiento de las moléculas de menor a mayor complejidad, haciendo que la energía de esta zona sea mucho mayor, la región de craqueo se ubica en el rango de 400 - 500 [°C] cuya fracción volátil se encuentra en el rango de $0,5 < \alpha < 0,8$. Por otro lado, la composición del fondo de vacío juega un papel importante en su reactividad, debido a que su energía de activación incrementa con la distribución composicional de las fracciones SARA. En la Tabla 3, se muestra un aporte significativo de la fracción de aromáticos y resinas en el intervalo de 0,8 - 48,5 y 25,2 - 55,8, respectivamente, dejando como residuo las moléculas más pesadas de la fracción de asfaltenos, aromáticos y saturados. Estos presentan reacciones de condensación y polimerización, haciendo más difícil la ruptura. Efecto que genera un aumento en la energía de activación. Las tendencias para los demás fondos de vacío tuvieron tendencias similares los resultados se presentan en el Anexo A.

En la tabla 4 se reportan los valores de la energía de activación y factor pre-exponencial para cada fondo de vacío así como el coeficiente de determinación R^2 .

Tabla 4. Parámetros cinéticos de fondos de vacío por el método de Friedman para fondos de vacío representativos.

α	FV B			FV C			FV D		
	Ea [KJ/mol]	A[min^{-1}]	R^2	Ea [KJ/mol]	A[min^{-1}]	R^2	Ea [KJ/mol]	A[min^{-1}]	R^2
0,05	107,15	1,67E+10	0,985	120,25	5,96E+10	0,999	124,35	1,97E+11	0,976
0,1	110,73	2,01E+10	0,994	123,72	7,58E+10	0,998	134,08	6,82E+11	0,981
0,15	116,43	4,00E+10	0,994	126,01	8,51E+10	0,998	138,35	9,22E+11	0,983
0,2	120,60	6,09E+10	0,996	134,45	3,12E+11	0,998	145,18	2,20E+12	0,983
0,25	124,86	9,50E+10	0,995	138,38	4,93E+11	0,997	156,68	1,28E+13	0,982
0,3	130,18	1,81E+11	0,992	148,47	2,42E+12	0,998	170,81	1,20E+14	0,981
0,35	143,73	1,59E+12	0,989	159,00	1,24E+13	0,999	194,09	5,64E+15	0,978
0,4	144,96	1,41E+12	0,991	178,66	3,19E+14	0,999	242,48	2,10E+19	0,955
0,45	151,71	3,48E+12	0,994	212,15	8,52E+16	0,999	303,93	6,61E+23	0,913
0,5	171,30	8,48E+13	0,992	299,44	2,27E+23	0,999	264,38	4,82E+20	0,934
0,55	200,86	1,09E+16	0,982	328,51	2,18E+25	0,998	347,74	5,60E+26	0,889
0,6	251,94	5,25E+19	0,957	529,99	9,65E+39	0,998	393,77	9,23E+29	0,859
0,65	364,58	8,01E+27	0,903	453,48	1,07E+34	0,993	429,85	2,64E+32	0,893
0,7	470,70	2,51E+35	0,727	651,03	1,17E+48	0,998	571,55	3,10E+42	0,860
0,75	653,47	1,95E+48	0,862	668,63	7,18E+48	0,968	756,28	2,93E+55	0,901

FV, fondo de vacío; Ea, energía de activación; A, factor pre-exponencial; R, coeficiente de determinación; α fracción volátil.

En vista de los resultados obtenidos en las zonas estudiadas, se observa que las energías de activación aumentan a medida que las fracciones se hacen más pesadas y complejas, según lo reportado por M.V. Kok, et al (2013), donde encontraron zonas de actividad que mostraron aumentos en los parámetros cinéticos durante la reactividad por TGA, atribuyendo esto a la composición del crudo. Por otro lado, E. Álvarez et al. (2011) usando TGA en fondos atmosféricos y sus fracciones SARA obtuvieron parámetros cinéticos aplicando el método de Friedman concluyendo que la formación de coque estuvo influenciada principalmente por los asfaltenos siendo este responsable del 43% de la formación del mismo en un rango de energía de activación de 41,0 a 58,6 kcal / mol

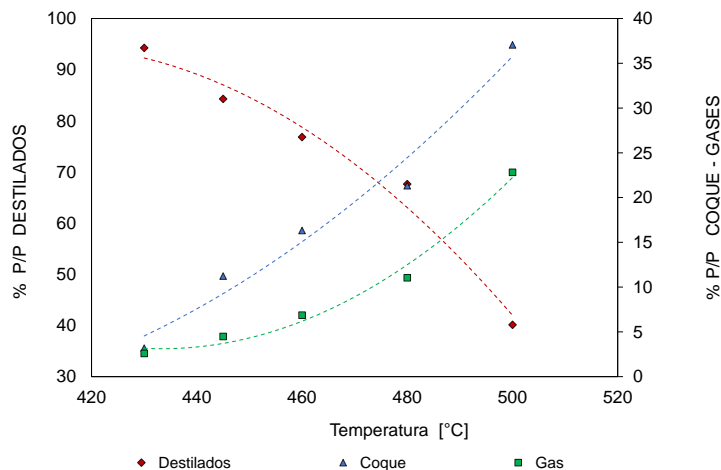
2.1.3 Reactividad de los fondos de vacío y sus maltenos.

El estudio del tratamiento térmico de fondos de vacío y su fracción de maltenos a nivel de reactor batch tiene como propósito evaluar el efecto de la composición en

la formación de productos. Las pruebas de craqueo se realizan considerando la región de temperatura donde se presenta reactividad térmica por craqueo considerando los resultados de la técnica de termogravimetría.

En la Figura 8 se observan los porcentajes en peso de cada uno de los productos obtenidos para el fondo de vacío D a diferentes condiciones de severidad. El comportamiento de los fondos de vacío restantes se ilustra en el anexo C.

Figura 8. Porcentaje en peso de los productos obtenidos por craqueo térmico del fondo vacío D.



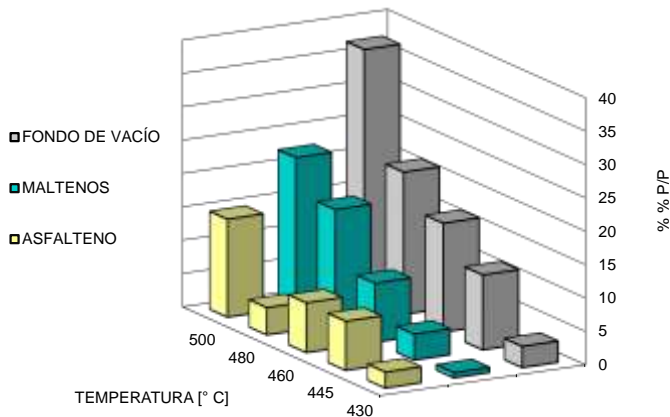
Los resultados obtenidos para los fondos de vacío en estudio, mostraron un incremento en el rendimiento de coque con el aumento de la temperatura. Entre tanto, el rendimiento de destilados disminuye con el incremento de la temperatura debido a su transformación a gases y coque efecto generado por la reactividad en este intervalo de temperatura. La tendencia de la formación de gases es producto del craqueo de las moléculas de menor a mayor complejidad de las fracciones SARA.

Los resultados anteriores se pueden correlacionar con el aporte de las fracciones SARA a cada una de las zonas de reactividad durante el craqueo por termogravimetría.

Los resultados obtenidos durante la etapa de reactividad permiten evidenciar el aporte significativo de los maltenos en la formación de productos como el coque,

destilados y gases. Por otro lado, se puede observar que la fracción de asfaltenos genera cierto aporte a la formación de destilados y no solamente a la formación de coque. En la Figura 9 se representa la formación de coque en el fondo de vacío D y el aporte de las fracciones de maltenos y asfaltenos obtenidos a partir de la normalización del análisis composicional SARA.

Figura 9. Formación de coque fondo de vacío D y su fracción de maltenos (SAR) y asfaltenos.



Se observa que la fracción de maltenos especialmente para este fondo genera un aporte significativo entre el 50 y 60 % a la formación de coque especialmente cuando se somete en el rango de temperatura de 460-500 [°C]. Este aporte se debe a reacciones de condensación y polimerización de moléculas con altos pesos moleculares encontradas en las fracciones de aromáticos y resinas. Entre tanto, la composición de asfaltenos genera un aporte entre 50 y 40% de coque del fondo de vacío para el mismo intervalo de temperaturas.

Figura 10. Formación de destilados para el fondo de vacío D, y su fracción de Maltenos y asfaltenos.

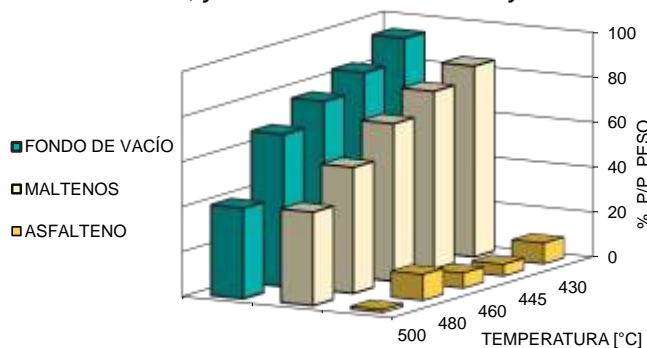
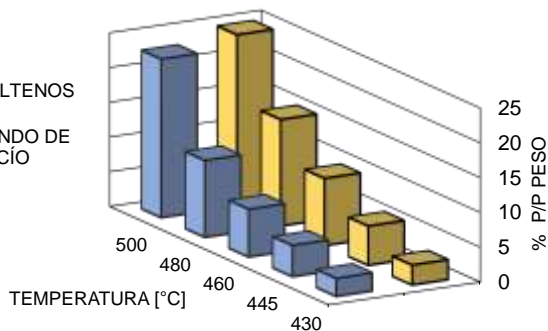


Figura 11. Formación de gases fondo de vacío D, v su fracción de Maltenos v asfaltenos.



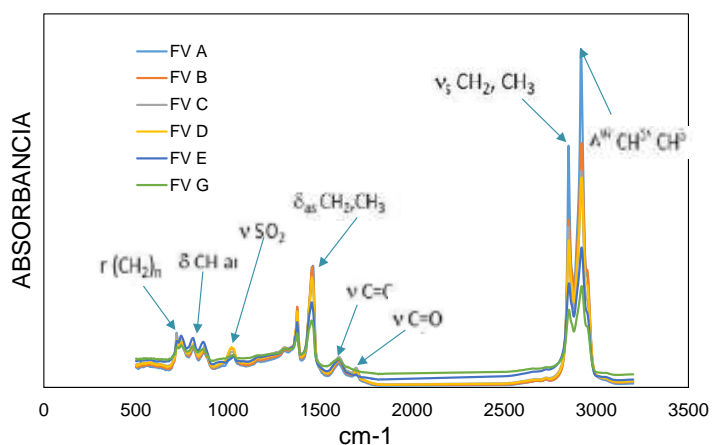
En la figura 10 se observa el aporte significativo de los maltenos en la formación de destilados estando entre el 90 y 98,5% en relación al fondo de vacío en el rango de temperaturas de 430 a 500 °C. En este intervalo de temperaturas la fracción de asfaltenos contribuye entre 10 y 2 % del rendimiento total de destilados. En cuanto a la fracción de gases, se evidencia que la fracción de maltenos aporta un rendimiento de gas entre el 2 y 20 % en el rango de temperatura de 430-500 [°C] con respecto al intervalo del rendimiento obtenido para el fondo de vacío el cual fue entre 2,6 y 22,8 %, como se ilustra en la Figura 10.

