



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES SARA  
DE CRUDOS PROVENIENTES DE  
HIDRODESINTEGRACIÓN”**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO**

**PRESENTA**

**YATZIRIH FERNÁNDEZ SALGADO**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**



**CIUDAD DE MÉXICO**

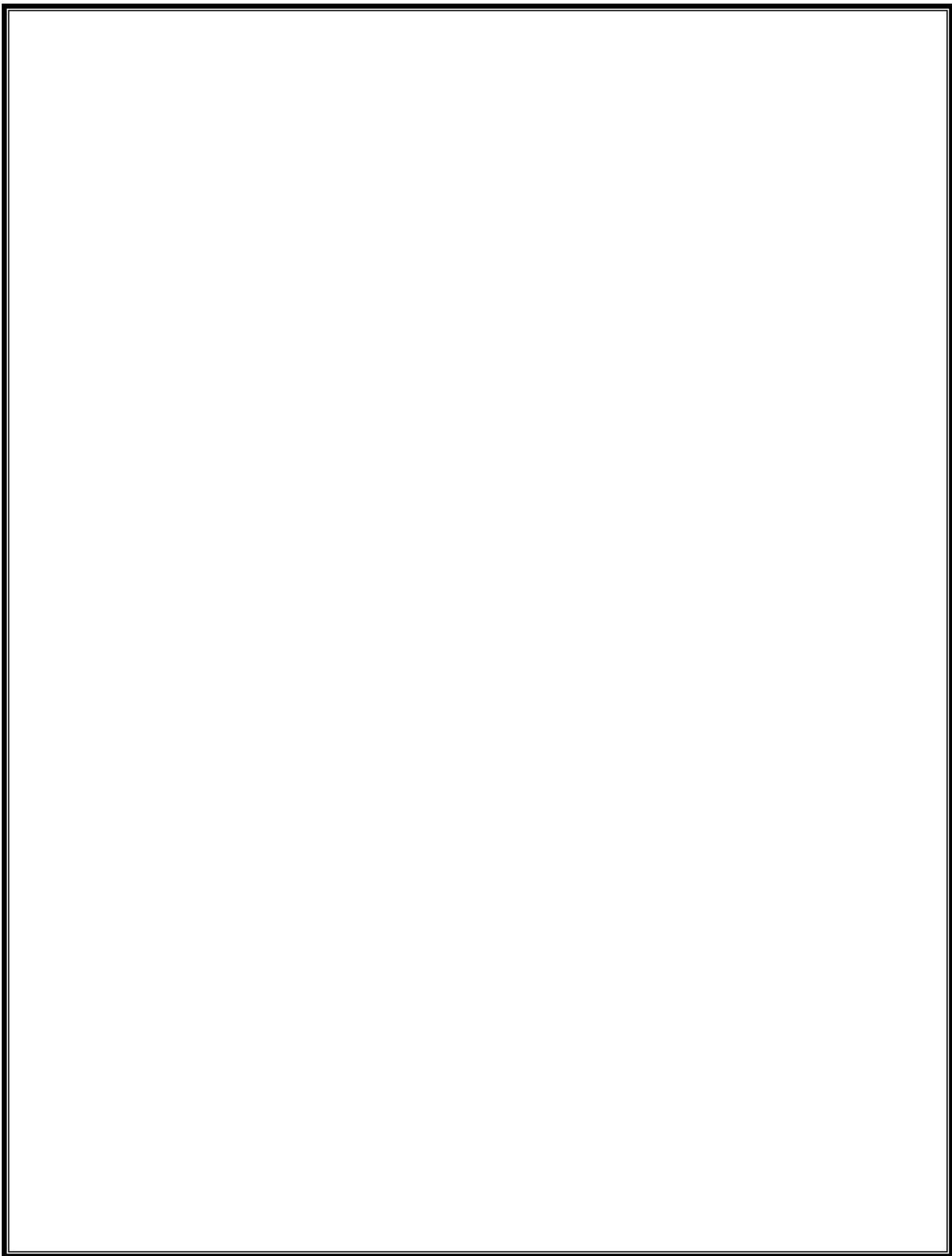
**MARZO 2017**



# Contenido

	<u>Página</u>
LISTA DE TABLAS.....	I
LISTA DE FIGURAS .....	II
DEDICATORIA .....	IV
AGRADECIMIENTOS .....	V
RESUMEN.....	VI
INTRODUCCIÓN .....	VII
CAPÍTULO I. GENERALIDADES .....	1
1.1    EL PETRÓLEO .....	1
1.1.1    Composición.....	1
1.1.2    Clasificación.....	2
1.1.3    Situación en México.....	4
1.2    HIDRODESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN FASE DISPERSA .....	5
1.2.1    Descripción del proceso .....	5
1.2.2    Hidrodesintegración en fase dispersa.....	6
1.2.3    Catalizadores de hidrodesintegración en fase dispersa .....	7
1.3    ANÁLISIS SARA (SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFALTENOS) .....	8
1.3.1    Saturados .....	11
1.3.2    Aromáticos .....	12
1.3.3    Resinas .....	14
1.3.4    Asfaltenos.....	14
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL .....	18
2.1    MATERIAS PRIMAS .....	18
2.2    FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO .....	19
2.2.1    Destilación atmosférica.....	21
2.2.2    Desasfaltado .....	22
2.3    FRACCIONAMIENTO SAR.....	29
2.3.1    Remoción de insolubles en <i>n</i> -heptano remanentes .....	31
2.3.2    Separación de saturados, aromáticos y resinas (SAR) .....	32
2.4    CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS .....	37
2.4.1    Caracterización del DAO, cortes ligeros menores a 260°C y fondos .....	37
2.4.2    Caracterización de las fracciones SARA .....	38

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	41
3.1 DESTILACIÓN DE CRUDOS.....	41
3.1.1 Caracterización de productos .....	43
3.2 DESASFALTADO DE CRUDOS.....	49
3.2.1 Caracterización del DAO .....	51
3.2.2 Caracterización de asfaltenos .....	53
3.3 FRACCIONAMIENTO SAR.....	56
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES SAR.....	60
3.4.1 Saturados .....	61
3.4.2 Aromáticos .....	62
3.4.3 Resinas .....	64
CONCLUSIONES .....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67



# LISTA DE TABLAS

	<u>Página</u>
Tabla 1. Clasificación de hidrocarburos en función al factor $K_{UOP}$ <sup>[5]</sup> .....	3
Tabla 2. Clasificación de petróleos de acuerdo al U.S. Bureau of Mines .....	3
Tabla 3. Clasificación de los tipos de petróleo de acuerdo a la gravedad API <sup>[8]</sup> .....	4
Tabla 4. Producción de hidrocarburos líquidos (miles de barriles diarios) <sup>[14]</sup> .....	5
Tabla 5. Comparación de tipos de reactores para hidrodesintegración .....	7
Tabla 6. Propiedades de los crudos utilizados.....	18
Tabla 7. Composición elemental por fluorescencia de rayos X de los minerales usados como catalizadores .....	19
Tabla 8. Propiedades del <i>n</i> -heptano .....	23
Tabla 9. Propiedades del tolueno .....	27
Tabla 10. Pruebas y cantidad de muestra recuperada para la caracterización de las fracciones SARA .....	31
Tabla 11. Balance de masa experimental de la destilación .....	41
Tabla 12. Balance de masa normalizado de la destilación .....	42
Tabla 13. Propiedades de la fracción ligera de los crudos analizados. ....	45
Tabla 14. Propiedades de los fondos de destilación de los crudos analizados.....	48
Tabla 15. Balance de masa experimental del proceso de desasfaltado .....	49
Tabla 16. Balance de masa normalizado del proceso de desasfaltado .....	49
Tabla 17. Balance de masa general de la destilación y desasfaltado .....	50
Tabla 18. Propiedades de los DAO's de los crudos analizados .....	51
Tabla 19. Propiedades de los asfaltenos.....	53
Tabla 20. Balance de masa experimental del fraccionamiento SAR .....	56
Tabla 21. Balance de masa normalizado del fraccionamiento SAR .....	56
Tabla 22. Balance de masa del proceso de fraccionamiento del DAO .....	57
Tabla 23. Balance de masa del desasfaltado + fraccionamiento SAR .....	58
Tabla 24. Balance de masa global .....	59
Tabla 25. Caracterización de los saturados .....	62
Tabla 26. Caracterización de los aromáticos.....	63
Tabla 27. Caracterización de las resinas .....	64

# LISTA DE FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1. Estimación del consumo mundial de energía. Total: 16,500 millones de toneladas equivalentes en el año 2030 <sup>[2]</sup> .....	1
Figura 2. Viscosidad, densidad y gravedad API para diferentes crudos <sup>[9,10]</sup> .....	4
Figura 3. Método de separación de las fracciones SARA.....	9
Figura 4. Esquema de la separación SARA <sup>[31]</sup> .....	10
Figura 5. Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados.....	11
Figura 6. Pentadecano .....	12
Figura 7. Ejemplos de compuestos aromáticos con radicales alquilo <sup>[28]</sup> .....	13
Figura 8. Estructuras aromáticas <sup>[28]</sup> .....	13
Figura 9. Estructura del compuesto aromático tetralina.....	13
Figura 10. Pentaceno .....	13
Figura 11. Ejemplo de estructuras presentes en la fracción de resinas <sup>[36]</sup> .....	14
Figura 12. Modelo estructural de la micela de un crudo <sup>[28]</sup> .....	15
Figura 13. Asfaltenos, la familia de mayor peso molecular y polaridad del petróleo <sup>[40]</sup> .....	15
Figura 14. Posibles estructuras moleculares de los asfaltenos .....	16
Figura 15. Reactor Parr modelo 4848 .....	19
Figura 16. Metodología para la separación y caracterización de las fracciones SARA de acuerdo al método ASTM D 2007-11.....	20
Figura 17. Equipo de destilación atmosférica .....	21
Figura 18. Obtención del DAO, asfaltenos e insolubles en tolueno mediante el proceso de desasfaltado .....	22
Figura 19. Diagrama del equipo de desasfaltado .....	23
Figura 20. Filtración de insolubles en <i>n</i> -heptano .....	25
Figura 21. Insolubles en <i>n</i> -heptano precipitados.....	25
Figura 22. Equipo de extracción Soxhlet para lavado de insolubles en <i>n</i> -heptano.....	26
Figura 23. Separación del DAO y el <i>n</i> -heptano .....	28
Figura 24. Fraccionamiento SARA.....	29
Figura 25. Equipos y materiales para el fraccionamiento SAR .....	30
Figura 26. Filtración de la muestra DAO.....	32
Figura 27. Columnas de separación SAR.....	32
Figura 28. Montaje del sistema para la obtención de saturados.....	33
Figura 29. Montaje del sistema para la obtención de aromáticos .....	34
Figura 30. Filtración de resinas .....	35
Figura 31. Evaporación del disolvente en las fracciones SAR .....	35
Figura 32. Técnicas de caracterización de muestras .....	37
Figura 33. Diagrama de flujo de destilación atmosférica.....	41
Figura 34. Rendimiento de las fracciones ligeras con respecto al metal activo en el catalizador..	42

	<u>Página</u>
Figura 35. Relación H/C de los productos de destilación de los crudos analizados .....	43
Figura 36. Porcentaje de HDS de los productos de destilación .....	44
Figura 37. Conversión del residuo de vacío de los fondos con respecto al metal activo del catalizador .....	48
Figura 38. Diagrama de flujo del desasfaltado.....	49
Figura 39. Porcentaje de catalizador recuperado en los insolubles en tolueno obtenidos .....	50
Figura 40. Conversión del residuo de vacío y porcentaje de HDS de los maltenos con respecto a la cantidad de metal activo en el catalizador.....	52
Figura 41. Porcentaje de carbonos aromáticos en los asfaltenos de los crudos analizados .....	54
Figura 42. Diagrama de flujo del fraccionamiento del DAO .....	56
Figura 43. Fraccionamiento del DAO .....	57
Figura 44. Diagrama de flujo del desasfaltado + fraccionamiento SAR.....	58
Figura 45. Balance de masa de la destilación + desasfaltado + fraccionamiento SAR.....	58
Figura 46. Conversión de las fracciones pesadas a ligeras con respecto al metal activo en el catalizador .....	59
Figura 47. Relación H/C de las fracciones SARA de los crudos analizados .....	60
Figura 48. Peso molecular promedio (Mw) de las fracciones SAR con respecto al contenido de metal activo en el catalizador .....	60
Figura 49. Porcentaje de carbonos aromáticos en las fracciones SAR de los crudos analizados ..	61

## DEDICATORIA

*La presente tesis está dedicada de manera muy especial a Dios, ya que gracias a él he logrado concluir mi carrera.*

*A mis abuelitos María Cuevas y Aureliano Salgado por sentar en mí las bases de responsabilidad y deseos de superación, por su sacrificio y esfuerzo, pero sobre todo porque ellos siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo y sus consejos para hacer de mí una mejor persona.*

*A mis padres Tere Salgado y Orlando Fernández por formarme como una mujer de bien llena de valores, fe y amor que son guía para mi vida y la de mis hermanos.*

# AGRADECIMIENTOS

A Dr. Jorge Ancheyta Juárez por brindarme la oportunidad de trabajar en el área (síntesis e hidrotratamiento) de investigación que dirige del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, experiencia, paciencia y motivación ha logrado en mí que pueda terminar mis estudios con éxito.

Al M. en C. Alexander Quitian Arciniegas por apoyarme constantemente con sus conocimientos, enseñanzas, consejos y experiencias durante este proyecto.

A todo el cuerpo académico de la ESIQIE, a todos y cada uno de mis profesores que crearon cimientos durante mi formación como profesional.

A todos mis compañeros del laboratorio de síntesis e hidrotratamiento del IMP que de algún modo aportaron con sus conocimientos mejoras para este proyecto, así como su valiosa amistad durante este periodo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología “CONACYT” por los recursos otorgados como ayudante de investigador para apoyar y cooperar en el desarrollo de los proyectos de investigación.

A mis hermanos, Patsy y Alexis por su apoyo incondicional y motivación para culminar este proyecto.

A la familia Nava Ramírez por brindarme su apoyo moral y adoptarme como un miembro más de la misma.

# RESUMEN

Varios crudos mejorados obtenidos por hidrodeseintegración en fase dispersa en condiciones de severidad baja a partir de un crudo pesado de 13°API utilizando catalizadores pulverizados de grado analítico y mineral, se fraccionaron en cortes ligeros inferiores a 260°C, maltenos, asfaltenos e insolubles en tolueno. Los maltenos se separaron en saturados, aromáticos y resinas.

Las fracciones se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas, incluyendo análisis elemental, peso molecular por cromatografía de permeación de gel, resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y difracción de rayos X.

El fraccionamiento permitió comprender las propiedades y la conversión de las diferentes fracciones del crudo mejorado obtenidas durante la hidrodeseintegración catalítica en fase dispersa en condiciones de severidad baja con diferentes tipos de catalizadores: óxido de hierro (de pureza analítica), hematita A y magnetita (ambos de origen mineral). Los resultados sugieren que este tipo de reacciones tienen lugar por mecanismo de iniciación de radicales libres y el catalizador tiene la función de hidrogenar estos radicales libres y los anillos aromáticos.

Sin embargo, la conversión de los anillos aromáticos presentes en las diferentes fracciones y la mejora de las propiedades de los crudos tratados con hidrógeno se deben principalmente a la hidrodeseintegración de cadenas alifáticas. Por lo tanto, las propiedades del crudo mejorado se deben al aumento de las fracciones ligeras con puntos de ebullición inferiores a 260°C, al incremento en la fracción de saturados y aromáticos, así como a la conversión alta de resinas y reducción baja de contenido de asfaltenos.

# INTRODUCCIÓN

La gran disponibilidad de crudos pesados en México y en el mundo ha forzado la búsqueda de nuevas tecnologías para el mejoramiento de sus propiedades físicas y químicas con el fin de facilitar no sólo su refinación sino además su manejo y transporte por ductos. Dentro de estas tecnologías, se encuentran los procesos de hidrodeseintegración catalítica en fase dispersa, en donde los crudos pesados se mejoran mediante el rompimiento térmico de sus fracciones más pesadas (gasóleos y residuos) y su posterior hidrogenación catalítica, lo cual aumenta el contenido de las fracciones más ligeras y de mayor valor comercial. Adicionalmente, este tipo de proceso produce crudos mejorados o hidrodeseintegrados con menor contenido de azufre y nitrógeno.

La caracterización de los crudos pesados y sus crudos mejorados es de vital importancia en el estudio de los procesos de mejoramiento de crudos pesados porque permiten conocer el grado de conversión alcanzado, proporcionan la información necesaria para el diseño del proceso y sus equipos e incluso permiten identificar los fenómenos de reacción que tienen lugar durante el proceso. El grado de conversión y la información para el diseño de los procesos de mejoramiento normalmente solo requiere la medición de la gravedad API, la viscosidad, el contenido de azufre y la curva de destilación por cualquier método estandarizado. En cambio, para la comprensión de los fenómenos de reacción que ocurren en los procesos de mejoramiento es necesario identificar los cambios químicos y estructurales que sufren cada uno de los compuestos que conforman al crudo. Debido a los miles de compuestos que componen a los crudos en la práctica esto no es factible y a menudo se recurre al estudio de los cambios físicos o químicos de sus pseudo-componentes, los cuales se tratan como un compuesto puro pero que agrupan compuestos con propiedades similares, ya sea por su intervalo de temperatura de ebullición (naftas, destilados, querosinas, entre otros) o por diferencias de solubilidad con respecto a diferentes disolventes.

En el análisis SARA se realiza el fraccionamiento de los crudos pesados e hidrodeseintegrados en compuestos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) por cromatografía líquida, basándose en la selectividad de disolventes como *n*-heptano, tolueno o acetona y la interacción entre la muestra y sólidos superficialmente activos. La norma ASTM D 2007-11 es el método estandarizado de mayor aplicación para separar cuantitativamente la muestra de hidrocarburo, en las cuatro clases de grupos químicos del análisis SARA. Este método aplica a muestras de hidrocarburos con puntos de ebullición mayores a 260°C. El análisis se inicia con la precipitación de los asfaltenos por la acción de *n*-alcanos, como *n*-pentano o *n*-heptano. Posteriormente, la fracción desasfaltada, se separa por cromatografía de elusión en columna, con la ayuda de diferentes fases estacionarias y disolventes de polaridad variada. De cada fracción eluída se remueve el disolvente por evaporación y el análisis SARA se completa por la determinación de los pesos de las fracciones.

En este trabajo se estudiaron las propiedades de los asfaltenos y maltenos de los crudos obtenidos por hidrodeseintegración en fase dispersa en condiciones de severidad baja utilizando tres catalizadores, dos de origen mineral (hematita A y magnetita) y uno de grado analítico (óxido de hierro), con el fin de identificar la fracción responsable de la mejora de las propiedades de transporte.

En el primer capítulo se define el petróleo, su composición, métodos de clasificación con base en su factor de caracterización ( $K_{UOP}$ ), gravedad API, contenido de azufre, entre otros y, una explicación general acerca de lo que es la hidrodeseintegración catalítica en fase dispersa, finalmente se explica con más detalle el análisis SARA así como cada una de las fracciones.

En el segundo capítulo se describe la metodología y la descripción de las actividades experimentales desarrolladas, como el material y reactivos utilizados, el procedimiento de la destilación atmosférica, desasfaltado y el fraccionamiento de saturados, aromáticos y resinas (SAR) hasta la obtención de las cuatro fracciones SARA. Al final del capítulo se describe la caracterización realizada para cada fracción obtenida de ligeros, fondos de destilación, maltenos, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

En el tercer capítulo se presentan el balance de masa de cada etapa del proceso de separación de los crudos analizados, los resultados obtenidos así como las propiedades y caracterización de cada fracción: ligeros, fondos de destilación, aceite desasfaltado (DAO), saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Los objetivos del presente trabajo son:

#### Objetivo general

Determinar las propiedades de las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de crudos mejorados obtenidos por hidrodeseintegración catalítica en fase dispersa y compararlas con las propiedades del crudo 13°API.

#### Objetivos específicos

- Determinar el análisis elemental (C, H, O, N, S) de acuerdo a la norma ASTM D -5291 de cada fracción SARA obtenida a partir de los crudos hidrodeseintegrados y del crudo 13°API.
- Determinar el peso molecular promedio por cromatografía de exclusión de tamaño por permeación en gel de cada fracción SARA obtenida a partir de los crudos hidrodeseintegrados y del crudo 13°API.

- Determinar por medio de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  los principales parámetros estructurales para las moléculas promedio de las diferentes fracciones SARA obtenidas de los crudos hidrodesintegrados y del crudo 13°API.
- Analizar por difracción de rayos X los parámetros de los asfaltenos obtenidos de los crudos hidrodesintegrados y del crudo 13°API.
- Identificar la fracción responsable de la mejora de las propiedades de transporte de los crudos.

# CAPÍTULO I. GENERALIDADES

## 1.1 EL PETRÓLEO

La etimología de la palabra petróleo, petro=roca y oleum=aceite, gramaticalmente significa aceite de roca. Si este aceite se analiza para verificar su constitución química-orgánica, por contener el elemento carbono (C) en sus moléculas, se encontrará una variedad extensa de compuestos formados con el hidrógeno (H) denominados hidrocarburos. Los hidrocarburos son gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos, como aparecen en sitios de la superficie terrestre, o gaseosos y líquidos en las formaciones geológicas en el subsuelo.

A pesar de que los crudos son una serie continua de decenas de miles de moléculas de hidrocarburos diferentes, las proporciones de sus componentes varían. Sin embargo, se encuentra una variación amplia en las propiedades desde los crudos más ligeros hasta crudos extrapesados <sup>[1]</sup>.

El petróleo es por lo tanto un recurso fósil no renovable que junto al carbón y al gas natural seguirá abasteciendo la mayor parte de las necesidades energéticas de la sociedad moderna como se muestra en la Figura 1.

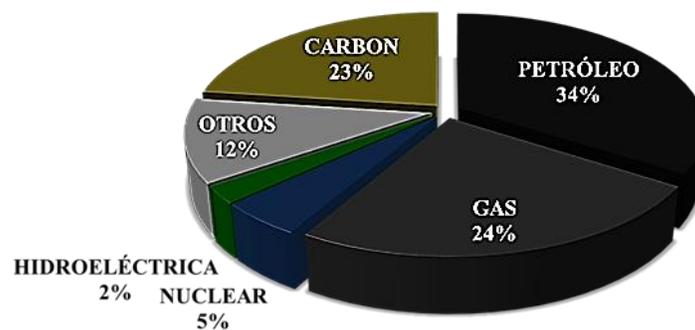


Figura 1. Estimación del consumo mundial de energía. Total: 16,500 millones de toneladas equivalentes en el año 2030 <sup>[2]</sup>

### 1.1.1 Composición

El petróleo varía en su composición, lo cual depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio peso se puede considerar que contiene entre 83 y 86% de carbono y entre 11 y 13% de hidrógeno. Además, también contiene cantidades pequeñas de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales (níquel y vanadio, principalmente) cuyas concentraciones dependerán de las características del crudo, es decir si éste es ligero o pesado <sup>[1]</sup>.

El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los compuestos proporciona al petróleo propiedades físicas y químicas diferentes. Así se tiene que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a temperatura ambiente <sup>[3]</sup>.

Mientras mayor sea el contenido de carbono en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen propiedades diferentes que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o disolventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además hay hidrocarburos con constituyentes de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos, además, están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento de las moléculas grandes con otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo <sup>[4]</sup>.

### **1.1.2 Clasificación**

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición).

La curva de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distingue a los diferentes tipos de petróleo y define los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa.

Una de las primeras formas o sistemas de clasificación del petróleo se dio a través del factor de caracterización ( $K_{UOP}$ ), el cual es un índice que dependiendo del valor que tenga, permite caracterizar cualquier tipo de petróleo en cuanto a su naturaleza química relacionada con la cantidad relativa de hidrocarburos pertenecientes a las tres familias principales de las que está constituido: las parafinas, los naftenos y los aromáticos.

El factor  $K_{UOP}$  parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C y a su carácter químico. Su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de

carbono. La relación de ambas propiedades mediante la siguiente expresión, determinan su factor de caracterización <sup>[5]</sup>:

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T}}{sg} \quad (1)$$

Donde T es la temperatura media de ebullición en K y sg la gravedad específica a 15.6°C. De esta manera, el factor K<sub>UOP</sub> define para los hidrocarburos puros su naturaleza química conforme a los valores indicados en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de hidrocarburos en función al factor K<sub>UOP</sub> <sup>[5]</sup>

K <sub>UOP</sub>	Base o tipo de hidrocarburo
13	Parafínica
12	Mixta
11	Nafténica
10	Aromática

Por ser una mezcla compleja de miles de compuestos de hidrocarburos, el petróleo no tiene una temperatura de ebullición bien definida como la de un hidrocarburo puro, por lo que su estimación para su aplicación en la ecuación (1) se realiza a partir de los resultados que se obtienen de la destilación TBP del crudo, siendo el valor de T el promedio resultante de las diferentes temperaturas de ebullición.

Otra clasificación es la establecida por la Oficina de Minas de los Estados Unidos a partir de los valores de gravedad API (°API) de dos fracciones con intervalos de ebullición bien definidos, recuperadas de la destilación de cualquier petróleo, se estableció un sistema de clasificación con nueve grupos bien definidos como se muestra en la Tabla 2 <sup>[6,7]</sup>.

Tabla 2. Clasificación de petróleos de acuerdo al U.S. Bureau of Mines

Clasificación	°API <sup>(1)</sup> Fracción A <sup>(2)</sup>	°API Fracción B <sup>(3)</sup>
Parafínico	>40	>30
Parafínico-intermedio	>40	20.1-29.9
Intermedio-parafínico	33.1 – 39.9	>30
Intermedio	33.1 – 39.9	20.1-29.9
Intermedio-nafténico	33.1 – 39.9	<20
Nafténico-intermedio	<33	20.1-29.9
Nafténico	<33	<20
Parafínico-Nafténico	<44	<20
Nafténico-parafínico	33	>30

(1) Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)

(2) Intervalo de ebullición: 250 a 275°C a 760 mmHg

(3) Intervalo de ebullición: 275 a 300°C a 40 mmHg

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo con su gravedad API, tal como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de los tipos de petróleo de acuerdo a la gravedad API <sup>[8]</sup>

Aceite crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Gravedad API
Extrapesado	> 1.0	10.0
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 – 31.3
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 -39
Superligero	< 0.83	> 39

Los crudos tienen diferente viscosidad, densidad y gravedad API como se muestra en la Figura 2.

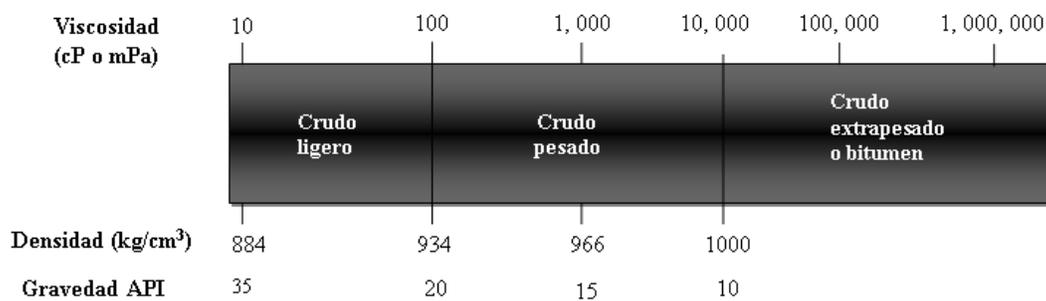


Figura 2. Viscosidad, densidad y gravedad API para diferentes crudos <sup>[9,10]</sup>

Otras formas de clasificación de los crudos relacionadas con el establecimiento de sus precios, se basan en los valores obtenidos para otras determinaciones realizadas sobre el crudo. Por ejemplo, a partir del contenido de azufre total se puede clasificar a un crudo como dulce (< 0.5% peso), semi-amargo (0.5-1.5% peso) o amargo (>1.5% peso) <sup>[11]</sup>.

### 1.1.3 Situación en México

Por más de cien años, México se ha beneficiado de los yacimientos petroleros de su territorio, los cuales se han convertido prácticamente en el sostén económico del país. La industria petrolera es una de las fuentes de energía más importantes a nivel nacional e internacional, que juega un papel esencial en la economía, la sociedad y las relaciones internacionales.

En México se producen diferentes tipos de crudos, por ejemplo, el Istmo, Olmeca, Ku-Maloob-Zaap, entre otros, sin embargo, para exportación se tiene principalmente el Maya y para el consumo nacional se utiliza el crudo ligero, aunque generalmente se emplean mezclas de crudos como carga a las refinerías. El consumo elevado de crudos ligeros está provocando el agotamiento de los mismos y en consecuencia se incrementa la disponibilidad de crudos pesados y extrapesados, como es el caso de descubrimientos de nuevos pozos con petróleo de gravedad API de 8-12 aproximadamente <sup>[12]</sup>.

En un estudio reciente, Petróleos Mexicanos (PEMEX) reportó que hasta el 1 de enero de 2015, las reservas probadas de hidrocarburos ascienden a 13,017 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (MMbpce), de éstas el 75% corresponde a crudo; 8% a condensados y líquidos de planta y el 17% a gas seco equivalente. Al 1 de enero de 2015 las reservas probadas de crudo se sitúan en 9,711 millones de barriles (MMb), de los que 62% equivalen a crudo pesado, 29% a crudo ligero y 9% a crudo superligero <sup>[13]</sup>.