2.1.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR

Esta técnica permite identificar los compuestos a través del número de onda a la que los grupos funcionales presenten bandas de absorción características. Por tanto a partir de las intensidades de estas bandas es posible determinar la relación de estos grupos funcionales.

La figura 12 muestra los resultados obtenidos de los espectros para los fondos de vacío, mediante la absorbancia frente al número de onda.

Figura 12. Espectro FTIR-ATR normalizado para fondos de vacío.



Si se comparan los espectros normalizados de los fondos de vacío se observa que presentan bandas similares y son prácticamente idénticos, ya que a pesar de ser fondos de vacío diferentes poseen los mismos grupos funcionales. Para el

tratamiento de los mismos se utilizó el software del equipo, realizando la deconvolución de cada una de las zonas del infrarrojo.

Se identificaron las longitudes de onda del infrarrojo y las absorbancias de interés para la estimación de los parámetros moleculares. Los espectros muestran longitudes de onda típicas como: vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H alifáticos $\nu_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ a $2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$, longitudes de onda de deformación del grupo metilo y metileno δ_{CH_3} y $\delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$ cerca de 1375 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} , respectivamente. También se identifican las longitudes de onda de deformación para la sustitución de anillos aromáticos condensados ν_{CHar1} ($870\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{CHar2, 3}}$ ($800\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$) y $\nu_{\text{CHar1, 4}}$ ($760\text{-}740 \text{ cm}^{-1}$); y las longitudes de onda de vibración de deformación de cuatro grupos metilo entre $720\text{-}727 \text{ cm}^{-1}$. Las ondas cerca de 600 cm^{-1} se atribuyen a ondas de estiramiento de carbonos aromáticos C=C. Las zonas que comprende el espectro entre $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ se conocen como región alifática mientras que la zona comprendida entre 1800 y 600 cm^{-1} es conocida como la región aromática [19]. De esta manera se seleccionaron de acuerdo a la naturaleza de las cargas parámetros moleculares que generaban mayor impacto según lo establecido por GUO Ai-jun et al. 2007 donde compararon la estructura molecular de los crudos por la técnica de FTIR. Por medio de parámetros moleculares relacionaron la variabilidad de estos cuando se someten a craqueo efecto producido por la eliminación de componentes de su fracciones.

2.1.4.1 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES.

Los espectros fueron corregidos con Normalización y Corrección de línea Base por medio del software del equipo. Se Identificaron las señales IR y las absorbancias posteriormente se asignaron las bandas de interés para la estimación de los parámetros moleculares. Los principales parámetros moleculares estimados son:

PM1: Factor de aromaticidad.

$$(\text{Aromático} / \text{Alifático}) = (\text{Área } 900 - 700 \text{ cm}^{-1}) / (\text{Área } 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}).$$

PM2: el índice de cadenas alquílicas.

$\text{CH}_2 / \text{CH}_3 = (\text{Área } 2920\text{cm}^{-1} + \text{Área } 2850\text{cm}^{-1}) / (\text{Área } 2960\text{cm}^{-1} + \text{Área } 2870\text{cm}^{-1})$.

PM3: grado de condensación aromática.

Anillos poli condensados/mono-di condensados = $\text{Área } 835 - 899 \text{ cm}^{-1} / \text{Área } 733 - 775 \text{ cm}^{-1}$.

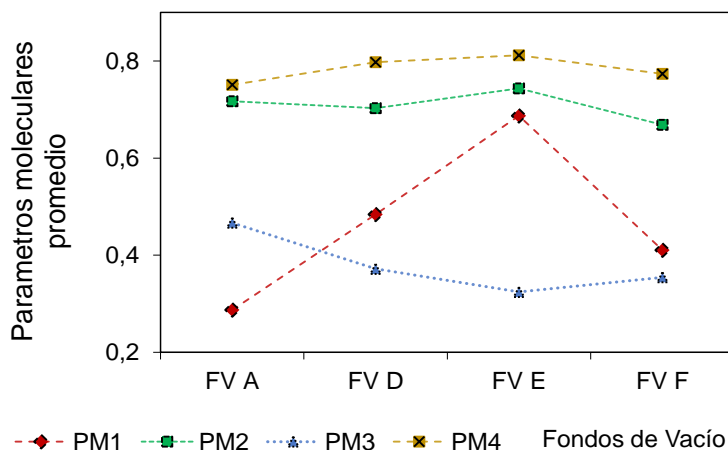
PM4: sustitución de cadenas en anillos aromáticos

($\text{LACAR} = \text{Área } 700 - 730 \text{ cm}^{-1} / \text{Área } 732 - 920 \text{ cm}^{-1}$).

(Ver anexo B: Espectroscopia infrarroja FTIR-ATR, asignación de bandas)

En la Figura 13 se ilustran los parámetros moleculares promedio para los fondos de vacío analizados.

Figura 13. Parámetros moleculares promedio para fondos de vacío A, D, E, F.



FV, fondo de vacío; PM1, factor de aromaticidad; PM2, índice de cadenas alquílicas; PM3, grado de condensación aromática; PM4, sustitución de cadenas en anillos aromáticos.

Los parámetros obtenidos no presentan una tendencia definida, posiblemente debido a la diferencia de especies químicas constituyentes que conforman cada fondo de vacío. Por tanto, un solo parámetro molecular promedio no presenta tendencias definidas a la formación de productos de craqueo térmico.

Se generaron correlaciones de predicción de los productos, a partir de combinaciones de parámetros moleculares promedio y la temperatura de operación, usando el software *statgraphics centurión* en su versión de prueba.

Las correlaciones se realizaron con 25 pruebas de calibración. Las correlaciones obtenidas fueron validadas con 5 puntos aleatorios de cada producto obtenido para el mismo set de puntos experimentales.

Con el fin de generar una regresión lineal múltiple e incluir los parámetros moleculares más influyentes se propone una expresión general de la siguiente forma:

$$\text{Producto} = a + b \text{ PM1} + c \text{ PM2} + d \text{ PM4} + e T$$

Donde (a, b, c, d, e) son los coeficientes de la correlación, (PM1, PM2, PM4) son los parámetros moleculares promedio y T [°C] es la temperatura de operación.

De esta forma la formación de productos se representa con las siguientes expresiones:

$$\text{COQUE} = -26 + 68 \text{ PM1} + 28 \text{ PM2} - 291 \text{ PM4} + 0.48 T$$

$$\text{DESTILADOS} = 403 - 0.62 T - 64 \text{ PM2} + 11 \text{ PM4} - 13 \text{ PM1}$$

$$\text{GASES} = -196 + 0.29 T - 7 \text{ PM1} + 8 \text{ PM2} + 92 \text{ PM4}$$

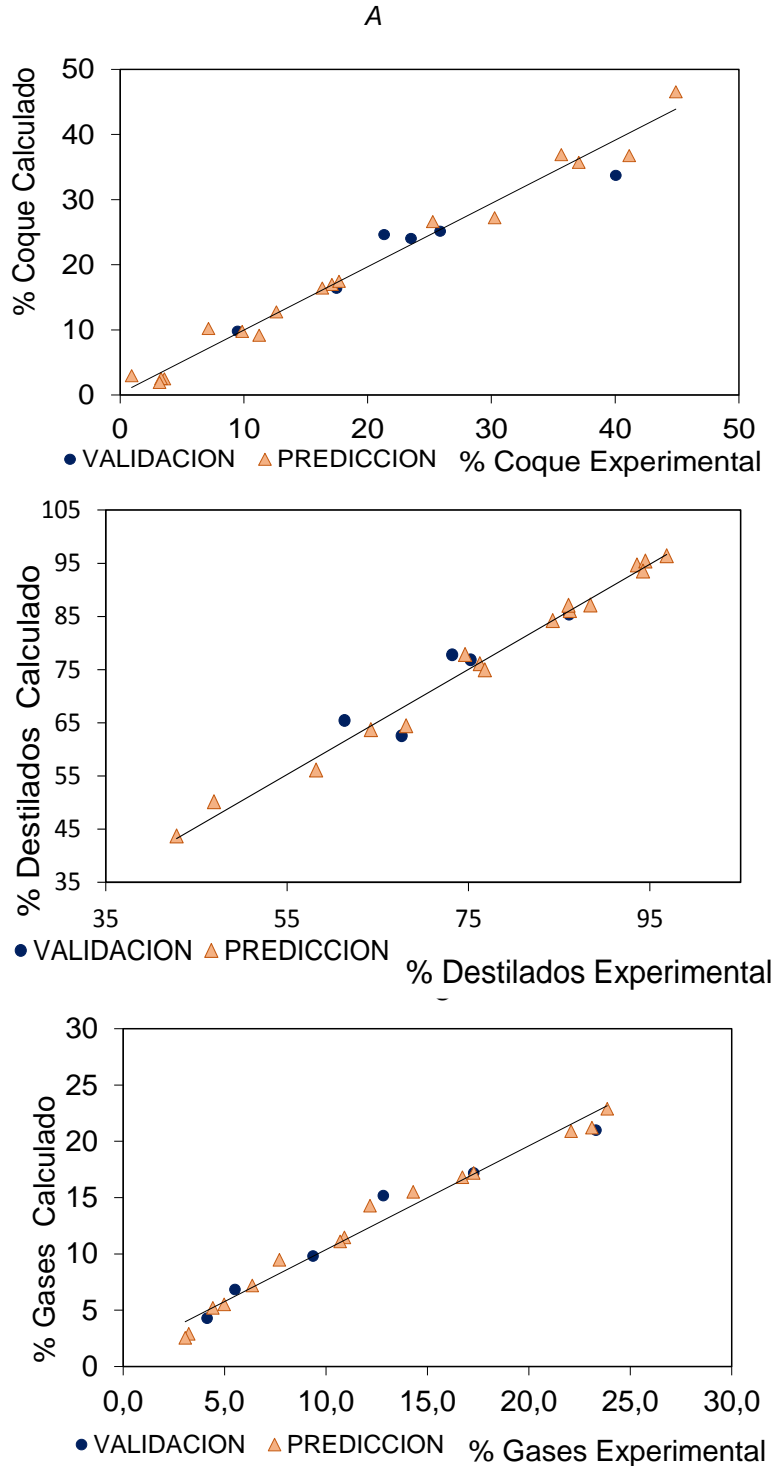
En la tabla 5. Se reportan los coeficientes de las correlaciones con sus respectivas desviaciones estándar y coeficientes de determinación R².

Tabla 5. Coeficiente de las correlaciones y sus parámetros estadísticos.