Los mayores volúmenes de reservas probadas de crudo, equivalentes a 72%, se localizan en campos marinos; el 28% restante se ubica en campos terrestres.

La producción de hidrocarburos a nivel nacional del 2014 al 2016 de acuerdo a las estadísticas de PEMEX se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Producción de hidrocarburos líquidos (miles de barriles diarios) <sup>[14]</sup>

Año	Total	Total crudo	Tipo			Por región		
			Pesado	Ligero	Súper ligero	Regiones marinas	Región sur	Región norte
2014	2,788	2,429	1,266	864	299	1,851	452	125
2015	2,591	2,267	1,152	838	277	1,760	394	113
2016	2,490	2,182	1,106	801	274	1,716	356	109

## 1.2 HIDRODESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN FASE DISPERSA

En los procesos de hidrodésintegración, los crudos pesados se mejoran mediante la adición de hidrógeno, lo cual reduce su peso molecular y remueve parte de los compuestos inorgánicos presentes en el hidrocarburo. Este tipo de procesos se pueden clasificar en dos grupos dependiendo de las condiciones de operación <sup>[15,16]</sup>:

- *Hidrodésintegración moderada*

Realizada a presiones menores a 102 kg/cm<sup>2</sup>, y temperaturas de 350-420°C, lográndose una conversión de residuo inferior al 50%.

- *Hidrodésintegración severa*

Llevada a cabo a presiones mayores a 102 kg/cm<sup>2</sup>, y temperaturas entre 400-450°C en donde se alcanzan conversiones de residuo superiores al 50%.

### 1.2.1 Descripción del proceso

Los procesos de hidrodésintegración catalítica se llevan a cabo comúnmente a temperaturas de 360-480°C, presiones parciales de hidrógeno de 30-153 kg/cm<sup>2</sup> y tiempos de reacción de 1-6 horas

para el funcionamiento por lotes. El consumo de hidrógeno en estos procesos es de aproximadamente 50-360 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de carga dependiendo de la severidad de la reacción <sup>[16,17]</sup> y pueden dividirse a su vez dependiendo del tipo de catalizador usado <sup>[18]</sup>:

- a. *Hidrodesintegración con catalizadores soportados*, donde los catalizadores consisten en sulfuros de metales de transición (que favorecen las reacciones de hidrogenación) y están soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> (que promueven las reacciones de desintegración térmica). Tales catalizadores se usan en reactores comerciales de lecho fijo o de lecho ebullente.
- b. *Hidrodesintegración en fase dispersa*, en los que los precursores de catalizador se adicionan junto con la alimentación como polvo finamente dividido o como sales metálicas solubles en agua o en aceite. Los precursores del catalizador se convierten en sulfuros metálicos que son más estables y catalíticamente más activos debido a la presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno producidos por el rompimiento y reacciones de hidrodesulfuración en condiciones operativas. Los precursores del catalizador son generalmente óxidos, sulfuros, sales o complejos organometálicos de metales de transición.

En general, las reacciones de hidrodesintegración con catalizadores soportados se producen en condiciones de reacción de severidad menor que con los catalizadores en fase dispersa debido a la presencia de sitios ácidos en los soportes. Pero en ambos procesos, los metales de transición más utilizados están en orden de actividad catalítica mayor: Mo, W, Ni, V, Co, Cr y Zn <sup>[19,20]</sup>.

## **1.2.2 Hidrodesintegración en fase dispersa**

Con precursores de catalizador en fase dispersa, la formación de coque disminuye a medida que el tamaño de partícula está más próximo al tamaño molecular de los sulfuros metálicos.

Los procesos de hidrodesintegración se realizan bajo la presencia de un catalizador cuya función es dual, promoviendo las reacciones de desintegración y las reacciones de hidrogenación.

Para las reacciones de hidrodesintegración en fase dispersa se tienen dos mecanismos diferentes:

- ✓ Modelo de Dautzenberg y De Deken
- ✓ Modelo Convencional

El primer modelo se aplica a fondos de barril y a asfaltenos en condiciones severas de operación. El catalizador usado puede atacar directamente a las moléculas del hidrocarburo favoreciendo su hidrogenación. Para este modelo, la hidrodesintegración se considera como una reacción de desintegración térmica por radicales libres de los compuestos pesados, seguida por su hidrogenación (inhibición) de los radicales inestables del hidrocarburo en presencia del hidrógeno y un catalizador <sup>[21]</sup>.

La base fundamental de la hidrodesintegración catalítica en fase dispersa es que el catalizador debe estar disperso totalmente en el hidrocarburo para que así pueda unirse a los intermediarios de radicales libres tan pronto como sea posible en cualquier punto del reactor, evitando la degradación térmica excesiva del hidrocarburo a compuestos poliméricos. Igualmente para obtener una conversión alta a hidrocarburos más ligeros es necesario que el catalizador favorezca activamente la reacción, porque de esta forma es posible que algunas fracciones pesadas de la alimentación (en particular los precursores de coque o los materiales que conforman el contenido de carbón Conradson) puedan primero necesitar algo de hidrógeno siguiendo la reacción antes que puedan ser desintegrados [22].

El modelo convencional sugiere que para la hidrodesintegración con catalizadores en fase dispersa ocurren los mismos mecanismos de reacción de la hidrodesintegración con catalizadores soportados, aunque estos últimos pierden su actividad muy rápidamente en las condiciones de hidrodesintegración. Esta actividad se refiere a la reacción donde una molécula orgánica (en especial aquella con algún anillo aromático) se activa sobre uno de los sitios activos del catalizador, mientras el hidrógeno se activa en otro sitio desde la cadena alifática o el anillo aromático. El hidrógeno activado entonces migra a la cadena alifática o al anillo aromático.

### 1.2.3 Catalizadores de hidrodesintegración en fase dispersa

La desactivación de los catalizadores soportados en la hidrodesintegración de crudos pesados ha impulsado el desarrollo de los procesos que emplean catalizadores dispersos.

Los catalizadores en fase dispersa son partículas muy pequeñas (menores a 100 micras) esparcidas en el seno del crudo pesado. Un reactor en fase dispersa difiere de un reactor de lecho fijo o de lecho ebullente en que las partículas pasan a través del reactor junto con la alimentación y en la mayoría de los casos no se recupera o recircula al reactor. Algunas características de estos tipos de reactores se muestran en la Tabla 5 [23, 24].

Tabla 5. Comparación de tipos de reactores para hidrodesintegración

Características	Lecho Fijo	Lecho Ebullente	Fase Dispersa
Tamaño del catalizador (mm)	>1.5	<0.8	<0.002
Concentración (número de partículas/cm <sup>3</sup> )	120	250	2x10 <sup>9</sup>
Distancia de separación entre partículas (mm)	-	1.6	<0.008
Fracción de catalizador en el reactor (% vol)	60	40	<1

Dentro de las ventajas que ofrece el uso de catalizadores dispersos sobre los catalizadores soportados en los procesos de hidrodesintegración se encuentran [19, 25]:

- ✓ No tienen una estructura porosa.

- ✓ A causa de su tamaño de partícula tienen área superficial específica menor comparada con un catalizador soportado.
- ✓ La dispersión alta del catalizador dentro del líquido y distancias muy pequeñas entre las partículas de éste.
- ✓ Funcionan también como sitios de nucleación para que cantidades pequeñas de coque se formen sobre su superficie, reduciendo así, las incrustaciones en las superficies del reactor.

El contenido de azufre del hidrocarburo, la temperatura de reacción, el grado de dispersión, el método de adición del catalizador y la presión parcial de ácido sulfhídrico afectan la estabilidad, actividad y selectividad del catalizador. Sin embargo, la complejidad de las reacciones de hidrodesintegración no ha permitido comprender completamente el efecto de estas variables sobre la descomposición del catalizador <sup>[22]</sup>.

Los catalizadores dispersos también pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño de partícula y su naturaleza química. En cuanto a su tamaño o diámetro de partícula promedio ( $d_p$ ), se suelen clasificar como macro-dispersos ( $100 \mu\text{m} > d_p > 1 \mu\text{m}$ ), micro-dispersos ( $1 \mu\text{m} > d_p > 0.01 \mu\text{m}$ ) o nano-dispersos ( $d_p < 0.01 \mu\text{m}$ ) <sup>[25, 26]</sup>.

El propósito principal de usar un catalizador disperso es reducir los costos del catalizador y por lo tanto su recuperación no ha sido profundamente estudiada. Algunos investigadores han demostrado que es posible la desactivación y recuperación de sulfuros metálicos obtenidos a partir de precursores solubles y que pueden usarse al menos cuatro veces sin pérdida significativa de su actividad <sup>[27]</sup>.

### **1.3 ANÁLISIS SARA (SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS Y ASFALTENOS)**

Debido a la composición de los crudos, la caracterización de las moléculas a nivel individual es compleja y, el análisis elemental es insuficiente, ya que sólo proporciona información limitada acerca de la constitución del petróleo con respecto a la composición elemental. En su lugar, se emplea comúnmente un análisis de hidrocarburos por grupos moleculares afines.

La separación SARA es un ejemplo de este tipo de análisis, la cual implica la separación de los crudos en cuatro clases químicas principales con base en las diferencias en solubilidad y polaridad. Las cuatro fracciones SARA son los ácidos grasos saturados (S), compuestos aromáticos (A), las resinas (R), y los asfaltenos (A).

En lugar de moléculas o átomos, se consideran aquí que los componentes del crudo y la separación SARA proporcionan información entre la obtenida por análisis elemental y el análisis de moléculas individuales <sup>[9]</sup>. En la Figura 3 se muestran los métodos más importantes de separación de las fracciones SARA.

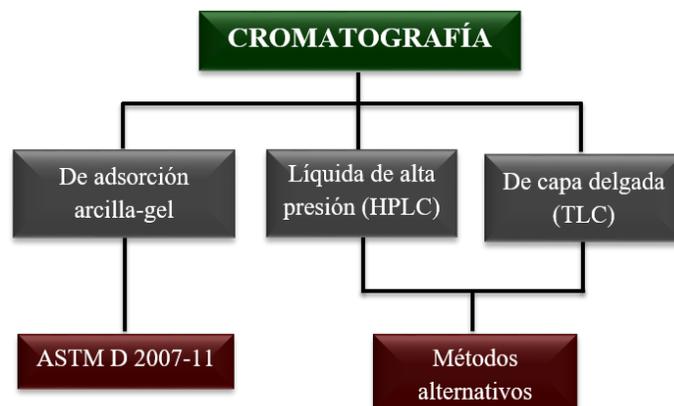


Figura 3. Método de separación de las fracciones SARA

La cromatografía líquida es una técnica de separación basada en la adsorción selectiva sobre un sólido, sílice o alúmina, por ejemplo, o mezcla de los dos, de diferentes constituyentes de una mezcla líquida. El adsorbente (fase fija) llena una columna y se atraviesa permanentemente por un disolvente o una mezcla de disolventes (fase líquida); la mezcla a estudiar se inyecta en la parte superior de la columna y las moléculas que contienen son adsorbidas por la fase fija y desadsorbidas por la fase líquida. A la salida de esta sucesión de equilibrios, los constituyentes de la mezcla se separan y salen de la columna con el disolvente.

Cuanta más capacidad tenga el disolvente para eluir, más fácilmente serán desadsorbidos los compuestos. Este poder eluyente depende de la polaridad del disolvente debido principalmente a tres tipos de interacción entre el disolvente y el soluto:

- Interacciones de dispersión.
- Interacciones dipolo-dipolo.
- Interacciones debidas a enlaces de hidrógeno.

Consecuentemente, si se pretende hacer eluir a todos los componentes, con un volumen razonable de disolvente, generalmente hay que cambiar de disolvente con lo que se desplazarán los equilibrios de adsorción. Por ejemplo, se puede comenzar la separación con *n*-heptano como disolvente para después cambiar a tolueno y posteriormente pasar a disolventes más polares: cloruro de metileno, metanol, acetona, entre otros. Es habitual no cambiar bruscamente de líquido eluyente sino ir modificando gradualmente su composición; a este sistema se le llama gradiente de disolventes <sup>[28]</sup>.

En la caracterización de fracciones pesadas, se usa normalmente el análisis SARA de acuerdo a la norma ASTM D 2007-11 <sup>[29]</sup>. La fortaleza de este método radica en que analiza la muestra entera, permitiendo la comparación entre hidrocarburos de la misma naturaleza con base en un estándar consistente. Sin embargo, existen algunas limitaciones en este análisis; entre ellas, las pérdidas significativas de compuestos volátiles en muestras con puntos de ebullición inicial por debajo de 260°C y los tiempos prolongados de respuesta.

En primer lugar, el petróleo estabilizado carece de los componentes gaseosos que están disueltos en los crudos que se encuentran en las reservas y, por ende, los resultados no son representativos de la forma en que se comportaría el petróleo bajo condiciones de yacimiento. Además, los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de *n*-alcano utilizado para precipitarlos. Esto significa que un mismo petróleo podría tener dos o más resultados SARA dependiendo del precipitante utilizado.

En el fraccionamiento SARA la cromatografía líquida está precedida por la precipitación de los asfaltenos usando como disolvente un *n*-alcano. Los componentes remanentes, fracción desasfaltada o maltenos, se separan por cromatografía de elusión posteriormente, haciendo pasar la muestra a través de una columna. Cada componente se remueve de la columna con la ayuda de diferentes fases estacionarias y lavados con diversos disolventes de polaridad variada.

La separación entre hidrocarburos saturados y aromáticos no plantea ningún problema, debido a su diferente carácter químico, al revés de lo que ocurre entre hidrocarburos aromáticos y resinas. En efecto, estas últimas son también muy aromáticas y se distinguen más bien por su contenido alto de heteroelementos (nitrógeno, azufre y oxígeno). Los saturados se remueven mediante lavado de *n*-alcano, para los aromáticos se emplea el tolueno y en las resinas una mezcla de tolueno y acetona o metanol. De cada fracción eluída se remueve el disolvente por evaporación y el análisis SARA se completa por la determinación de los pesos de las fracciones. El rendimiento de cada una de las fracciones dependerá de su volumen de retención respectivo, del adsorbente elegido y del poder de elusión de los disolventes [30].

En resumen, en la cromatografía de adsorción arcilla-gel se realiza la separación SAR (por eliminación previa de los asfaltenos) como se muestra en la Figura 4.