Producto	a	b	C	d	e	STD	R ²
Coque	-26	68	28	-291	0.48	2.5	97.6
Destilados	403	-13	-64	11	-0.62	2.1	98,9
Gases	-196	-7	8	92	0,29	2,2	98,1

En la Figura 14 se ilustran los rendimientos calculados vs experimentales así como los puntos de validación para los productos de craqueo térmico.

Figura 14. Curvas de calibración para la formación de productos: A. Coque, B. Destilados, C. Gases.:



Los resultados representados en las figuras 14-A, 14-B, 14-C y los parámetros estadísticos de la tabla 5, indican que las correlaciones obtenidas muestran resultados satisfactorios en las pruebas de tratamiento térmico de fondos de vacío en el intervalo de temperatura de 430 a 500 °C. Por tanto los resultados permiten ampliar el estudio de los fondos de vacío en el tratamiento térmico a partir de la técnica de infrarrojo como una herramienta novedosa.

CONCLUSIONES

Por medio del análisis termogravimétrico se pueden diferenciar zonas de actividad en el termograma equivalente a la destilación de los componentes livianos (zona I y II) y a la reactividad de los componentes con mayor peso molecular (zona III) así como el aporte composicional de las fracciones SARA, obteniendo diferencias en las energías de activación para cada una de estas zonas de actividad, efecto estrechamente relacionado con la naturaleza y composición SARA de las cargas.

Se determinó que la formación de coque en condiciones de tratamiento térmico en el reactor batch está influenciado por la composición de asfaltenos, pero adicional a esto el aporte es significativo por parte de los maltenos, debido a estructuras similares y pesadas, encontradas en fracciones de las resinas, saturados y aromáticos para el intervalo de temperatura experimentado.

Se propusieron tres expresiones para predecir la formación de productos (coque, destilados, gases) durante la reactividad (craqueo térmico) de fondos de vacío en función de la naturaleza de la muestra (parámetros moleculares), obteniendo coeficientes de determinación R^2 superiores a 98% y desviación estándar inferior a 2,47 en las condiciones de severidad experimentadas .

RECOMENDACIONES

Aumentar el número de pruebas con fondos de vacío de naturaleza diferente para profundizar en la técnica de espectrometría infrarrojo FTIR-ATR, con el fin de obtener modelos a partir de parámetros moleculares que permitan predecir el comportamiento de las cargas cuando se someten a tratamiento de craqueo térmico, para un rango mayor de validación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Colombia Energía. Colombia Energía Corporation Web site. [Online]; 2013 [cited 2015 Marzo 27. Available from: <http://www.colombiaenergia.com/node/75>.
- [2] Ecopetrol. Crudos pesados: Tendencia, Presente y Futuro de Ecopetrol. Informe especial. Bogotá: Revista e+, Departamento de crudos pesados; 2013. Report No.: ISSN: 2346-0555.
- [3] Ecopetrol S.A Wep site. [Online].; 2015 [cited 2015 marzo 27. Available from: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestrempresa/servicios-de-informacion-al-ciudadano>
- [4] Rodrigo R RR, Velásquez Barrios R. Destilación Atmosférica y al Vacío en la Industria Del Petróleo. ingeniator|Revista virtual de los programas de ingeniería|universidad de San Buenavtura, SECCIONAL. 2012 Julio; III(5): p. 51-84.
- [5] León Bermudez AY. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, Facultad De Ingenierias Fisico-Quimica, Escuela De Ingeniería Química, Tesis de Maestria En Ingeniería Química; 2009.
- [6] Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum fractions. In Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum fractions. Primera ed. Philadelphia: ASTM INTERNATIONAL Standars Worldwide; 2005. p. 95-100.
- [7] Meléndez Correa LV. Predicción del Análisis SARA de Crudos Colombianos Aplicando Espectroscopia FTIR-ATR y Métodos Quimiometricos. In. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Espectroscopia Atómica y Molecular ; 2010. p. 21-35

[8] Mucha Pasta. [Online].; 2014 [cited 2015 Marzo 30. Available from: <http://www.muchapasta.com/b/var/conversion%20petroleo.php#>.

[9] Gustato. [Online].; 2013 [cited 2015 Marzo 30. Available from: <http://gustato.com/petroleo/crackingtr.html>.

[10] Ballesteros Lancheros S. Predicción de las Fracciones SARA de Fondos de Vacio de Crudos Colombianos, Por Métodos Quimiometricos Utilizando Espectroscopía de Fluorescencia Inducia Por Láser (LIF). In. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, Facacultad de Ciencias, Escuela de química, Laboratorio de Espectroscopía de Masa Atómica y Molecular; 2010. p. 23-26.

[11] Fiaco García J. EVALUACION DE MODELOS DE DEGRADACION DEPOLIMEROS BASADOS EN LA LIGNINA. In. Valencia : Univeridad Politecnica de Valencia, Master de Ingenieria Mecanica y Materiales. ; 2013. p. 24-29.

[12] ASTM D4124-09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. Anual Book of Standard, ASTM International, www.astm.org., West Conshohocken,PA, 2003.

[13] Gonçalves A ML, P Mota DA, Cerqueira WV, André D, Martins Saraiva L, Figueira Coelho I, et al. Knowledge of petroleum heavy residue potential as feedstock in refining process using thermogravimetry. Fuel Processing Technology. 2010 Septiembre;(91): p. 983-987.

[14] Álvarez E, Marroquín G, Trejo, Centeno G, Ancheyta, I Díaz JA. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. Revista Fuel. 2011 Julio ; (90): p. 3602-3607.

[15] Guo A, Zhang X, Wang. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. Fuel Processing Technology. 2008;(89): p. 643-650.

[16] Jiménez Isidro F. Caracterización de Asfáltenos por Descomposición Térmica Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.; 2010

[17] Meléndez Correa LV. Predicción de Propiedades Fisicoquímicas de Productos Destilados del Delayed Coking de Fondos de Vacío a partir de Parámetros Estructurales Determinados por Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR y Métodos Químico-métricos Bucaramanga: Universidad Industria de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Tesis de Maestría ; 2014.

[18] Rodrigues Coelho R, Ian , B M, de Mello M, Middea A, Lopez de Souza A. Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of Asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. Fuel Processing Technology. 2006;(87): p. 325-333.

[19] Quintero, López L, De Lima L. Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier - Reflectancia Total Atenuada (IRTF/RTA) Aplicada a la Caracterización de Crudos y su Relación con la Gravedad API. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 2014; 29(2): p. 93-102.

BIBLIOGRAFIA

Akrami HA, Yardim MF, E E. FT4.r. characterization of pitches derived from Avgamasya asphaltite and Raman-Dinger heavy crude. Fuel. 1997; 76(14): p. 1389-1394.

Álvarez E, Marroquín G, Trejo, Centeno G, Ancheyta, I Díaz JA. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. Revista Fuel. 2011 Julio ; (90): p. 3602-3607.

Arrieta P, López J, Ferrándiz S, Parres. Aplicación de Modelos Matemáticos para el Estudio de Degradación Térmica de Polímeros. Modelling In Science Education and Learning. 2013 Novembers; 6(3): p. 119-130.

ASTM D4124-09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. Annual Book of Standard, ASTM International, www.astm.org., West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM D-3279. Standard Test Method for n-Heptane Insoluble. 1990.

Ballesteros Lancheros S. Predicción de las Fracciones SARA de Fondos de Vacío de Crudos Colombianos, Por Métodos Químico métricos Utilizando Espectroscopia de Fluorescencia Inducia Por Láser (LIF). In. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de química, Laboratorio de Espectroscopia de Masa Atómica y Molecular; 2010. p. 23-26.

Carrillo JA, Corredor LM. Conversión Térmica Profunda de un Aceite Desmetalizado, Estudio del Proceso con Desasfaltado Mediante n-hexano. RE Refino Universidad Industrial de Santander. 2014; I (459): p. 92-104.

Cedeño C, Ramírez S, Garea M. Estudio Cinético del Tratamiento Térmico de Materiales Lignocelulósicos. REVISTA TECNOLOGÍA CIENCIA Y EDUCACIÓN. 1992; 8(2): p. 26-31.

COLOMBIA ENERGÍA. Colombia Energía corporation Web site. [Online].; 2013 [cited 2015 Marzo 27. Available from: <http://www.colombiaenergia.com/node/75>.

Ecopetrol. Crudos pesados: tendencia, presente y futuro de Ecopetrol. Informe especial. Bogotá: Revista e+, Departamento de crudos pesados; 2013. Report No.: ISSN: 2346-0555.

Ecopetrol S.A Wep site. [Online]. 2015 [cited 2015 Marzo 27. Available from: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestrempresa/servicios-de-informacion-al-ciudadano>

Fiaco García J. Evaluación de Modelos de Degradación de Polímeros basados en la Lignina. In. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, Master de Ingeniería Mecánica y Materiales. ; 2013. p. 24-29.

García N JA, García P , C Das K. Determination of Kinetic Parameters of Thermal Degradation of Palm Oil Mill By-Products Using Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry. American Society of Agricultural and Biological Engineers, Asabe. 2008; II (51).

Gonçalves A ML, P Mota DA, Cerqueira WV, André D, Martins Saraiva L, Figueira Coelho I, et al. Knowledge of petroleum heavy residue potential as feedstock in refining process using thermogravimetry. Fuel Processing Technology. 2010 September ;(91): p. 983-987.

Guo A, Zhang X, Wang. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. Fuel Processing Technology. 2008 ;(89): p. 643-650.

Gustato. [Online]. 2013 [cited 2015 Marzo 30. Available from: <http://gustato.com/petroleo/crackingtr.html>.

Hormaeche Azumendi JI, De la Borda Delclaux P, De Ormijana Fulgencio TS. El Petróleo y la Energía en la Economía, Los Efectos Económicos de Encarecimiento del Petróleo en la Economía Vasca. Primera ed. Victoria-Gasteiz: Eusko Jaurlaritzaren Argitalpen Zerbitzu Nagusia; 2008.

Jaber JO, Probert SD. Non-isothermal Thermogravimetry and Descomposition Kinetics of Two Jordanian oil Shales under Different Procession Conditions. Fuel Processing Technology. 2000; 63: p. 57-70.

Jiménez Isidro F. Caracterización de Asfáltenos por Descomposición Térmica Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.; 2010

Leguizamo Castellanos F. Predicción del Análisis Elemental por Espectroscopia Foto-acústica en la Región del Infrarrojo Medio y Métodos Químio-métricos a las Fracciones de los Fondos de Vacío, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (leam); 2012.

León AY, Parra. Determination of Molecular Weight of Vacuum Residue and Their SARA Fractions. CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro. 2010 Diciembre; 4(2): p. 101-112.

León Bermúdez AY. Estimación del Rendimiento del Desasfaltado de Fondos de Vacío basado en la Ecuación de Estado de Peng – Robinson y la Técnica de Quimiometría. Bucaramanga: Universidad Industrial De Santander, Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela De Ingeniería Química, Tesis de Maestría En Ingeniería Química; 2009.

León AY, Parra, Grosso JL. Estimation of Critical Properties of Typically Colombian Vacuum Residue SARA Fractions. CT&F Ciencia Tecnología y Futuro. 2008 Diciembre; 3(4): p. 129-142.