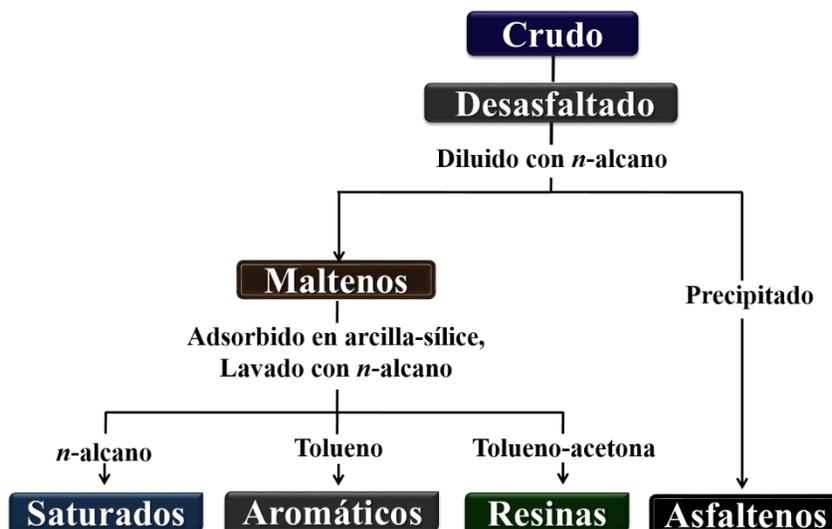


Figura 4. Esquema de la separación SARA [31]

### 1.3.1 Saturados

Los compuestos saturados (alifáticos) son hidrocarburos no polares constituidos por hidrógeno y carbono unidos por enlaces simples, básicamente cadenas lineales (parafinas o *n*-alcanos) o cadenas cíclicas ramificadas ya que los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por carbonos o cadenas hidrocarbonadas, formando las isoparafinas o isoalcanos (tienen un punto de ebullición inferior al de las parafinas del mismo número de átomos de carbono). Estas ramificaciones pueden situarse en diferentes puntos de la cadena, lo que da lugar a moléculas diferentes, con igual número de carbonos, llamados isómeros como se observa en la Figura 5.

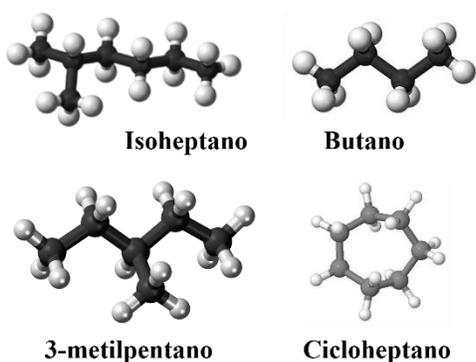


Figura 5. Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados

Los saturados no tienen enlaces dobles ni triples. Su proporción en los crudos pesados es menor a la que se consigue en los crudos ligeros y medios, es por eso que los saturados en general son la fracción más ligera del crudo, la relación H/C es de 2 a 4 y su fórmula general es:  $C_n H_{2n+2}$  <sup>[32]</sup>.

Desde el  $CH_4$  hasta el  $C_4H_{10}$  son gases; desde el  $C_5H_{12}$  hasta el  $C_{17}H_{36}$  son líquidos; y los posteriores a  $C_{18}H_{38}$  son sólidos. Su punto de ebullición aumenta con el número de átomos de carbono. En las cadenas más cortas, la adición de un carbono aumenta el punto de ebullición en unos  $25^\circ C$ , disminuyendo el incremento al aumentar la cadena. La densidad aumenta con el peso molecular: 0.626 kg/l para el *n*-pentano, 0.791 kg/l para el *n*-pentacosano; siempre inferior a 1.

Los cicloalcanos contienen una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. El número de átomos de carbono del anillo formado puede ser variable. Tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a la de los alcanos del mismo número de átomos de carbono.

Las insaturaciones detectadas en la fracción de saturados provenientes de crudos pesados son atribuidas a la presencia de cicloparafinas, las cuales pueden llegar a representar el 90% de la fracción <sup>[33]</sup>. En los crudos los anillos más frecuentes son los de cinco o seis átomos de carbono. En estos anillos, cada átomo de hidrógeno se puede sustituir por una cadena parafínica recta o ramificada, llamada alquilo.

La cera es una sub-clase de los saturados, que consiste principalmente de alcanos de cadena lineal, principalmente que va desde  $C_{20}$  a  $C_{30}$ . La cera se precipita en forma de un sólido en partículas a temperaturas bajas.

En el análisis SARA, acorde a la norma ASTM D 2007-11, los saturados corresponden a compuestos con puntos de ebullición mayores a  $260^{\circ}C$ . En la Figura 6 se muestra el ejemplo de un compuesto saturado con un punto de ebullición de  $270.6^{\circ}C$ . Por otro lado, los saturados con puntos de ebullición inferiores a los  $260^{\circ}C$ , como los que se muestran en la Figura 5, se encuentran en la parte de ligeros de la destilación atmosférica del crudo, etapa previa al desasfaltado del mismo.

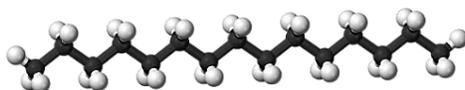


Figura 6. Pentadecano

### 1.3.2 Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran proporción en los crudos. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados les confiere propiedades notables. Así los primeros compuestos (benceno, tolueno, xilenos) son materias primas fundamentales de la petroquímica (además contribuyen a aumentar el número de octano de las gasolinas), mientras que los homólogos superiores son, en general, nefastos (problemas de medio ambiente, de sanidad pública, deterioro de la actividad de los catalizadores por su capacidad de formar coque) [28].

El término de compuestos aromáticos se refiere al benceno y sus derivados estructurales. Los aromáticos son hidrocarburos polares comunes para todos los petróleos y poseen un olor intenso.

La fracción aromática la conforman los hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos en su estructura, los cuales pueden tener sustituyentes de tipo nafténico o parafínico. Los compuestos aromáticos de mayor peso molecular polares pueden caer en la resina o en la fracción de asfaltenos. Están constituidos por hidrocarburos cíclicos insaturados de seis o más carbonos, que contienen uno o más anillos con cadenas parafínicas unidas a ellos. Los heteroátomos presentes en esta fracción son el azufre y el nitrógeno [9, 34, 35].

La relación H/C es variada, el peso molecular es  $>78$  g/mol y su fórmula general es:  $C_nH_{2n-6}$ .

Los distintos átomos de hidrógeno se pueden sustituir:

- Por radicales alquilo (designados por R, siendo R igual a  $C_nH_{2n+1}$ ) para formar alquil-aromáticos, definiéndose las posiciones de los sustituyentes por los términos: orto, meta y para. Así los  $C_8H_{10}$ , dimetil benceno o xilenos como se muestra en la Figura 7.

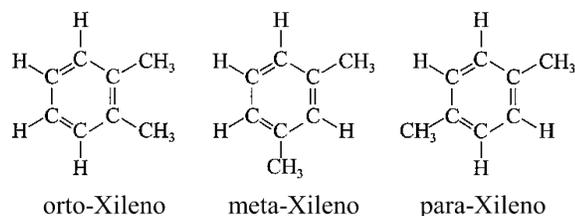


Figura 7. Ejemplos de compuestos aromáticos con radicales alquilo <sup>[28]</sup>

- Por otros aromáticos. En este caso un segundo anillo aromático puede sustituir a dos hidrógenos adyacentes para formar hidrocarburos poliaromáticos condensados como se muestra en la Figura 8.

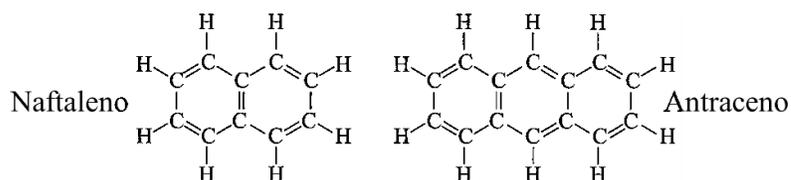


Figura 8. Estructuras aromáticas <sup>[28]</sup>

- Por un anillo que también puede sustituir a dos hidrógenos adyacentes formando un hidrocarburo nafteno-aromático como la tetralina (tetrahidronaftaleno) como se ilustra en la Figura 9.

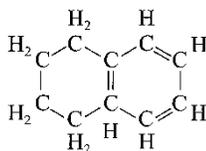


Figura 9. Estructura del compuesto aromático tetralina

En el análisis SARA, acorde a la norma ASTM D 2007-11 al igual que los saturados, la fracción aromática corresponde a compuestos con puntos de ebullición mayores a 260°C. En la Figura 10 se aprecia la estructura de un compuesto aromático con un punto de ebullición de 278.36°C. De igual forma, los aromáticos con puntos de ebullición inferiores a los 260°C se encuentran en la parte de ligeros.

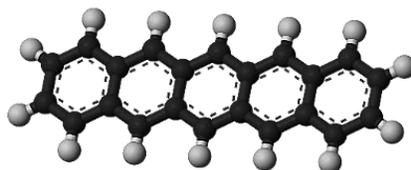


Figura 10. Pentaceno

### 1.3.3 Resinas

Al someter los maltenos a una cromatografía líquida (análisis SARA), los productos separados con los disolventes más polares se llaman resinas <sup>[28]</sup>.

Las resinas son hidrocarburos con polaridad alta, son solubles en alcanos ligeros como *n*-pentano y *n*-hexano pero insolubles en propano líquido. Básicamente consisten en anillos aromáticos, además de estructuras nafténicas y alquílicas. Contienen heteroátomos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno como se muestra en la Figura 11.

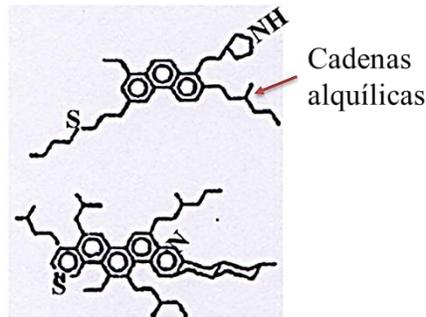


Figura 11. Ejemplo de estructuras presentes en la fracción de resinas <sup>[36]</sup>

En su composición presentan elementos metálicos tales como el níquel, hierro y vanadio. Algunas características generales de las resinas es que tienen una relación H/C mayor que los asfaltenos, 1.2 a 1.7 en comparación con 0.9 a 1.2 para asfaltenos <sup>[34]</sup>. Las resinas son sustancias semilíquidas (algunas veces casi sólidas), café oscuro a negro, tienen una gravedad específica de 1.0 y estructuras similares a los asfaltenos, pero de peso molecular menor (entre 500 y 1000 g/mol) <sup>[37]</sup>.

Los ácidos nafténicos se consideran comúnmente como una parte de la fracción resina.

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals.

Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un disolvente ionizador o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie <sup>[36]</sup>.

### 1.3.4 Asfaltenos

Los asfaltenos existen en el crudo y residuo debido a la interacción asfalto-resina (aromáticos) y los saturados que dan a la molécula un sistema balanceado. La desestabilización del asfalto permite la separación de fases.

La definición de los asfaltenos está basada sobre las propiedades de solubilidad del crudo o sus residuos en varios disolventes <sup>[38,39]</sup>. De esta forma la fracción del petróleo insoluble en *n*-heptano o *n*-pentano pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos. Cabe mencionar que la tendencia es definirlos con base únicamente en la solubilidad en *n*-heptano. Esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como de su procedencia <sup>[37,39]</sup>.

Los asfaltenos son insolubles en el resto de los componentes, se presentan en forma de micelas y forman una suspensión coloidal estable al rodearse de moléculas de menor tamaño conocidas como resinas, las cuales a su vez se rodean del resto de las moléculas (saturados + aromáticos), para constituir de esta manera una fase continua como se muestra en la Figura 12 <sup>[6,28]</sup>.

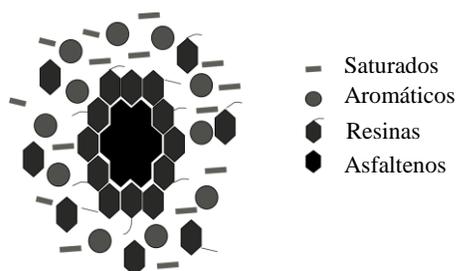


Figura 12. Modelo estructural de la micela de un crudo <sup>[28]</sup>

Los asfaltenos son moléculas complejas de peso molecular alto y relación H/C baja, polares y con niveles altos de aromáticos polinucleares que se encuentran en los crudos pesados y residuos como se ilustra en la Figura 13. Están constituidos por moléculas amontonadas y condensadas de anillos aromáticos unidos y de sus orillas por cadenas alifáticas (saturados) o sistemas de anillos nafténicos complejos, en ellos se concentra la mayor cantidad de los heteroátomos: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (níquel, vanadio, hierro, cobre) siendo su contenido muy variable según la procedencia del crudo, tienen una gravedad específica mayor de 1.0, su relación H/C es de 0.9 a 1.2, el peso molecular en monómeros es de 500 a 2000 g/mol, el tamaño molecular de la unidad asfalténica está en el intervalo de 12 a 24 Å y las micelas de 1, 000 a 10, 000 g/mol <sup>[9,38]</sup>.

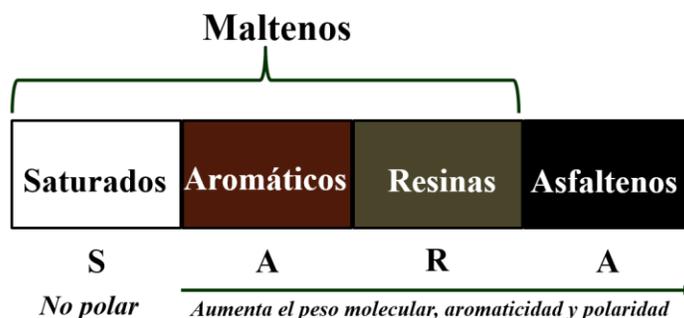


Figura 13. Asfaltenos, la familia de mayor peso molecular y polaridad del petróleo <sup>[40]</sup>

Los asfaltenos son partículas sólidas friables de apariencia fina como polvo, de color café a negro, semicristalinas, brillantes, de peso molecular alto que puede variar de 1, 000 a 20, 000 g/mol (esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores de peso molecular altos), además son infusibles puesto que no tienen un punto de ebullición bien definido y es arriba de 538°C, espuman y expanden cuando se calientan para dejar residuos carbonosos [9, 37, 41].

El rendimiento en asfaltenos y su constitución varían con la naturaleza del disolvente utilizado. La operación industrial de eliminación de asfaltenos de un aceite se realiza con propano o butano. La utilización de una parafina más ligera hace que las parafinas más pesadas precipiten también, disminuyendo de esta forma el carácter aromático de dichos asfaltenos. El aceite separado de su fracción asfáltica, se llama aceite desasfaltado (en inglés DAO: deasphalted oil) o maltenos, y la parte precipitada se llama, por lo tanto, asfaltenos.

En términos químicos la estructura molecular de los asfaltenos no está definida ni tampoco su forma, sin embargo, puede compararse a una hoja o lámina plana. En el crudo las láminas de moléculas de asfaltenos permanecen dispersas y tienen tendencia a atraerse unas con otras que da como resultado la formación de un aglomerado. En el sentido estricto, los asfaltenos son compuestos que no pueden definirse o representarse químicamente por una sola estructura.

En la Figura 14 se muestran tres de las numerosas estructuras de asfaltenos posibles que constituyen una clase de moléculas compuestas de anillos aromáticos agrupados con cadenas de alcanos.

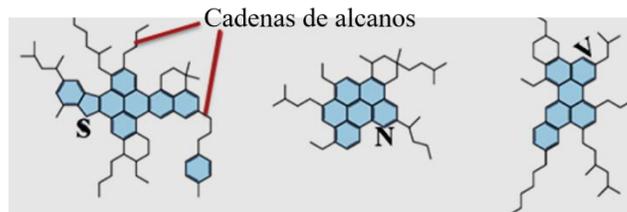


Figura 14. Posibles estructuras moleculares de los asfaltenos

Algunos anillos pueden ser no aromáticos. Muchos de los anillos se fusionan, lo que implica que comparten al menos un lado. Los heteroátomos, como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel pueden residir en los anillos aromáticos.

La industria de refinación encuentra que la presencia de heteroátomos, ya sea al eliminarlos o al convertir a los productos pesados en productos ligeros, provocan problemas de contaminación (azufre y nitrógeno), de envenenamiento de catalizadores y de corrosión (formación de vanadatos metálicos en la combustión) [28].

En el seno de los yacimientos de crudo, la propiedad polar de los asfaltenos facilita el mojado de la roca por los hidrocarburos limitando, por lo tanto, la extracción. Igualmente en el curso de la extracción los asfaltenos pueden precipitar obturando tuberías, éstos son responsables en parte, de los valores elevados de densidad y viscosidad de los crudos pesados, dando lugar a problemas en el transporte de dichos crudos.

Durante los procesos de refinación del crudo, los asfaltenos son conocidos por su tendencia a la formación de carbón y sedimentos, por lo que se convierten en uno de los principales factores que tienden a desactivar a los catalizadores debido a la deposición de metales y carbón sobre la superficie de estos.

# CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

## 2.1 MATERIAS PRIMAS

Se usó un crudo de 13°API, así como sus crudos hidrotratados sin catalizador y con diferentes tipos de catalizadores dispersos. Todas las muestras hidrotratadas se obtuvieron mediante hidrodesintegración en fase dispersa a severidad baja, sin catalizador y con catalizadores minerales en un reactor discontinuo en un estudio previo <sup>[42]</sup>. En la Tabla 6 se resumen las propiedades de las diferentes muestras de crudos usados.

Tabla 6. Propiedades de los crudos utilizados

Propiedad	Método	Crudo 13°API	Crudos hidrodesintegrados según el catalizador disperso empleado			
			Sin catalizador	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analítico	Magnetita	Hematita A
Gravedad API	ASTM D 4052	12.71	16.18	18.58	16.38	16.52
Viscosidad @ 100°F, cSt	ASTM D 7042	6110	318.71	180.13	201.65	200.27
Análisis elemental, %p	ASTM D 5291					
C		83.01	81.84	81.22	81.41	81.34
H		9.66	11.35	11.74	11.48	11.57
O		1.52	1.82	1.90	1.82	1.86
N		0.54	0.52	0.53	0.55	0.43
S		5.27	4.47	4.61	4.74	4.8
Relación H/C		1.37	1.65	1.72	1.68	1.65

Los crudos hidrodesintegrados se obtuvieron en las mismas condiciones de operación, variando únicamente el tipo de catalizador disperso. Como catalizadores dispersos se emplearon dos minerales: la magnetita y hematita A, así como óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de grado analítico (Sigma Aldrich con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >99.9 % pureza), todos pulverizados a un tamaño de partícula menor a 5 µm. La composición de estos catalizadores se determinó en un estudio previo <sup>[42]</sup> y se resumen en la Tabla 7.

Las pruebas de hidrodesintegración en fase dispersa con y sin catalizador se llevaron a cabo en un reactor discontinuo marca Parr modelo 4848 como el que se muestra en la Figura 15.

Tabla 7. Composición elemental por fluorescencia de rayos X de los minerales usados como catalizadores

Elemento	Contenido (%p)		
	Magnetita	Hematita A	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo	0.0000	0.0000	0.0000
Fe	55.8900	62.0000	71.3000
O	16.6300	26.7700	28.6000
S	0.0870	0.2650	0.0000
C	8.2500	3.0700	0.0020
B	0.0000	1.6500	0.0020
Cu	0.0110	0.0180	0.0020
Si	2.3200	0.1850	0.0020
Al	0.2970	0.1370	0.0020
Ca	11.280	5.1900	0.0020
P	3.3900	0.0120	0.0020
Otros	1.8450	0.7030	0.0860

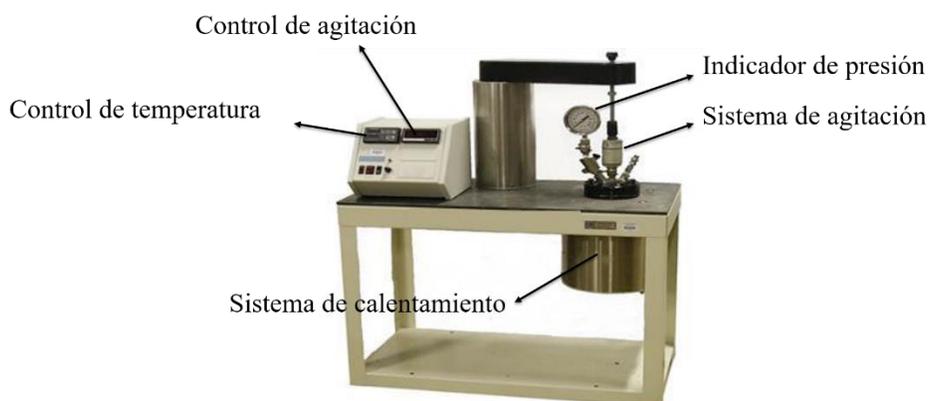


Figura 15. Reactor Parr modelo 4848

Las condiciones de operación para la hidrodesintegración del crudo de 13°API fueron 40 kg/cm<sup>2</sup>, 380°C y 4 horas. La carga al reactor fue de 200 g de crudo y 5000 ppm de metal activo en el catalizador.

## 2.2 FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO

Las muestras de crudos hidrodesintegrados se fraccionaron siguiendo la norma ASTM D 2007-11 en cortes menores de 260°C, saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos e insolubles en tolueno como se indica en la Figura 16.

Inicialmente cada muestra de crudo se destiló atmosféricamente recuperando todos los cortes menores a 260°C. Los fondos de destilación se fraccionaron en maltenos e insolubles en *n*-heptano mediante el proceso de desasfaltado. Los maltenos (DAO) se fraccionaron en saturados, aromáticos

y resinas mediante el método de adsorción arcilla-gel. Los insolubles en *n*-heptano mediante extracción con tolueno (método Soxhlet) se fraccionaron en asfaltenos e insolubles en tolueno.

El objetivo del fraccionamiento fue en todos los casos reunir la suficiente cantidad de muestra con el fin de caracterizar cada una de las fracciones del crudo y poder realizar los análisis físicos y químicos que se resumen también en la Figura 16.

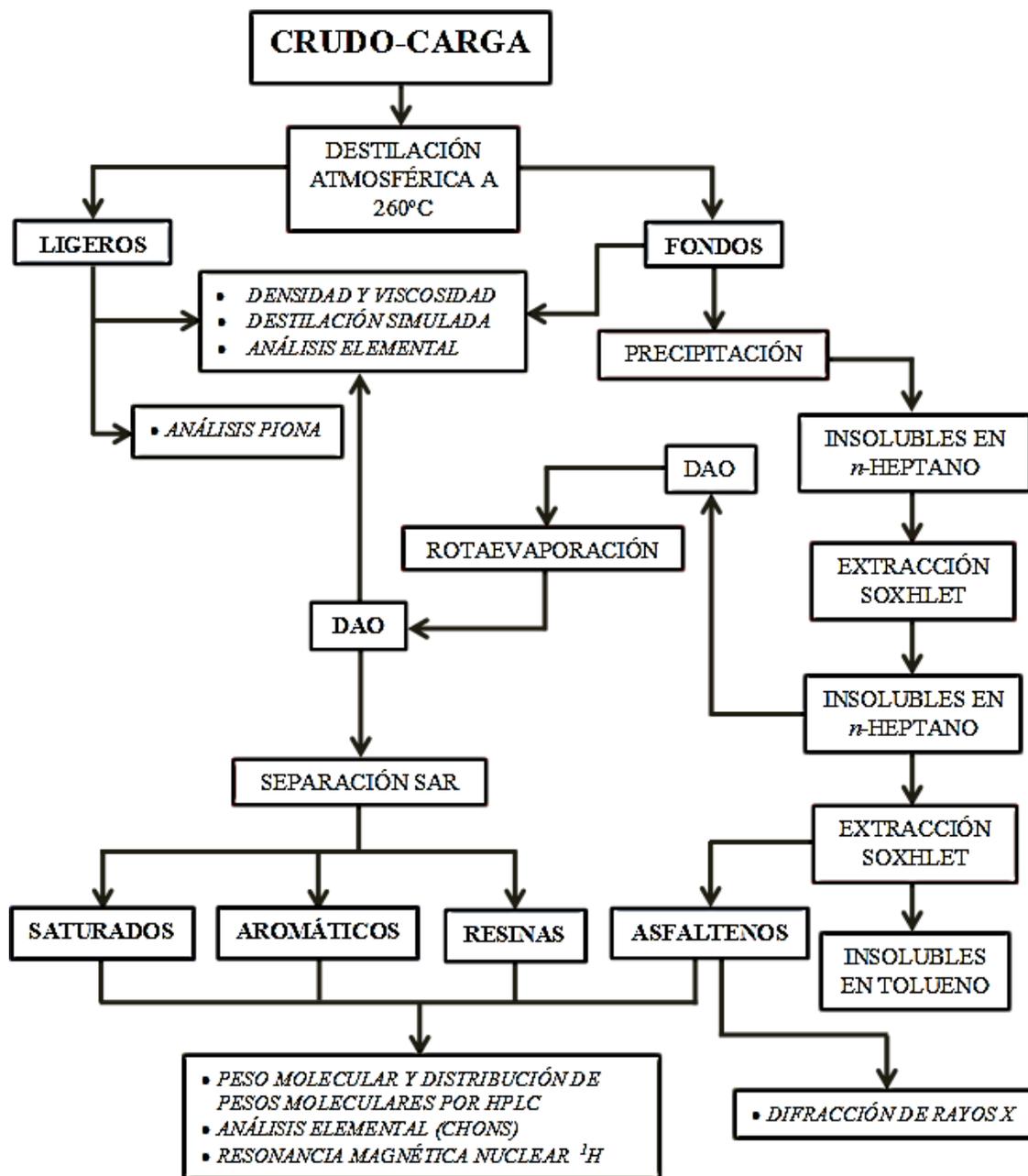


Figura 16. Metodología para la separación y caracterización de las fracciones SARA de acuerdo al método ASTM D 2007-11

## 2.2.1 Destilación atmosférica

La destilación atmosférica se realiza con el fin de fraccionar la muestra de crudo en un corte ligero menor a 260°C y en fondos de destilación ya que el método ASTM D 2007-11 aplica únicamente para hidrocarburos con puntos de ebullición no menores a 260°C. Esto se hace con el fin de evitar la pérdida de muestra durante el procedimiento de evaporación del disolvente lo cual afectaría la cuantificación de las fracciones SARA.

El sistema de destilación atmosférica se muestra en la Figura 17.

1. Termómetro de mercurio modelo LAUKA0007C (intervalo -2 a 300°C y precisión  $\pm 2^\circ\text{C}$ )
2. Adaptador de termómetro
3. Cabezal de destilación
4. Autotransformador de variable
5. Matraz de destilación (500 mL)
6. Manta calefactora
7. Salida de agua
8. Entrada de agua
9. Matraz receptor (200 mL)
10. Adaptador de vacío
11. Soporte
12. Condensador Liebig

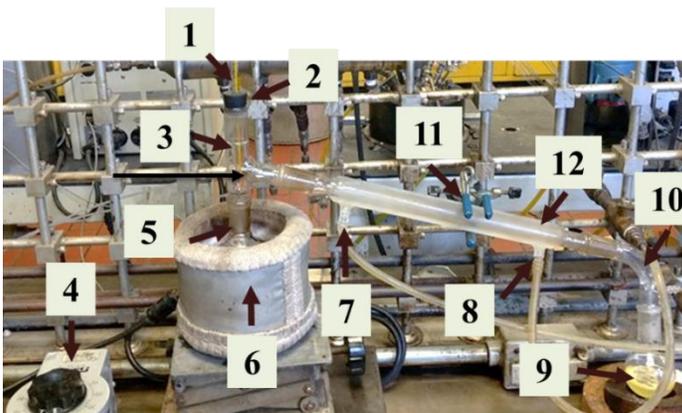


Figura 17. Equipo de destilación atmosférica

La destilación se llevó a cabo de la siguiente manera:

- a. Se registró el peso del matraz receptor vacío y del matraz de destilación para luego pesar en este último 150 g de muestra (carga).
- b. Se montó el equipo como se muestra en la Figura 17, conectando en el matraz, el cabezal de destilación, el adaptador del termómetro, el termómetro, el condensador Liebig, el adaptador y el matraz receptor. Se usó grasa de silicón y adaptadores para mantener unidas todas las juntas esmeriladas y evitar fugas en el equipo. Se aseguró que la altura del bulbo del termómetro quedara a la altura de la salida de los gases hacia el condensador Liebig.
- c. Se conectaron las mangueras de entrada y salida de agua de enfriamiento.
- d. Se encendió el baño de enfriamiento y se ajustó la temperatura de agua a 10°C.
- e. Se ajustó la potencia del autotransformador de variable inicialmente a 60% y se fue incrementando proporcionalmente con la temperatura del hidrocarburo en el matraz de destilación para recolectar los cortes de hasta 260°C.
- f. Al finalizar el fraccionamiento de todo el corte de 260°C, se suspendió el calentamiento, se dejó enfriar el equipo para desmontarlo y pesar ambos matraces.

Finalmente, el porcentaje peso de los ligeros (cortes <260°C) y el de fondos (cortes >260°C) se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Ligeros (\%p)} = \frac{[\text{Peso del matraz con ligeros (g)}] - [\text{Peso del matraz vacío (g)}]}{\text{Peso de la carga (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Fondos (\%p)} = \frac{[\text{Peso del matraz con fondos (g)}] - [\text{Peso del matraz vacío (g)}]}{\text{Peso de la carga (g)}} \times 100\% \quad (3)$$

## 2.2.2 Desasfaltado

El proceso de desasfaltado que se llevó a cabo para obtener el DAO, los asfaltenos y los insolubles en tolueno a partir de los fondos de destilación de cada una de las muestras de crudo siguiendo los procesos de separación que se presentan en el diagrama de flujo de la Figura 18 y que se describen a continuación.