Meléndez LV, Lache, Orrego Ruiz A, Pachón Z, Mejía Ospino. Prediction of the SARA Analysis of Colombian Crude Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012; 90(91): p. 56-60.

Meléndez Correa LV. Predicción Del Análisis SARA de Crudos Colombianos Aplicando Espectroscopia FTIR-ATR y Métodos Químico métricos. In. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de espectroscopia atómica y molecular; 2010. p. 21-35

Meléndez Correa LV. Predicción de Propiedades Fisicoquímicas de Productos Destilados del Delayed Coking de Fondos de Vacío a partir de Parámetros Estructurales Determinados por Espectroscopia Infrarroja FTIR-ATR y Métodos Químico-métricos Bucaramanga: Universidad Industria de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Tesis de Maestría ; 2014

Mucha Pasta. [Online]. 2014 [cited 2015 Marzo 30. Available from: <http://www.muchapasta.com/b/var/conversion%20petroleo.php#>.

Orrego Ruiz A, Cabanzo R, Mejía Ospino. Modelos PLS para determinación del Análisis SARA en residuos de vacío y fracciones de destilación molecular usando MIR-ATR. *Revista Ion*. 2014 Mayo; I (43-48)

Oguz Caniaz R, Erkey. Process intensification for heavy oil upgrading using supercritical water. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014; 92: p. 1845-1863.

Orrego Ruiz A. Fraccionamiento por Destilación Molecular y Caracterización de Fondos de Vacío de Crudos Colombianos, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Doctorado en Química; 2014.

Parra Picón SI. Predicción de la Curva de Destilación de Fondos de Vacío de Crudos Colombianos Usando Espectroscopia Foto acústica con Transformada de Fourier en el Infrarrojo Medio y Quimiometría Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química; 2012.

Quintero, López L, De Lima L. Espectroscopia Infrarroja con Transformadas de Fourier - Reflectancia Total Atenuada (IRTF/RTA) Aplicada a la Caracterización de Crudos y su Relación con la Gravedad API. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 2014; 29(2): p. 93-102

Rangel Barrera, Motta Roa. Correlación de las Propiedades de la Carga de Fondos de Vacío y los Rendimientos Obtenidos en los Procesos de Ruptura Térmica Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química; 2006.

Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum fractions. In Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum fractions. Primera ed. Philadelphia: ASTM INTERNATIONAL Standars Worldwide; 2005. p. 95-100.

Rodrigo R RR, Velásquez Barrios R. Destilación Atmosférica y al Vacío en la Industria Del Petróleo. Ingeniator Revista virtual de los programas de ingeniería universidad de San Buenaventura, SECCIONAL. 2012 Julio; III (5): p. 51-84.

Rodrigues Coelho R, Ian , B M, de Mello M, Middea A, Lopez de Souza A. Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of Asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. Fuel Processing Technology. 2006;(87): p. 325-333.

Vargas Patiño E. Predicción del Análisis SARA de Fondos de Vacío Colombianos Utilizando Espectroscopia Foto-acústica en el Infrarrojo Medio y Métodos Quimio-métricos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Tesis pregrado Química.; 2011.

Versan Kok M, Sati Gundogar A. DSC Study on Combustion and Pyrolysis Behaviors of Turkish Crude Oils. Fuel Processing Technology. 2013; 116: p. 110-115.

ANEXOS A: TERMOGRAVIMETRÍA

La técnica de termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando esta es sometida a cambios de temperatura uniforme en una atmósfera controlada. El registro de estos cambios da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

Los ensayos por termogravimetría se realizaron incrementando la temperatura de 25°C a 650°C con velocidades de calentamiento de 5-10-15 °C/min en una termobalanza TA Instruments TGA/2050 en atmósfera inerte controlada con nitrógeno con flujo de 50 ml/min.



FUENTE: LR LANZETTA RENGIFO & CIA LTDA

Figura 2 A. Termograma fondo de vacío D y sus fracciones SARA, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

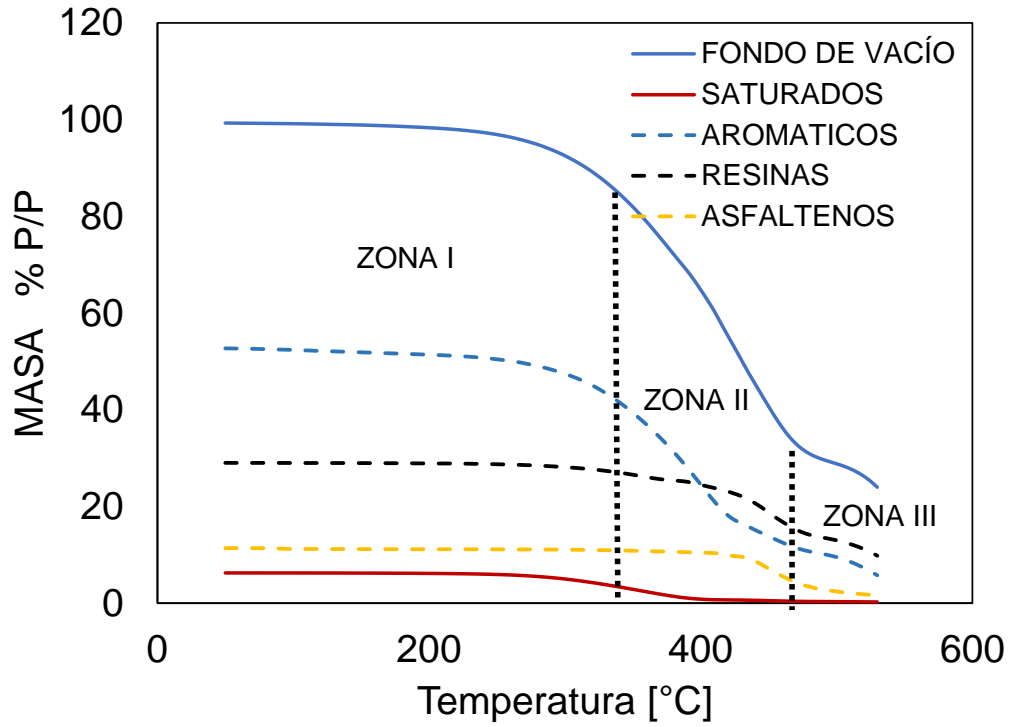


Figura 3 A. Derivada Fondo de Vacío D y sus fracciones SARA $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

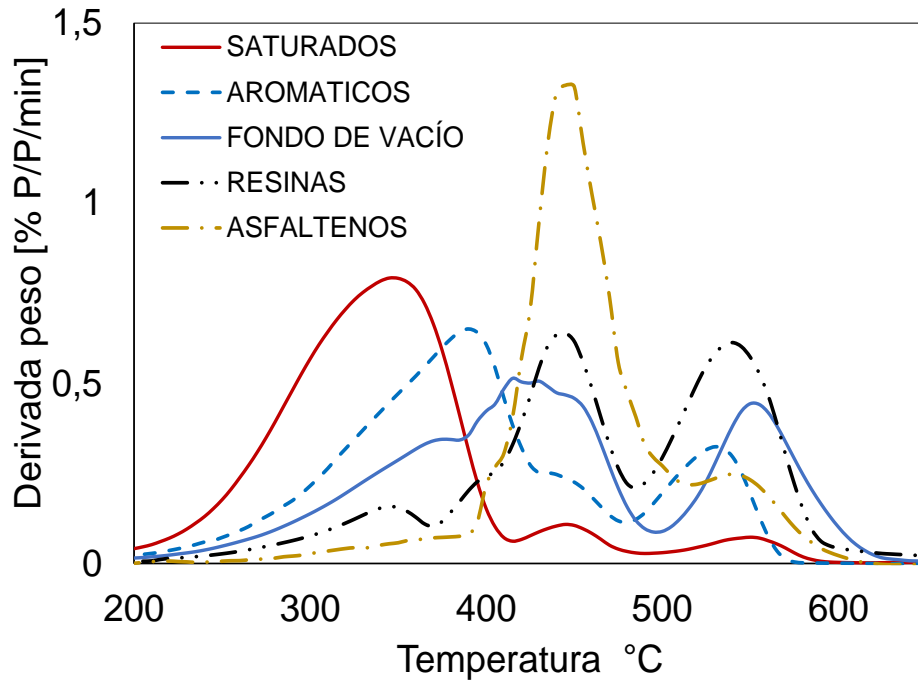


Figura 2 A. Termograma fondo de vacío B y sus fracciones SARA, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

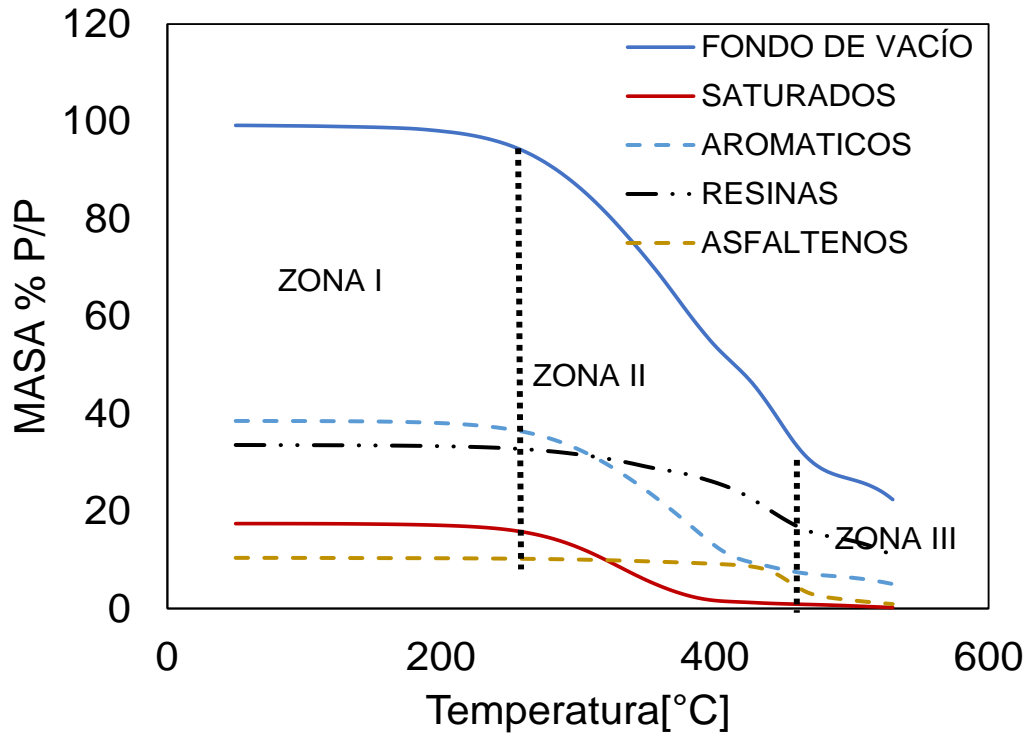


Figura 3 A. Derivada Fondo de Vacío B y sus fracciones SARA $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