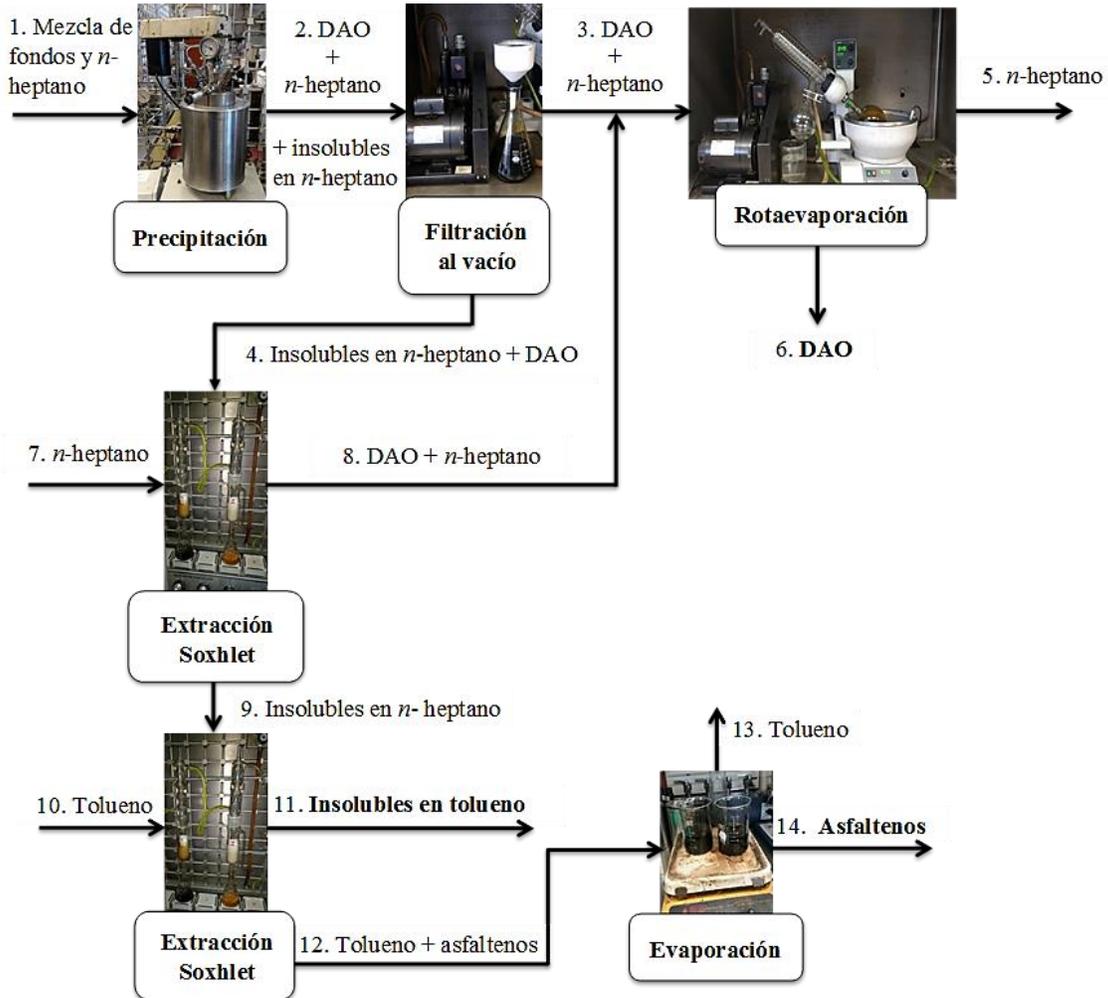


Figura 18. Obtención del DAO, asfaltenos e insolubles en tolueno mediante el proceso de desasfaltado

### 2.2.2.1 Precipitación de insolubles en *n*-heptano

La sedimentación de los insolubles en *n*-heptano consistió en el fraccionamiento de los fondos de destilación utilizando una relación másica de disolvente/hidrocarburo de 5:1 [43] a una presión en atmósfera de nitrógeno de 25 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60°C. Esta separación se llevó a cabo de manera discontinua con un tiempo de sedimentación de 12 horas usando como recipiente para la precipitación un reactor marca Parr modelo 1370 HC2 de 2 L de capacidad. Este equipo cuenta con un controlador de temperatura, sistema de agitación, manómetro, transductor de presión, válvula de alivio conectada a la línea de seguridad, así como conexiones para alimentación y el desfogue del nitrógeno como se muestra en la Figura 19.

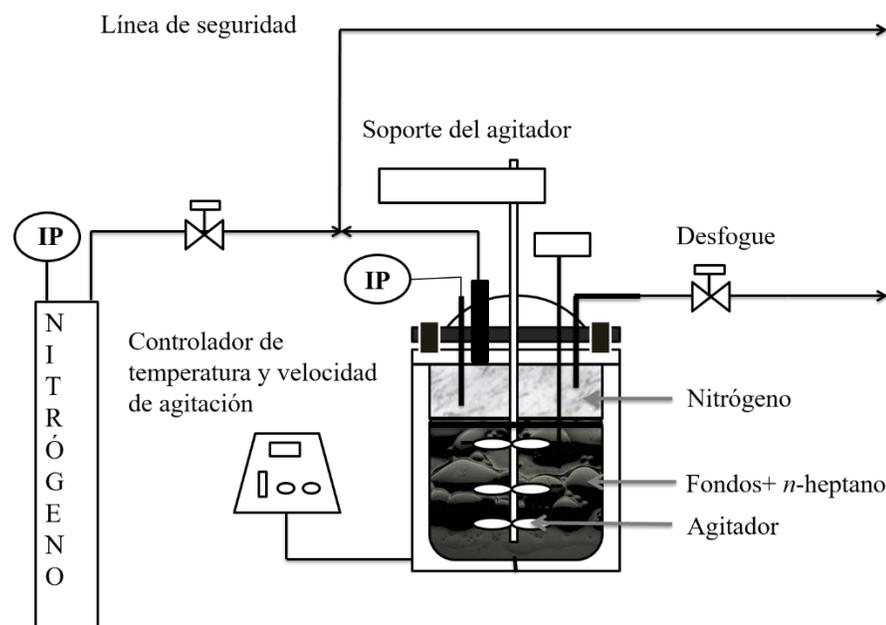


Figura 19. Diagrama del equipo de desasfaltado

Se empleó *n*-heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) de grado técnico con pureza mayor al 90% para la precipitación de los diferentes fondos de destilación de los crudos y sus propiedades se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades del *n*-heptano

Propiedad	Método	Especificación
Densidad a 15°C	ASTM D 4052	0.690 – 0.698
Color Saybolt	ASTM D 156	> + 30
Corte de destilación, °C	ASTM D 1078	90 – 100
Índice de bromo, mg Br/100 g	ASTM D 2710	< 50
Aromáticos, % vol. máx.	ASTM D 2600	0.500
Benceno, % vol. máx.	ASTM D 2600	0.005
Azufre, ppm, máx.	ASTM D 4045	< = 1

El procedimiento seguido para la precipitación de los insolubles en *n*-heptano fue el siguiente:

- a. Se pesaron y registraron las masas de los fondos de la destilación (toda la cantidad recuperada en el proceso de destilación), la tapa y el cuerpo del reactor Parr.
- b. El hidrocarburo se mezcló con *n*-heptano en una relación de disolvente/hidrocarburo de 5:1 g. La mezcla se homogenizó y se vació en el recipiente del reactor Parr.
- c. Se colocó la tapa del reactor sobre el recipiente, se pesó y registró la masa total del equipo con carga y sin bridas.
- d. Se ajustaron las bridas del equipo apretando sus seis pernos usando un torque de 15 kg/cm<sup>2</sup>.
- e. Se conectó la válvula de alivio a la línea de seguridad y se verificó que las válvulas estuvieran completamente cerradas y que las conexiones eléctricas estuvieran conectadas adecuadamente.
- f. Se conectó el transductor de presión y el termopar dentro del termopozo del equipo.
- g. Se presurizó a temperatura ambiente el equipo usando nitrógeno a una presión de 25 kg/cm<sup>2</sup>.
- h. Se dejó el equipo presurizado durante una hora con el fin de constatar la hermeticidad del mismo, de lo contrario, se revisaron y corrigieron las fugas en los accesorios.
- i. Se encendió el sistema de calentamiento del equipo y se ajustó la temperatura de separación a 60°C. Igualmente se encendió la agitación a 900 rpm.
- j. Transcurridos 20 minutos aproximadamente, se alcanzó la temperatura de 60°C y se mantuvo la agitación por 30 minutos más.
- k. La temperatura se mantuvo a 60°C durante una hora más, manteniendo el sistema en reposo permitiendo así la precipitación de los insolubles en *n*-heptano.
- l. Finalizado el calentamiento y para garantizar la total precipitación de los insolubles en *n*-heptano, el equipo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y en reposo durante 12 horas.
- m. Transcurrido ese tiempo se abrió la válvula de desfogue para despresurizar el equipo liberando el nitrógeno.
- n. Se desconectó el equipo y se removieron las bridas de ajuste de la tapa del recipiente.
- o. Se pesó y registró la masa del recipiente con tapa y con la mezcla obtenida.

#### **2.2.2.2 Filtración al vacío**

La filtración al vacío se llevó a cabo con el fin de realizar la separación de los insolubles en *n*-heptano que pudieran quedar aún suspendidos en el líquido, recolectar los insolubles en *n*-heptano depositados en el fondo del recipiente y lavar con *n*-heptano el precipitado recolectado en el filtro para remover los maltenos remanentes.

El procedimiento de filtración al vacío es similar al recomendado por el método ASTM D 3279 usado para la cuantificación de asfaltenos <sup>[44]</sup>. Este método es el más apropiado para la separación de la remoción de los insolubles en *n*-heptano porque los tamaños de partícula y la aglomeración del precipitado hacen difícil la filtración atmosférica. El equipo que se montó para realizar la filtración al vacío se muestra en la Figura 20. Los filtros usados fueron de microfibras de borosilicato marca Whatman<sup>TM</sup> de 110 mm de diámetro.

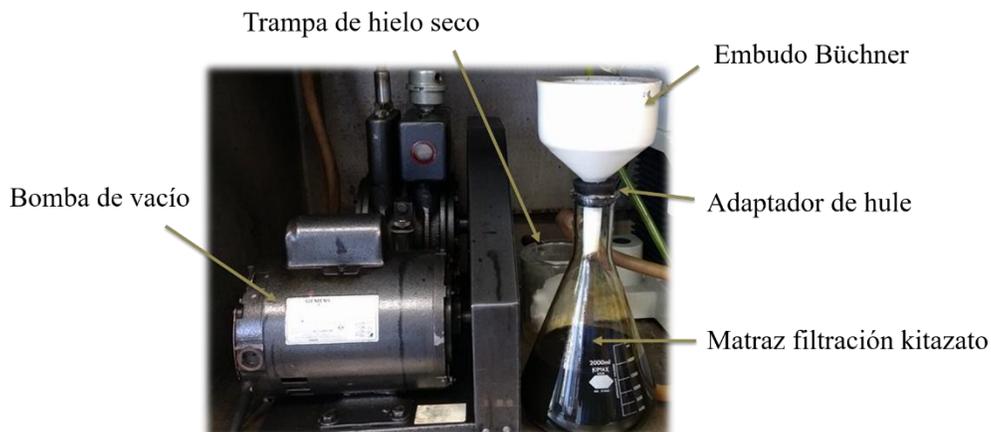


Figura 20. Filtración de insolubles en *n*-heptano

El procedimiento que se siguió para la filtración al vacío de los insolubles en *n*-heptano fue el siguiente:

- a. Se pesaron y se registró la masa de dos filtros de borosilicato Whatman (previamente secados a 110°C en una estufa), así como el embudo Büchner y el matraz Kitazato.
- b. Se ajustó el embudo Büchner al matraz Kitazato y se colocaron los filtros en el fondo del embudo.
- c. Se encendió la bomba de vacío, colocando hielo seco suficiente en la trampa para evitar el arrastre de vapores de *n*-heptano que pudieran dañar la bomba.
- d. La mezcla *n*-heptano/DAO se vertió lentamente a temperatura ambiente al embudo Büchner.
- e. Una vez vaciada la mezcla del recipiente, se removieron los sedimentos depositados en el fondo del mismo y del agitador, los cuales se agregaron al embudo Büchner.
- f. El recipiente del equipo de desasfaltado y el sistema de agitación se lavó con *n*-heptano (150 mL aproximadamente) hasta remover los residuos para reducir las pérdidas de muestra.
- g. Los sólidos depositados en los filtros se limpiaron agregando *n*-heptano hasta que el líquido obtenido de la filtración fuera incoloro (aproximadamente 200 mL). La torta filtrante de los insolubles en *n*-heptano se muestra en la Figura 21.
- h. Al término de la filtración se retiró el embudo Büchner y los filtros; estos últimos se colocaron en una estufa a 80°C para el secado de los insolubles en *n*-heptano por un periodo de una hora.
- i. Finalmente se registró el peso de la torta filtrante sin disolvente.



Figura 21. Insolubles en *n*-heptano precipitados

### 2.2.2.3 Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet con *n*-heptano fue el método usado para remover los maltenos aun presentes en los insolubles en *n*-heptano recuperados en la filtración al vacío, así como también para separar los insolubles de tolueno de los asfaltenos, estos últimos presentes en la fracción de insolubles en *n*-heptano.

La fracción de maltenos recuperada por extracción Soxhlet con *n*-heptano corresponde principalmente a las resinas, las cuales son solubles en este disolvente pero que se cree están unidas fuertemente a los asfaltenos a través de diferentes tipos de fuerzas de Van der Waals formando micelas. Esta conformación o agregación es la que facilita la dispersión de los asfaltenos dentro del hidrocarburo <sup>[45]</sup>.

En el caso de la extracción Soxhlet con tolueno, ésta se efectuó con el objetivo de remover los insolubles en tolueno de la fracción de asfaltenos. Los insolubles en tolueno corresponden principalmente al catalizador mineral gastado debido a que no hay una formación apreciable de coque a las condiciones moderadas a las que se realizó la hidrodeseintegración en fase dispersa y al contenido bajo de sedimentos en el crudo usado de alimentación (0.18% peso) <sup>[42]</sup>.

El montaje y los equipos usados para la extracción Soxhlet se muestran en la Figura 22. Los dedales de extracción Soxhlet usados fueron de celulosa de la marca Whatman™ No. 2800-432, de un tamaño de 43 mm de diámetro, 123 mm de longitud y 1 mm de espesor.