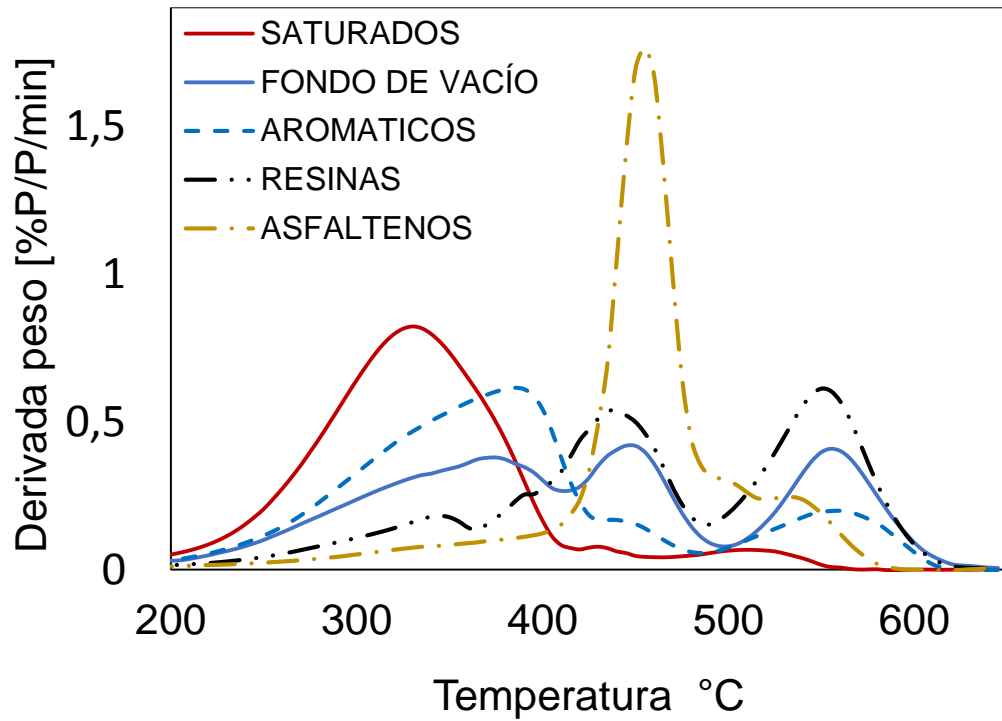


Figura 2 A. Termograma fondo de vacío A y sus fracciones SARA, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

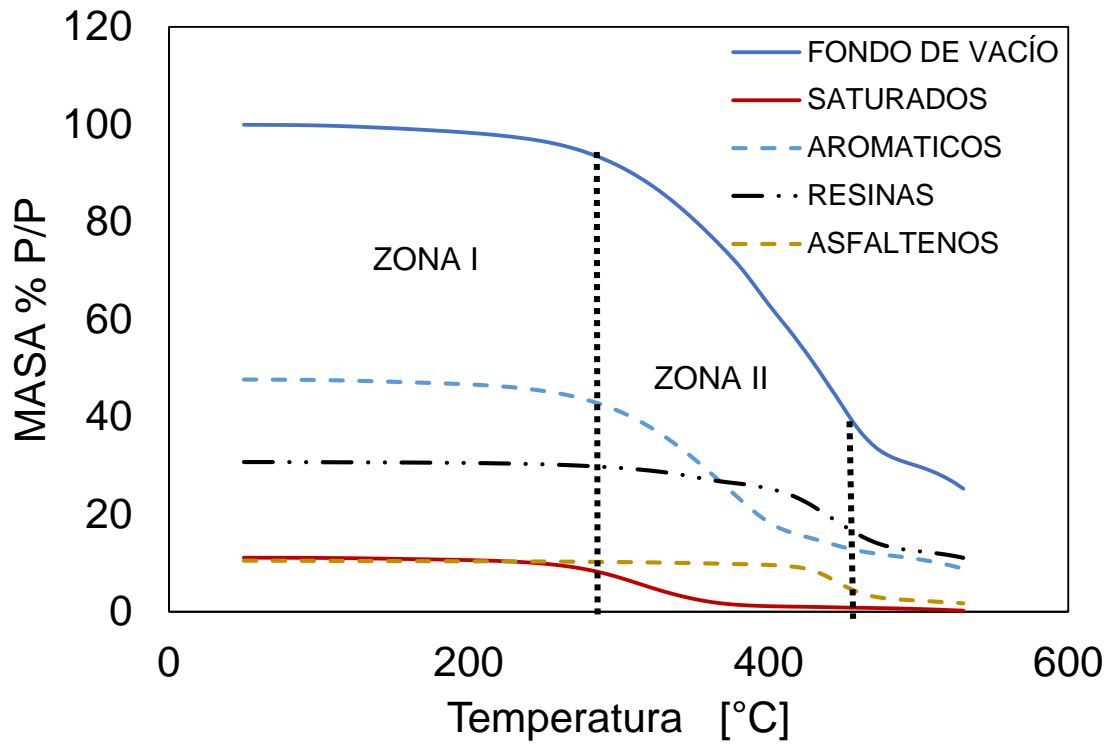


Figura 3 A. Derivada Fondo de Vacío A y sus fracciones SARA $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{Min}$.

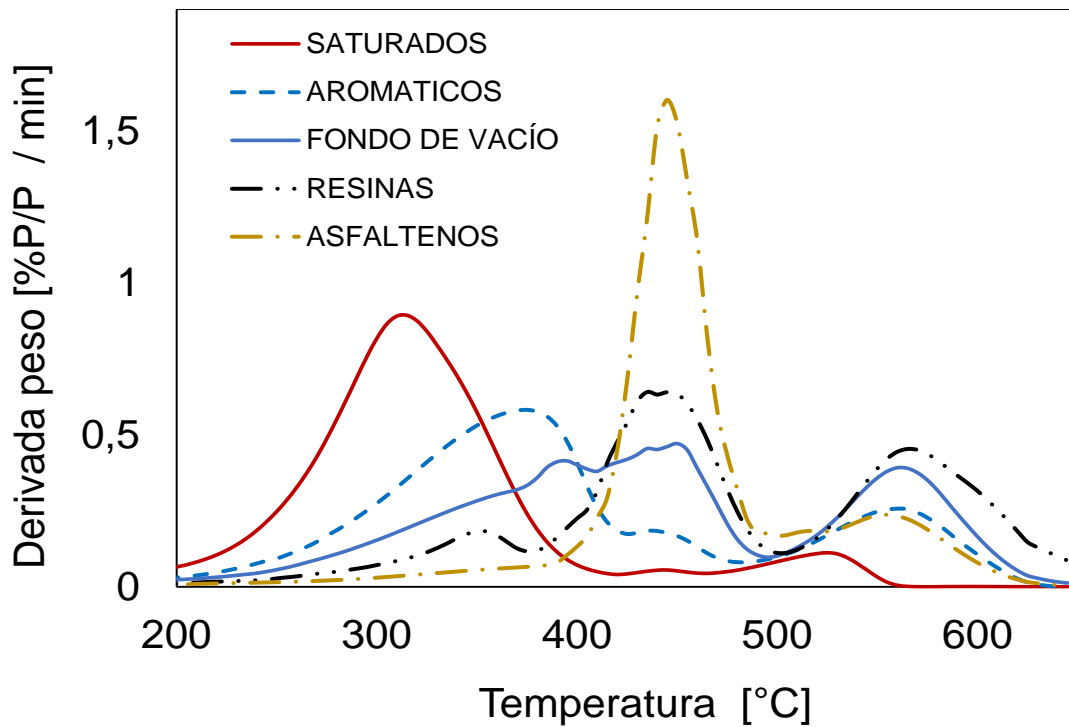


Figura 4 A. Fracción volátil del fondo de vacío A a diferentes velocidades de calentamiento.

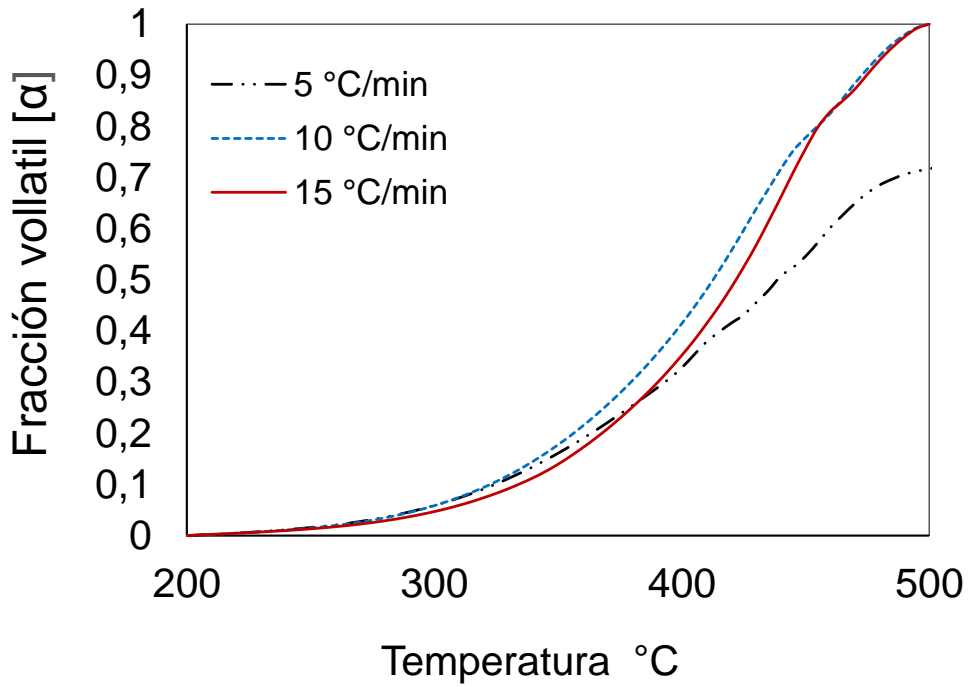


Figura 5 A. Derivada del peso del fondo de vacío A a diferentes velocidades de calentamiento.

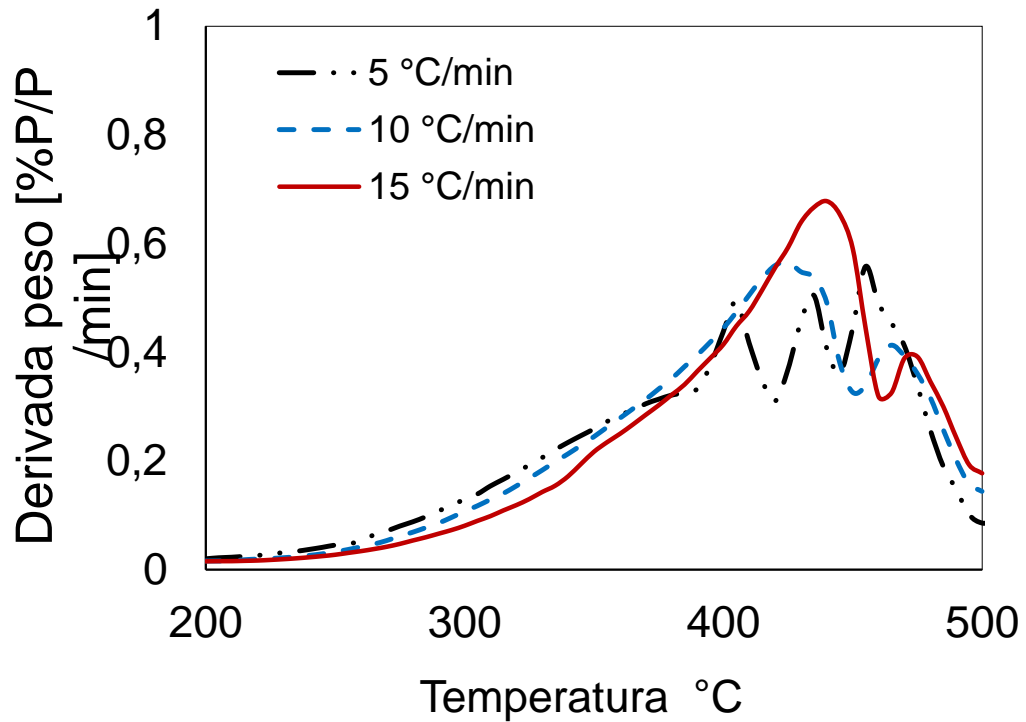


Figura 4 A. Fracción volátil del fondo de vacío B a diferentes velocidades de calentamiento.