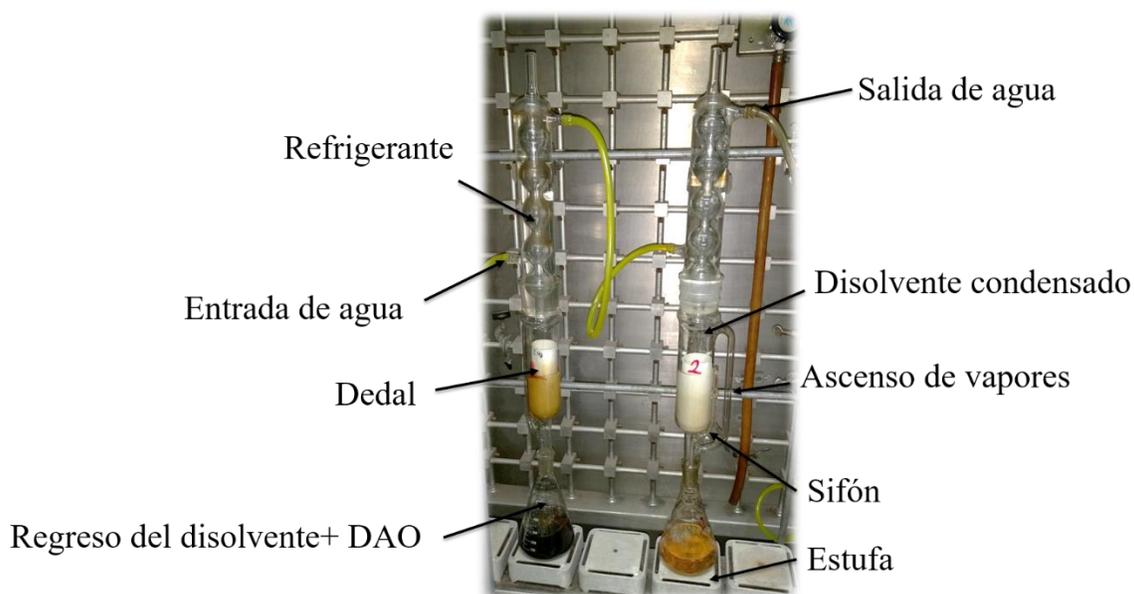


Figura 22. Equipo de extracción Soxhlet para lavado de insolubles en *n*-heptano

Las propiedades del *n*-heptano y tolueno utilizados se muestran en las Tablas 8 y 9, respectivamente.

Tabla 9. Propiedades del tolueno

Propiedad	Método	Especificación
Densidad a 20°C	ASTM D 4052	0.869-0.873
Composición, %p		
Tolueno		90-100%
Xileno	Por Espectrometría de Masas	<10%
Benceno		<2%
Etil-benceno		<4%
Punto de Ebullición, °C	ASTM D 1078	108-112

El procedimiento general para la extracción Soxhlet fue:

- a. Se pesaron los dedales de extracción previamente secos a 110°C en la estufa.
- b. Se agregó la muestra previamente pesada con una precisión de  $\pm 1$  mg a los dedales de extracción, sin exceder los 5 g de muestra por dedal.
- c. En el matraz Erlenmeyer se colocaron 400 mL de disolvente (*n*-heptano para la extracción de maltenos en los insolubles en *n*-heptano y tolueno para la purificación de los asfaltenos).
- d. Se montó el equipo de extracción Soxhlet tal como se muestra en la Figura 22, poniendo el dedal en el tubo de extracción.
- e. Se encendió el baño de enfriamiento y se ajustó el calentamiento al 60% de potencia del calentador en el caso de la extracción con *n*-heptano y 90% de potencia del calentador en el caso de la extracción con tolueno.
- f. Se extrajo la muestra por aproximadamente 10-12 horas a una velocidad de condensación de 1-2 gotas/segundo, cuidando que el llenado y vacío del tubo de extracción Soxhlet ocurriera durante al menos una hora.
- g. Una vez el disolvente en el tubo de extracción y el que desciende por el sifón adquiere una apariencia incolora se suspendió el calentamiento y se dejó enfriar el equipo a temperatura ambiente.
- h. Se desmontó el equipo de extracción y los dedales se secaron en el horno a una temperatura de 80°C con el fin de remover el disolvente.
- i. El disolvente con los maltenos recuperados se combinaron con la mezcla maltenos/*n*-heptano recuperada de la filtración al vacío para su posterior separación del *n*-heptano.
- j. En el caso de la extracción con tolueno, la solución se evaporó lentamente a 90°C con el fin de recuperar los asfaltenos pesando la solución en intervalos de 10 minutos. El disolvente se consideró totalmente removido cuando el peso perdido por evaporación entre dos medidas consecutivas fue menor a 10 mg.
- k. En ambos casos, los insolubles en *n*-heptano o los insolubles en tolueno se calcularon como:

$$IP (\%p) = \frac{IA-ID}{CT} \times 100 \quad (4)$$

Donde

IP: Insolubles en *n*-heptano o insolubles en tolueno purificados

IA: gramos de insolubles en *n*-heptano o tolueno antes de la extracción Soxhlet

ID: gramos de insolubles en *n*-heptano después de la extracción Soxhlet

CT: gramos de crudo muestra (150 g).

En el caso de la extracción de los asfaltenos, la cantidad de asfaltenos recuperada fue calculada de la siguiente manera:

$$\text{Asfaltenos (\%p)} = \% \text{ Insolubles en heptano} - \% \text{ Insolubles en tolueno} \quad (5)$$

#### 2.2.2.4 Evaporación con rotavapor

La evaporación con rotavapor (rotaevaporación) se empleó para llevar a cabo la separación del DAO y el *n*-heptano recuperados tanto en la filtración al vacío como en la extracción Soxhlet con *n*-heptano de los insolubles en *n*-heptano. En la Figura 23 se muestran los principales elementos que conforman al rotavapor utilizado.

1. Tubo de condensación (tipo espiral)
2. Matraz redondo de recolección de disolvente
3. Trampa de hielo seco
4. Equipo de vacío para reducir la presión interna del sistema
5. Agua de enfriamiento con recirculación
6. Baño María regulable
7. Pedestal asociado a un motor de rotación variable
8. Matraz redondo de evaporación
9. Columna de altura regulable
10. Plancha de calefacción regulable

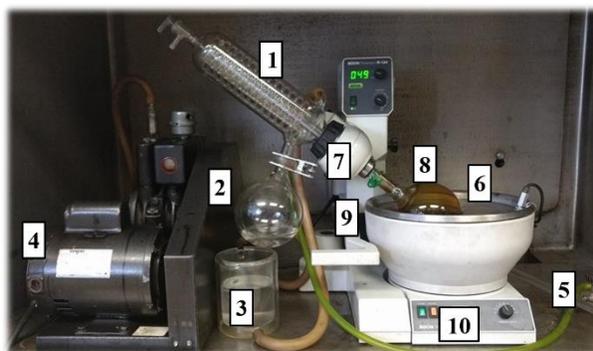


Figura 23. Separación del DAO y el *n*-heptano

El procedimiento seguido en la evaporación con rotavapor fue el siguiente:

- a. Se revolviaron las mezclas de DAO/*n*-heptano obtenidas de la filtración al vacío y de la extracción Soxhlet con *n*-heptano de los insolubles en *n*-heptano en un matraz de bola con fondo plano de 1000 mL.
- b. Se pesó el matraz redondo de 1 L y se agregaron aproximadamente 700 mL de la mezcla DAO/*n*-heptano. Se pesó y registró la masa de la mezcla de DAO/*n*-heptano agregada al matraz redondo.
- c. Se hizo el montaje del matraz redondo de 1 L al equipo de rotaevaporación, conectando el condensador al baño de enfriamiento y a la bomba de vacío con trampa de hielo seco.
- d. Se colocó hielo seco a la trampa de vapor y se encendió el baño termostático.

- e. Se encendió el calentamiento y la agitación del rotavapor (manteniendo la temperatura del baño María a 60°C y 150 rpm, respectivamente).
- f. Se encendió la bomba de vacío manteniendo una presión manométrica de 10 mmHg.
- g. Se destiló durante 20 minutos aproximadamente hasta que no se condensaron más vapores de *n*-heptano.
- h. Se suspendió el calentamiento y se apagó la bomba de vacío.
- i. Se desmontó el matraz del equipo de destilación, se pesó y se añadió más mezcla DAO/*n*-heptano al matraz registrando el peso agregado, evitando que el matraz se llenará a más de 3/4 partes de su volumen.
- j. Se repitieron los pasos anteriores hasta destilar completamente la cantidad de DAO/*n*-heptano recuperada.
- k. Finalmente se desmontó el equipo para dejar enfriar a temperatura ambiente el matraz y pesar la cantidad de DAO obtenido, así como su porcentaje de masa con respecto a la carga de crudo (150 g) mediante la expresión siguiente:

$$\text{DAO (\%p)} = \frac{\text{Peso del matraz con el DAO (g)} - \text{Peso del matraz vacío (g)}}{\text{Peso de la carga (g)}} \times 100 \quad (6)$$

## 2.3 FRACCIONAMIENTO SAR

El fraccionamiento SAR de las muestras de DAO obtenidas en la rotaevaporación se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones del procedimiento ASTM D 2007-11. Los saturados, aromáticos y resinas se separaron usando cromatografía líquida. La Figura 24 muestra el procedimiento general para el fraccionamiento SAR.



Figura 24. Fraccionamiento SARA

El fraccionamiento SAR consistió en una separación inicial de los asfaltenos que pudieran aún estar presentes en ellos mediante la adición de un exceso de *n*-heptano.

Para la separación se usaron los siguientes reactivos:

- ✓ Heptano ( $C_7H_{16}$ ) de grado técnico marca Meyer con pureza mayor al 90% para la precipitación de los asfaltenos y la separación cromatográfica en la columna de sílica gel de los saturados.
- ✓ Tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) de grado técnico marca Meyer con una pureza mayor al 95%, para la extracción de los aromáticos y la desorción de las resinas.
- ✓ Acetona ( $(CH_3)_2CO$ ) de grado técnico marca Meyer con una pureza de 99-100% para la desorción de las resinas.
- ✓ Cloruro de calcio anhidro marca Fermont (malla 20), 97.7% pureza para la deshidratación.
- ✓ Arcilla adsorbente; Attapulugus Clay (Atapulguita) 30/60, no. de lote: 3120327 (Farcoven Products, Inc.) de 500 a 250  $\mu$  en las columnas de separación.
- ✓ Gel de sílice activado grado 12, no. de lote: 3348 (Farcoven Products, Inc.) para la columna de separación de aromáticos.

Los equipos y materiales utilizados en el fraccionamiento SAR se muestran en la Figura 25.



Figura 25. Equipos y materiales para el fraccionamiento SAR

Por cada tipo de crudo analizado se realizaron cuatro separaciones SAR para obtener suficiente muestra de cada fracción para su caracterización. Las técnicas y las cantidades requeridas para cada una de las caracterizaciones se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Pruebas y cantidad de muestra recuperada para la caracterización de las fracciones SARA

PRUEBA	Saturados (g)	Aromáticos (g)	Resinas (g)	Asfaltenos (g)
Peso molecular y distribución de pesos moleculares por HPLC	0.5	0.5	0.5	3.0
Análisis elemental (CHON)	0.5	0.5	0.5	0.5
Azufre (S)	2.0	2.0	2.0	2.0
Resonancia magnética nuclear $^1\text{H}$	0.5	0.5	0.5	0.5
Difracción de rayos X	-	-	-	1.0
Total de muestra requerida	3.5	3.5	3.5	7.0

### 2.3.1 Remoción de insolubles en *n*-heptano remanentes

A pesar de que la mayor parte de los insolubles en *n*-heptano se precipitaron previamente en el proceso de desasfaltado, el uso de columnas con arcilla absorbentes en el método ASTM 2007-11 requiere que la muestra esté totalmente libre de sólidos porque de lo contrario podrían ocurrir taponamientos dificultando la separación cromatográfica. Estas cantidades de insolubles en *n*-heptano son pequeñas en el DAO y corresponden principalmente a asfaltenos y cantidades bajas de insolubles en tolueno que se deben separar de la muestra mediante un exceso de *n*-heptano.

Para llevar a cabo la remoción de insolubles remanentes de las muestras de DAO se llevó a cabo el procedimiento siguiente:

1. Se pesaron 10 g de DAO en un vaso de precipitados de 250 mL previamente pesado.
2. Se agregaron 60 mL de *n*-heptano al vaso de precipitados y se homogenizó bien la mezcla resultante.
3. Se calentó con agitación constante la mezcla en un baño María a 60°C durante 20 minutos.
4. Se dejó reposar la mezcla por 30 min a temperatura ambiente.
5. Se pesó un filtro de microfibra de vidrio tipo Whatman<sup>TM</sup> No. 1820-110 previamente seco a 110°C.
6. Se filtró la mezcla a temperatura y presión ambiente, recolectando los insolubles en *n*-heptano en el filtro.
7. Se enjuagó el vaso de precipitados con *n*-heptano (20 mL aproximadamente) que contenía la mezcla y se vertió lentamente el enjuague sobre el papel filtro como se muestra en la Figura 26.

8. Se agregó suficiente *n*-heptano lentamente al filtro hasta limpiar completamente los sedimentos. El líquido filtrado se conservó para usarse en la separación cromatográfica.



Figura 26. Filtración de la muestra DAO

9. Finalmente, el papel filtro se extrajo del embudo y se secó a 110°C en la estufa (los insolubles en *n*-heptano recolectados fueron pequeñas cantidades impregnadas en el papel filtro).
10. El porcentaje en peso de insolubles en *n*-heptano para esta separación se calculó usando la ecuación (7), teniendo en cuenta que el peso de la muestra corresponde a la masa de crudo usada (10 g).

$$\text{Insolubles en } n - \text{heptano (\%p)} = \frac{\text{Peso del filtro con sólidos (g)} - \text{Peso del filtro limpio (g)}}{\text{Peso de la muestra (g)}} \times 100 \quad (7)$$

### 2.3.2 Separación de saturados, aromáticos y resinas (SAR)

La separación SAR comienza efectuando el montaje que se muestra en la Figura 27 conformado principalmente por dos columnas de separación montadas una sobre la otra tal como se indica en la norma ASTM D 2007-11.

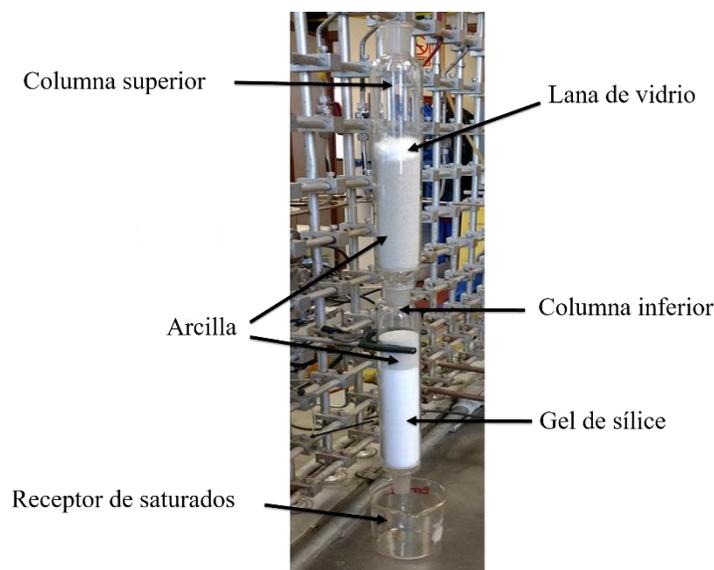


Figura 27. Columnas de separación SAR

En la columna inferior se colocaron 200 g de gel de sílice en la parte inferior y 50 g de arcilla de Atapulguita en la parte superior (Figura 27) donde se retienen los compuestos menos polares como son la fracción de aromáticos.