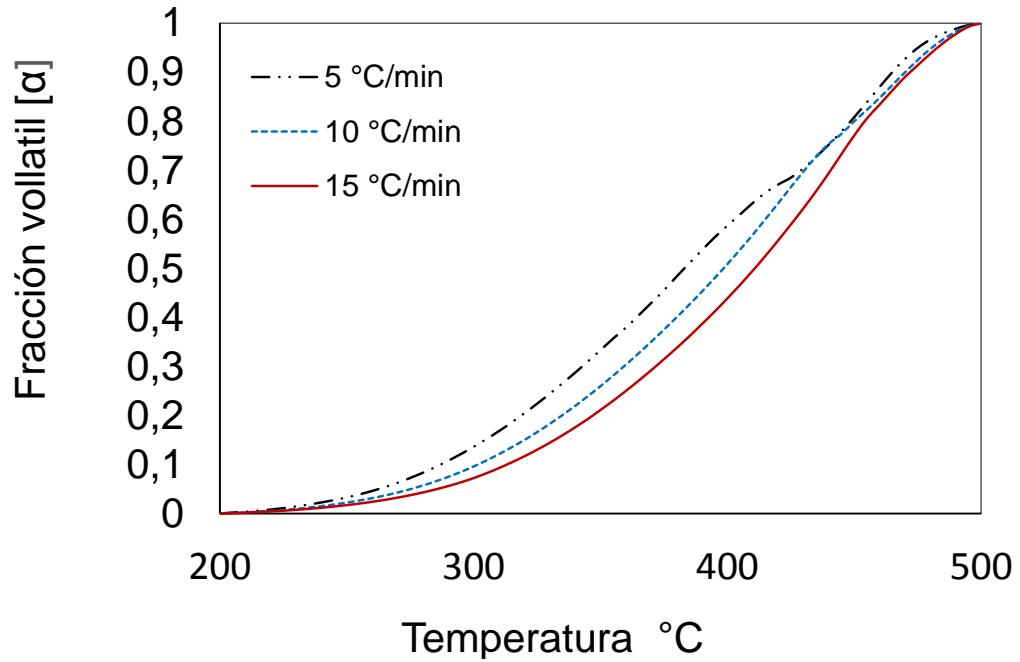


Figura 5 A. Derivada del peso del fondo de vacío B a diferentes velocidades de calentamiento.

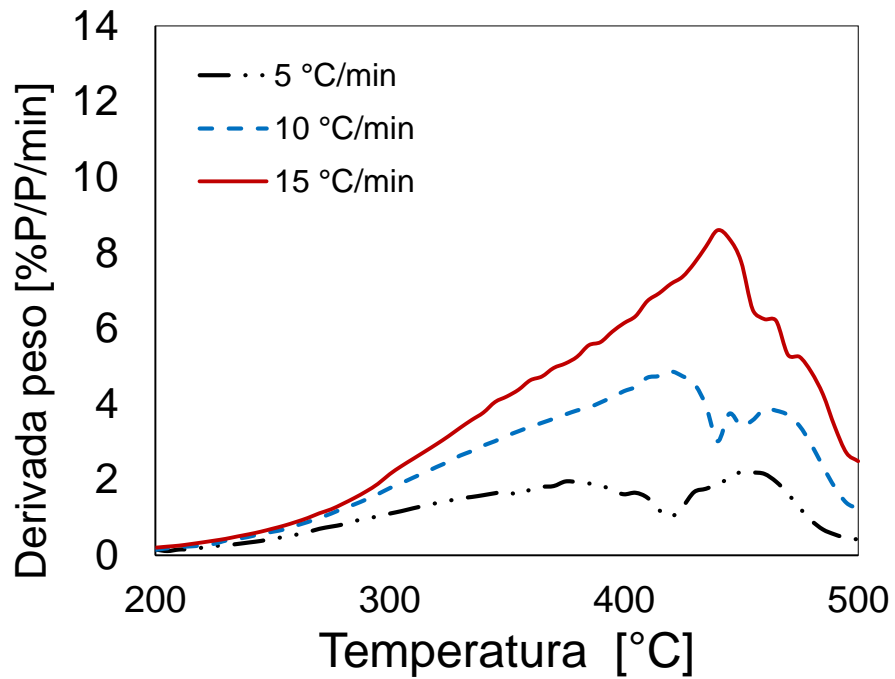


Figura 4 A. Fracción volátil del fondo de vacío C a diferentes velocidades de calentamiento.

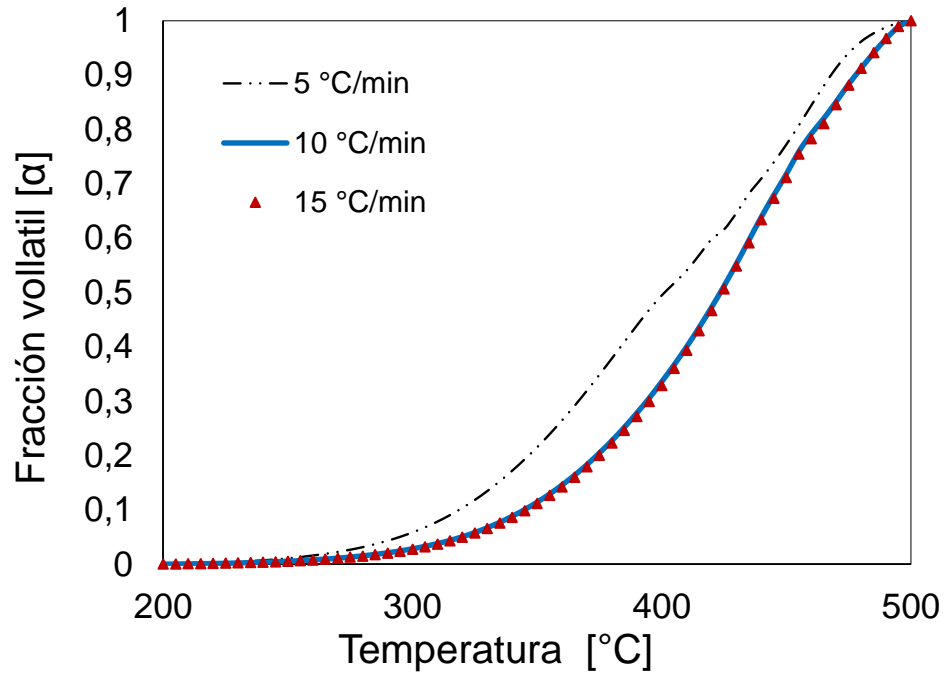
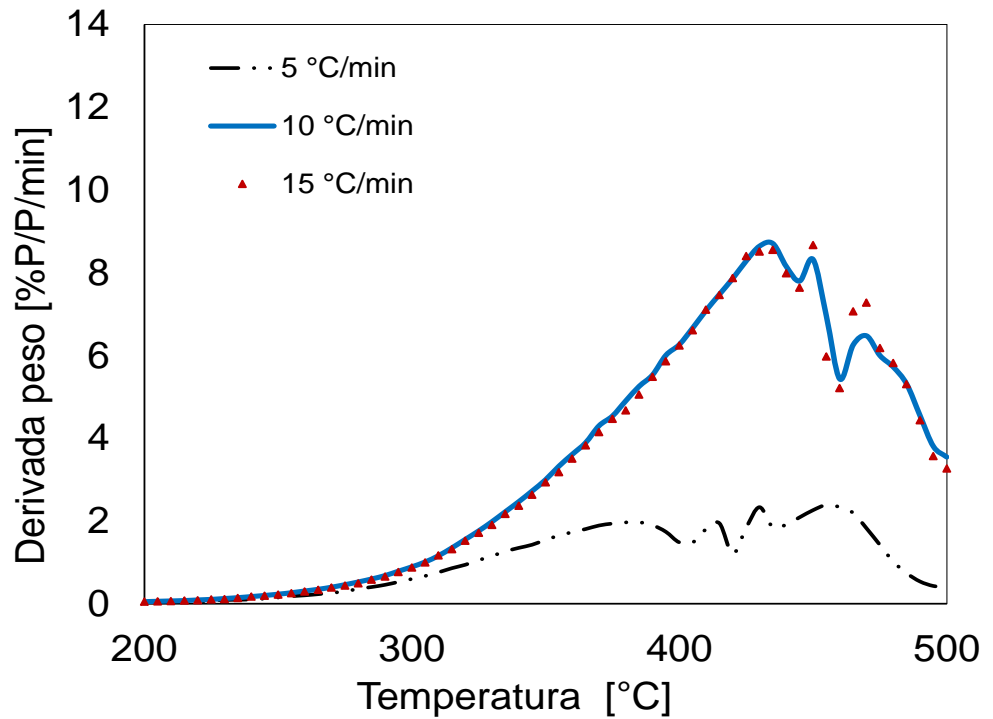


Figura 5 A. Derivada del peso del fondo de vacío C a diferentes velocidades de calentamiento.



MÉTODO DE FRIEDMAN

Para este estudio cinético se determina la fracción volátil o conversión fraccional (α) la cual es una expresión de la pérdida de masa en función del tiempo.

$$\alpha = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f}$$

Donde m_i es la masa inicial $m(t)$ es el valor de la masa en el tiempo y m_f es la masa final.

La forma clásica de analizar la descomposición térmica consiste en suponer que la pérdida de peso depende de la masa y la temperatura con la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha)$$

Donde t es el tiempo, T es la temperatura, $k(T)$ es la constante de velocidad y $f(\alpha)$ es la función de conversión que depende del material. Se asume que la constante de velocidad sigue la ley de Arrhenius y se puede expresar de la siguiente forma:

$$k = A' * e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Cuando la experimentación es dinámica el valor de la temperatura es variable, sin embargo a una velocidad de calentamiento constante con el tiempo.

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

De esta forma la velocidad de la reacción se expresa de la siguiente forma.

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = \beta * \frac{d\alpha}{dT}$$

Para el método dinámico para el caso de un calentamiento lineal programado se obtiene a reemplazar las expresiones en de forma continua. Finalmente se aplica logaritmos para linealizar la expresión.

$$\ln \beta \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f(\alpha)} = \ln A' * e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Finalmente se tiene la siguiente expresion lineal:

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{A'}{\beta} + \frac{-Ea}{RT}$$

Expresado de la siguiente forma se tiene:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T}$$

Donde el $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ es el eje de la ordenada y $\frac{1}{T}$ el eje de la abscisa obteniendo así una tendencia lineal de la expresión donde el $\ln A$ es el punto de corte con el eje y la pendiente corresponde a $\frac{Ea}{R}$.

Por medio del software *TA Instruments Universal Analysis 2000* se analizaron los termogramas y se obtuvieron los datos de la pérdida de masa respecto al tiempo y el cambio de temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento. Por medio del software se estimó el valor de la derivada y de igual manera se obtuvo los datos.

Se generó una tabla de T, %W, derivada (d %W/dt). Con la pérdida de masa se estimó la fracción volátil, de esta forma se encontraron los valores de la derivada y temperatura a la misma fracción volátil para cada una de las curvas generadas a tres velocidades de calentamiento.

Los resultados obtenidos en esta metodología se presentan en las siguientes figuras.

Los valores de la energía de activación y factor pre exponencial se reportan en la tabla 4.

Figura 6 A. Método diferencial de Friedman del fondo de vacío C en el intervalo de 200-500 [°C].

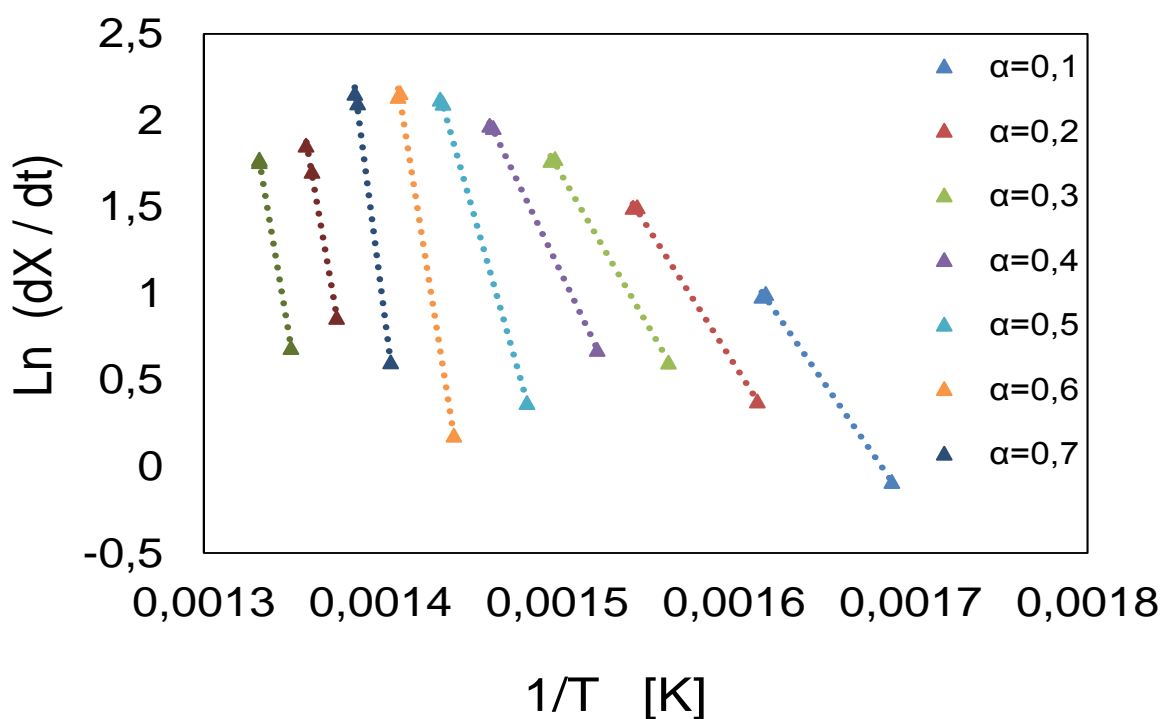
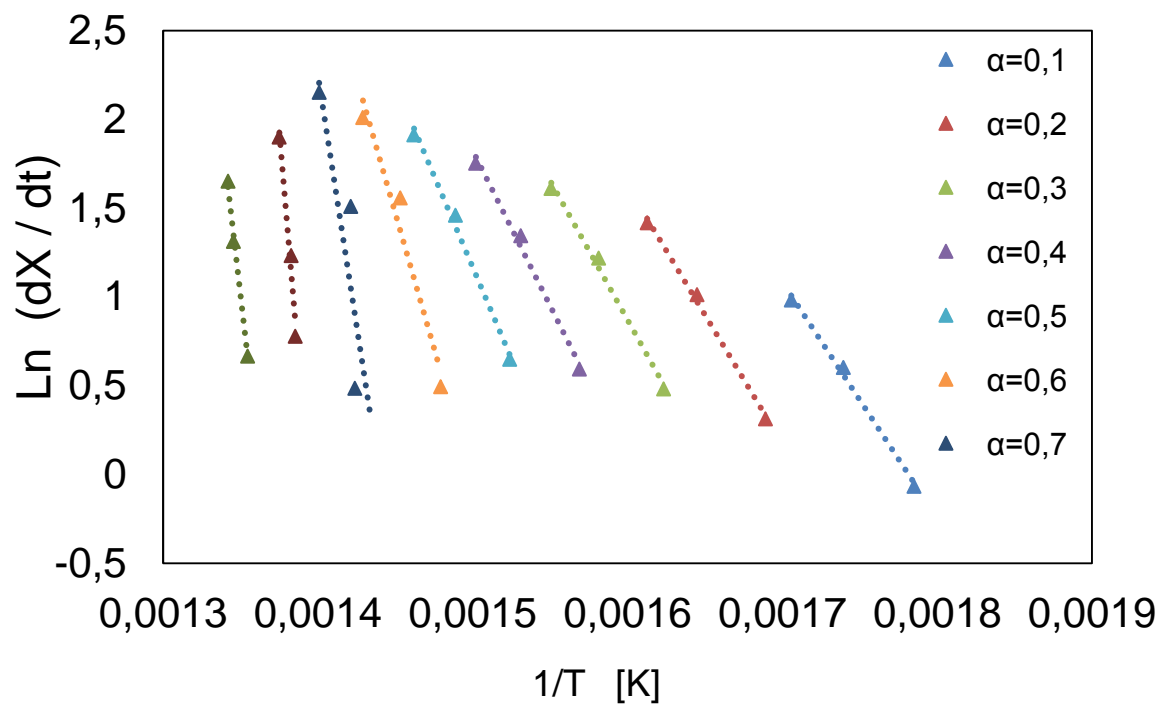


Figura 6 A. Método diferencial de Friedman del fondo de vacío B en el intervalo de 200-500 [°C].



ANEXO B: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO FTIR-ATR

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional. [5] [7]

Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), es una técnica que ha sido cada vez más adoptada como herramienta analítica en campos como la farmacéutica, alimentos, ambiental y petroquímico; debido a que presenta ventajas sobre otras técnicas analíticas, tales como capacidad de registrar espectros IR de muestras sólidas y líquidas.

La reflectancia Total Atenuada (ATR), Es un tipo de espectroscopia de reflexión interna, en la cual la muestra se encuentra en contacto con un elemento de reflexión interna (IRE) de alto índice de refracción. La radiación infrarroja es enfocada sobre el IRE, donde es reflejada y finalmente es dirigida a un detector.

Los espectros obtenidos mediante la técnica ATR son muy similares a los espectros de transmisión comunes, aunque existen algunas diferencias significativas. Una de ellas es causada por la profundidad de penetración de la radiación en la muestra.

Las siguientes tablas representan la asignación de bandas para cada para las diferentes zonas del espectro ya sea para la región alifática como la aromática.

Tabla B. Asignación de bandas características para los espectros de distintos tipos de crudos venezolanos. Dónde: ν (alargamiento), δ (flexión), ω (abanico), τ (torsión), ρ (balanceo), s (simétrica), as (asimétrica).

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de banda
2872, 2962, 2953, 2926	ν C-H alifático de grupos CH ₂ y CH

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de banda
1700	ν C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y/o amidas
1600	ν C=C en sistemas aromáticos
1460	δ_{as} C-H del grupo CH ₃ y δ_s C-H (tijereteo) del grupo CH ₂ .
1375	δ_s C-H (tijereteo) del grupo CH
1350-1150	ω y τ del grupo CH ₂ junto con un grupo de bandas relacionadas a las vibraciones de ν y δ de grupos éteres, ácidos carboxílicos, aromáticos o fenoles
1030	ν S=O perteneciente a grupos sulfóxidos.
870, 812, 743	ω C-H y τ C-H correspondientes con sistemas aromáticos condensados.
724	ρ (CH ₂) _n oscilación en fase (n≥4)

ANEXO C: REACTIVIDAD (CRAQUEO TERMICO) EN REACTOR BATCH

Durante la etapa de reactividad se llevaron a cabo los siguientes procesos como protocolo para el desarrollo de la investigación, los siguientes hacen parte de la separación de productos obtenidos durante el craqueo y su posterior purificación.

Se realizó el balance de masa con los productos obtenidos durante el craqueo térmico, posteriormente se inició el proceso de purificación de los productos, donde se diluyo con tolueno los productos obtenidos en la reactividad, con el fin de separar los destilados generados puesto que el coque es insoluble en tolueno. Se hizo un proceso de separación solido-liquido utilizando la filtración, proceso que se realizó en condiciones de vacío con el fin de separar la mayor cantidad posible de maltenos inmersos en el coque. En esta etapa para obtener la cantidad exacta de coque se realizó una extracción soxhlet eliminado de esta forma todas las trazas de maltenos presentes en la muestra de coque, por otro por medio de la roto-evaporación se recuperó la cantidad de destilados y el solvente utilizado en este y los procesos anteriores.

Se hizo la reactividad de fondos de vacío y sus maltenos con el fin de evaluar el aporte de la fracciones SARA en la formación de los productos obtenidos durante el craqueo térmico como son coque, destilados y gases.

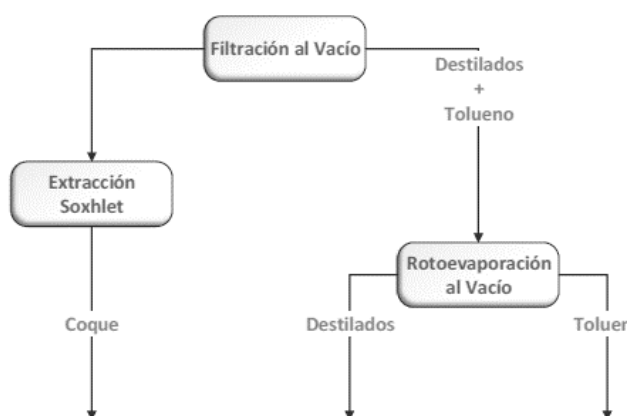


Figura 8. Porcentaje en peso de los productos obtenidos por craqueo térmico del fondo vacío A.

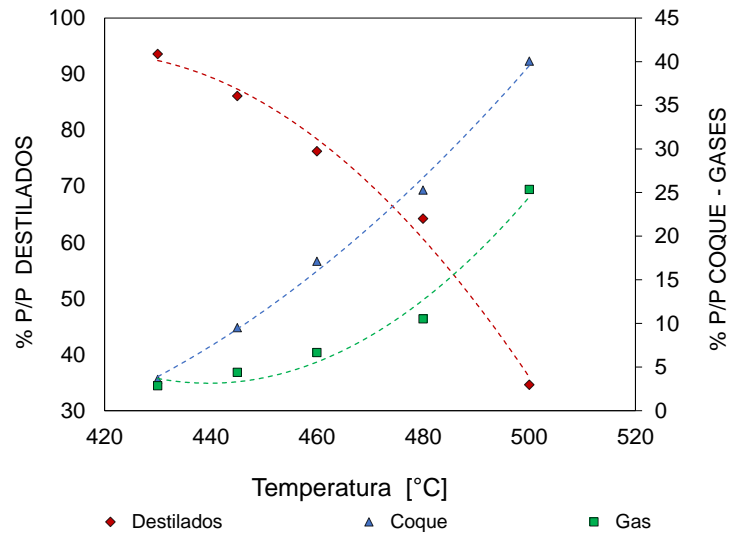


Figura 9C. Formación de coque para el fondo de vacío A y sus fracciones de maltenos y asfaltenos.

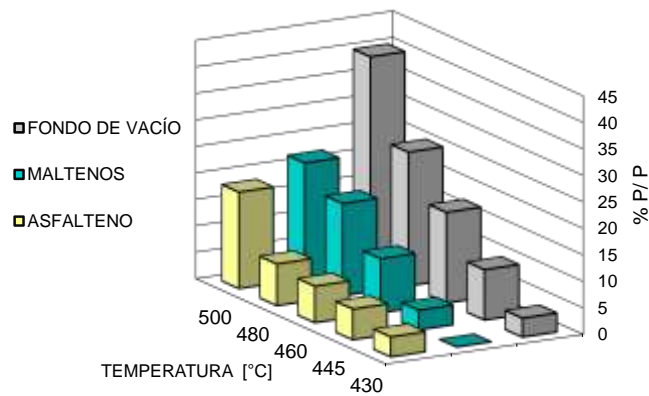


Figura 10C. Formación de destilados fondo de vacío A, aporte Maltenos y asfaltenos.

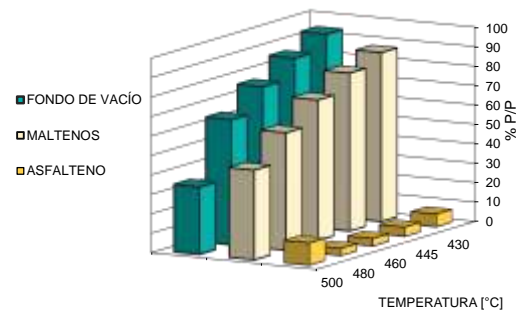


Figura 11C. Formación de gases fondo de vacío A, aporte Maltenos y

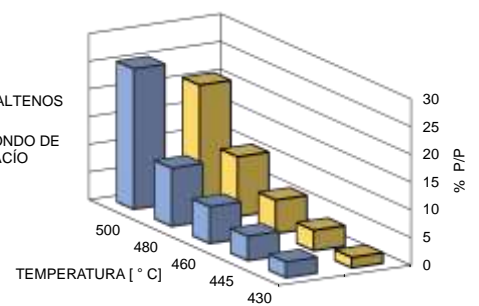


Figura 8. Porcentaje en peso de los productos obtenidos por craqueo térmico del fondo vacío B.

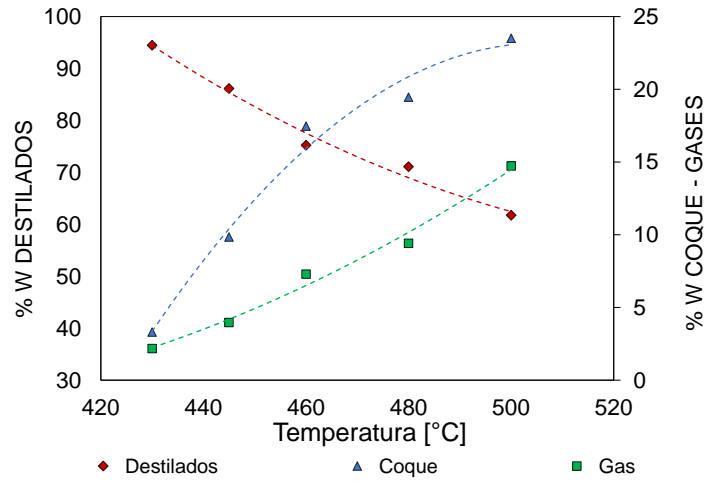


Figura 9C. Formación de coque en el fondo de vacío B y comparación del aporte de la fracción de maltenos (SAR) y asfaltenos a diferentes temperaturas de craqueo.

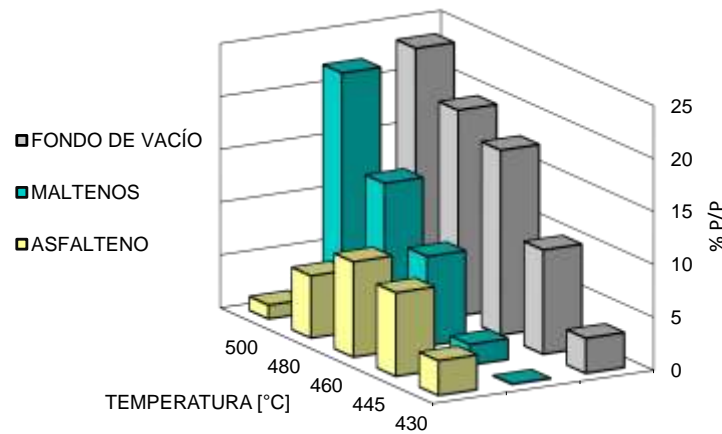


Figura 10C. Formación de destilados fondo de vacío B, aporte Maltenos y asfaltenos.

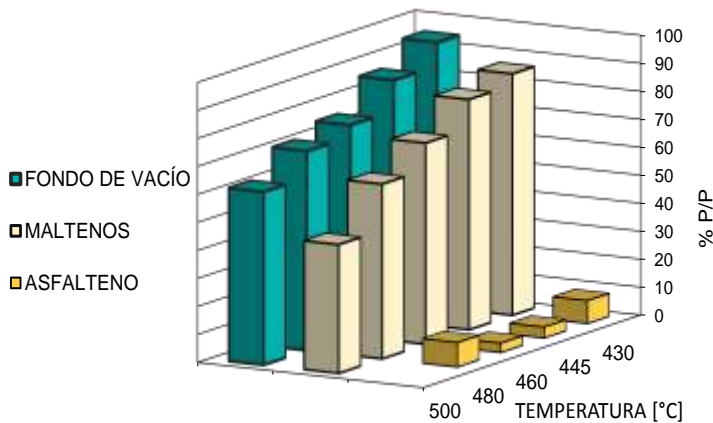


Figura 11 Formación de gases fondo de vacío B, aporte Maltenos y asfaltenos.

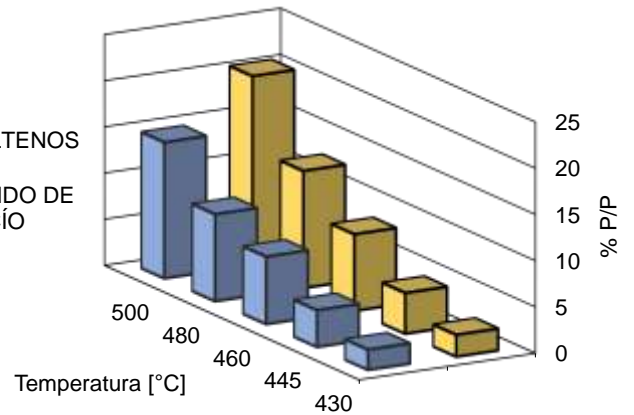


Figura 8. Porcentaje en peso de los productos obtenidos por craqueo térmico del fondo vacío E.

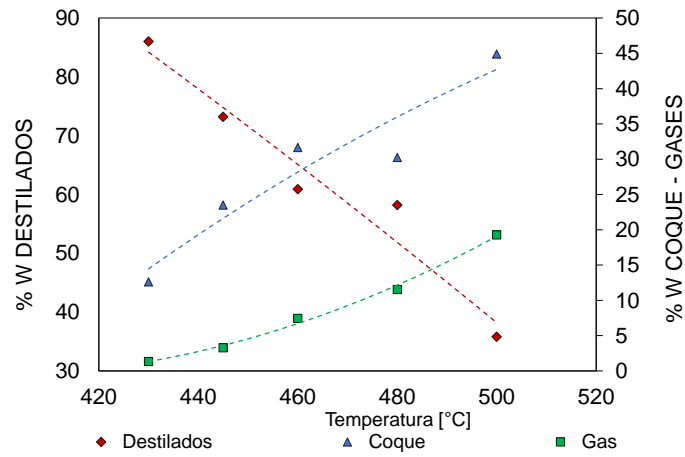


Figura 9C. Formación de coque en el fondo de vacío E y comparación del aporte de la fracción de maltenos (SAR) y asfaltenos a diferentes temperaturas de craqueo.

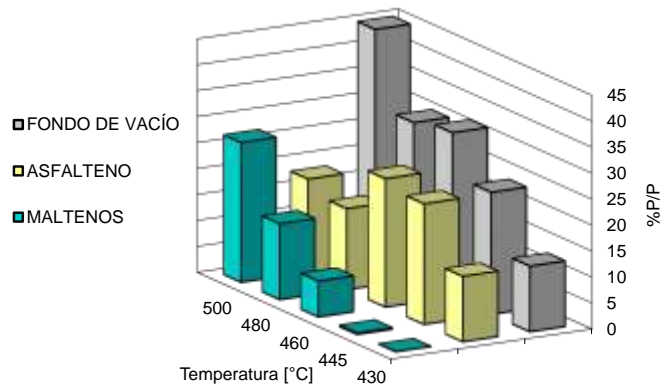


Figura 10C. Formación de destilados fondo de vacío E, aporte Maltenos y asfaltenos.

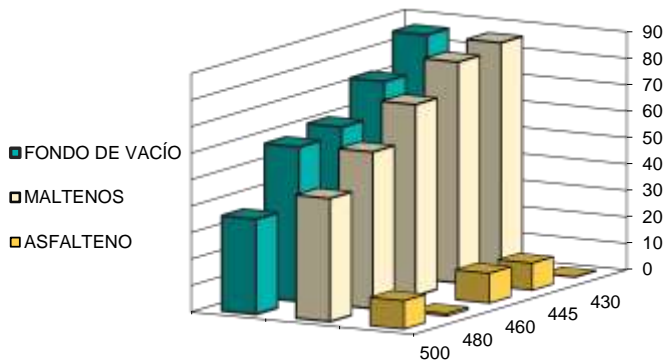


Figura 11C. Formación de gases fondo de vacío E, aporte Maltenos y asfaltenos.