En la columna superior se colocaron 100 g de arcilla de Atapulguita en donde se retienen los compuestos más polares, es decir las resinas. Sobre la superficie de arcilla activada se colocó un pedazo de lana de vidrio de alrededor de 25 mm con el fin de mejorar la distribución y reducir la velocidad de la fase móvil.

### 2.3.2.1 Saturados

El procedimiento para la obtención de los saturados es el siguiente:

1. Se añadieron 25 mL de *n*-heptano en la columna superior permitiendo que se eluyera y mojara la arcilla y la sílica gel.
2. Se cargó a la columna la muestra diluida obtenida en la remoción de insolubles remanentes.
3. Se lavó con *n*-heptano el vaso de precipitados que contenía la muestra y se añadieron los lavados a la columna.
4. Después de verter toda la muestra diluida, se lavaron las paredes de la columna por encima de la arcilla libre de muestra con *n*-heptano, cuidando que el aire no entrara en el lecho de arcilla.
5. Posteriormente se cargó más *n*-heptano a la columna superior (400 mL aproximadamente) para mantener el nivel de 25 mm por encima del nivel de la fibra de vidrio y lavar la porción de saturados de la muestra de los adsorbentes.
6. Se recolectaron aproximadamente 280 +/- 10 mL de saturados disueltos en el *n*-heptano de la columna inferior en un vaso de precipitados de 500 mL como se observa en la Figura 28.
7. Se desconectaron las dos secciones para permitir que la columna inferior continuara el drenado en el receptor. Se añadieron 20 mL de *n*-heptano como lavado final a la columna inferior.
8. Una vez drenada la columna inferior, se procedió a evaporar el disolvente y obtener la fracción de saturados.



Figura 28. Montaje del sistema para la obtención de saturados

### 2.3.2.2 Aromáticos

Los aromáticos se absorbieron en la columna de sílica gel y para recuperar esta fracción se realizó el procedimiento siguiente:

1. Se lavó adicionalmente la sección superior con *n*-heptano (150 mL aproximadamente), manteniendo el nivel 25 mm con respecto a la superficie de la fibra de vidrio para asegurar la elución de toda la fracción de aromáticos.
2. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 mL se agregaron 200 mL de tolueno.
3. Se desmontaron las columnas de separación y la columna inferior de sílice gel se conectó al matraz de tres bocas y se montó el aparato de extracción de la Figura 29.

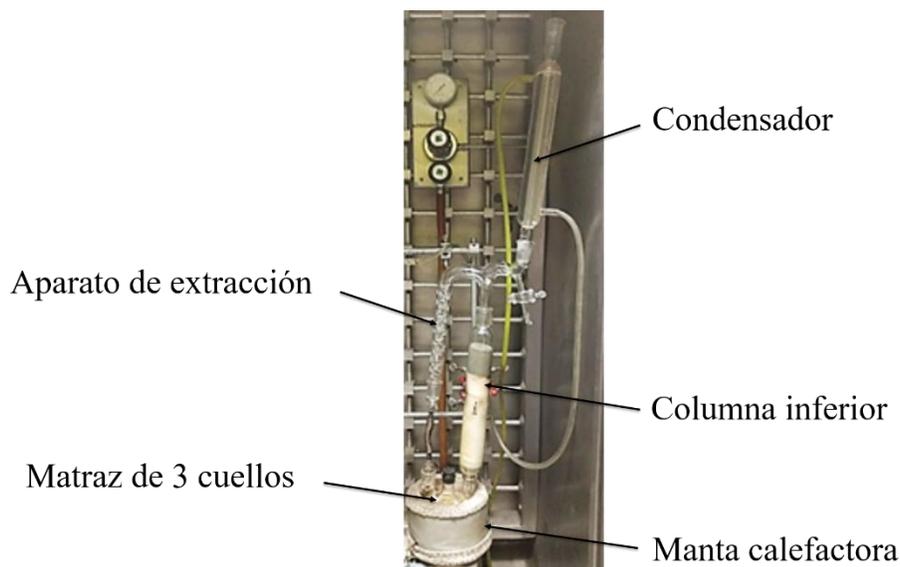


Figura 29. Montaje del sistema para la obtención de aromáticos

4. Se encendió el baño termostático y ajustó la temperatura de agua de enfriamiento a 10°C. Igualmente se calentó el matraz a 110°C.
5. Una vez los vapores de tolueno empiezan a condensar, se ajustó el calentamiento para que el tolueno eluyese a una velocidad de 10 mL/min durante al menos dos horas.
6. Se extrajo el tolueno acumulado (50 mL aproximadamente) en la parte superior del equipo de extracción por medio de la válvula a un vaso de precipitados de 100 mL.
7. Se desconectó el baño termostático y la fuente de calentamiento para dejar enfriar el equipo de extracción a temperatura ambiente.
8. Se desmontó el equipo de extracción para vaciar el contenido del matraz de tres cuellos a un vaso de precipitados de 500 mL junto con el drenado de la columna superior.
9. Se evaporó el tolueno para obtener la fracción de aromáticos.

### 2.3.2.3 Resinas

En el caso de las resinas, estas se absorbieron en la columna de arcilla de Atapulguita y para recuperar esta fracción se efectuó el siguiente procedimiento:

1. Se conectó la parte inferior de la columna a un embudo de decantación.
2. Se adicionó en la columna superior una mezcla 50-50 en volumen de tolueno-acetona (150 mL: 150 mL).
3. Se recolectó el efluente en el embudo de decantación.
4. Se agregaron 10 g de  $\text{CaCl}_2$  al embudo de decantación, se agitó la mezcla y se dejó reposar por 10 min.
5. Se filtró la mezcla empleando un filtro de microfibra de vidrio (tipo Whatman<sup>TM</sup> No. 1820-110) con ayuda de un embudo.
6. Se enjuagó el embudo de separación, el papel filtro y el vaso de precipitados limpio de resinas y disolventes con suficiente *n*-heptano como se ilustra en la Figura 30.
7. La mezcla filtrada recolectada en un vaso de precipitados (500 mL) se sometió a calentamiento para evaporar los disolventes y obtener las resinas.



Figura 30. Filtración de resinas

### 2.3.2.4 Evaporación de las mezclas

Los vasos de precipitados que contenían las mezclas de cada fracción (saturados, aromáticos y resinas) con disolvente se colocaron sobre una plancha de calentamiento a una temperatura de 100-105°C para evaporar el disolvente presente en cada una ellas como se muestra en la Figura 31.



Figura 31. Evaporación del disolvente en las fracciones SAR

Cuando ya se había evaporado la mayor cantidad de disolvente y en el vaso de precipitados quedaban cerca de 15 mL, las mezclas se trasvasaron a frascos de 30 mL previamente pesados y etiquetados. Los vasos de precipitados se enjuagaron con aproximadamente 10 mL de *n*-heptano (para saturados) o tolueno (para aromáticos y resinas). Los líquidos de enjuague fueron vertidos a los frascos respectivos según la muestra extraída.

Se continuó la evaporación en los frascos hasta que las muestras adquirieran una consistencia viscosa. A partir de ese momento se continuó una evaporación moderada pesando el recipiente en intervalos de 10 minutos. Una vez la diferencia de pesos entre dos medidas consecutivas fuera menor a 10 mg, se suspendió el calentamiento para dejar enfriar a temperatura ambiente la muestra obtenida y pesar su masa final.

Finalizada la evaporación, la cantidad de cada fracción recuperada se calculó mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Saturados} \quad \% \text{masa} = \frac{S}{C} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Aromáticos} \quad \% \text{masa} = \frac{A}{C} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{Resinas} \quad \% \text{masa} = \frac{R}{C} \times 100 \quad (10)$$

Donde

C = gramos de muestra

S = gramos de saturados obtenidos del frasco

A = gramos de aromáticos obtenidos del frasco

R = gramos de resinas obtenidas del frasco

Para normalizar los valores de cada fracción SARA tomando en cuenta como carga todo el DAO obtenido se emplearon las expresiones siguientes:

$$f_{\text{norm}}(\text{g}) = f_{\text{exp}}(\text{g}) \times \frac{100\%}{\% \text{p total exp}} \quad (11)$$

$$D_{\text{norm}}(\text{g}) = D_{\text{exp}}(\text{g}) \times \frac{\text{fondos}_{\text{norm}}(\text{g})}{(\text{DAO}_{\text{exp}} + \text{Asf}_{\text{exp}} + \text{Ins. en tolueno}_{\text{exp}}) \text{g}} \quad (12)$$

$$f_{\text{norm total}}(\text{g}) = f_{\text{norm}}(\text{g}) \times \frac{\text{DAO}_{\text{norm}}(\text{g})}{\text{DAO}_{\text{uti}}(\text{g})} \quad (13)$$

Donde

$f_{\text{norm}}$  = saturados<sub>norm</sub>; aromáticos<sub>norm</sub>; resinas<sub>norm</sub>; fondo<sub>norm</sub>; ligeros<sub>norm</sub>; asfaltenos<sub>norm</sub>. (Asfaltenos presentes en la remoción de insolubles en *n*-heptano para el fraccionamiento SAR)

$f_{exp}$ = saturados; aromáticos; resinas; fondos; ligeros; asfaltenos. Obtenidos experimentalmente (Asfaltenos obtenidos de la remoción de insolubles en *n*-heptano para el fraccionamiento SAR)

%p total exp= %peso total experimental de las salidas de una sección: destilación, desasfaltado o fraccionamiento SAR que depende de la corriente a calcular.

$D_{norm}$ =  $DAO_{norm}$ ;  $Asf_{norm}$ ;  $Insolubles\ en\ tolueno_{norm}$ . (Asfaltenos obtenidos en el proceso de desasfaltado)

$D_{exp}$ =  $DAO_{exp}$ ;  $Asf_{exp}$ ;  $Ins.\ en\ tolueno_{exp}$ . (DAO, asfaltenos e insolubles en tolueno obtenidos experimentalmente en el proceso de desasfaltado)

$DAO_{uti}$ = DAO utilizado como carga experimental

$f_{norm\ total}$ =  $saturados_{norm}$ ;  $aromaticos_{norm}$ ;  $resinas_{norm}$ ;  $asfaltenos_{norm}$ . (Usando todo el  $DAO_{norm}$  como carga)

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Una vez obtenida la fracción de fondos, ligeros, DAO, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de cada crudo hidrodesintegrado, sin catalizador y de 13°API, se procedió a caracterizar dichas fracciones con respecto a sus propiedades físicas y químicas como se muestra en la Figura 32.



Figura 32. Técnicas de caracterización de muestras

### 2.4.1 Caracterización del DAO, cortes ligeros menores a 260°C y fondos

Las técnicas siguientes se emplearon para analizar el DAO, fondos y los ligeros de cada crudo hidrodesintegrado y el de 13°API.

- Viscosidad y densidad cinemática
- Destilación simulada
- Análisis elemental (CHONS)
- Análisis PIONA (sólo para ligeros)

#### **2.4.1.1 Densidad y viscosidad cinemática**

La densidad, las viscosidades dinámica y cinemática se midieron en un densímetro/viscosímetro digital de la marca Anton Paar modelo SVM 3000 Stabinger cuyo principio se basa en el método ASTM D 4052 y ASTM D 7042 respectivamente, que tiene un intervalo de medición de viscosidad dinámica de 0.2-20,000 mPa s y de 0.65-3.00 g/cm<sup>3</sup> para la densidad en el intervalo de 15-105°C.

En este caso se midieron a 15.6, 20.0 y 25°C para los ligeros, mientras que para el DAO y fondos se midieron a 15.6, 20.0, 37.8 y 54.4°C. La muestra se inyecta con una jeringa y se ajusta la temperatura a la cual se desea realizar el análisis, proceso que tarda aproximadamente 1 min. El equipo permite ajustar distintas temperaturas para analizar una misma muestra.

#### **2.4.1.2 Destilación simulada**

La destilación simulada de cada muestra se determinó en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890 A con inyector automático, detector F (ID), columna 5 m x 0.53 mm x 0.09 µm para alta temperatura SS-High usando como disolvente el disulfuro de carbono bajo el procedimiento descrito en el método ASTM D 7169-11.

#### **2.4.1.3 Análisis Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos (PIONA)**

Esta técnica de caracterización sólo se realizó a los ligeros usando un equipo de cromatografía de gases modelo Varian CD- 3800 con inyector automático y un detector de ionización de flama F (ID). Se usaron como control blanco, estándar de referencia (gasolina) y estándar de oxigenados en una columna de 100 m x 0.25 µm, como gas acarreador se utilizó Helio. El software utilizado fue DHA (análisis detallado de hidrocarburos) bajo el principio del método ASTM D 6730-11.

### **2.4.2 Caracterización de las fracciones SARA**

Las técnicas de caracterización que se llevaron a cabo para las fracciones SARA fueron las siguientes:

- Peso molecular y distribución de pesos moleculares por HPLC
- Análisis elemental (CHONS)
- Resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>1</sup>H
- Difracción de rayos X (sólo para asfaltenos)

#### **2.4.2.1 Peso molecular y distribución de pesos moleculares por Cromatografía líquida de rendimiento alto (HPLC)**

La distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio de las muestras se realizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un sistema de HPLC Agilent Serie HP 1100, cuenta con una columna PLG de 5  $\mu\text{m}$  con detector de índice de refracción usando un gel acuoso-OH MIXED-H. La muestra se diluyó en una concentración de 1 g/L usando tetrahidrofurano como eluyente con un caudal de 1 mL/min.

#### **2.4.2.2 Análisis elemental (CHONS)**

El análisis elemental se llevó a cabo bajo el principio del método ASTM D 5291. El equipo utilizado fue un analizador modelo Perkin Elmer CHNS-O Analyzer 2400 Series II. El estándar de referencia usado para la calibración del equipo fue cistina (29.99% C, 5.03% H, 11.66% N y 26.69% S), que tiene la fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ .

El fundamento de operación se basa en la combustión de la muestra que convierte sus componentes orgánicos a gases como son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ . Cada gas se cuantifica como una función de su conductividad térmica.

#### **2.4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) $^1\text{H}$**

La resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  se realizó en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de líquidos Bruker avance III TM a 300 MHz para protón.

Se utilizó una solución de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) con un ángulo de inclinación de  $75^\circ$  usando un tubo de 5 mm de diámetro y con una amplitud de la señal espectral de 220 ppm. Se adicionó acetilacetato de cromo ( $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CrO}_6$ ) para asegurar el relajamiento total del momento magnético nuclear. Se usó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno de referencia.

#### **2.4.2.4 Difracción de rayos X**

Los rayos X se pueden utilizar para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X y para que exista dicha difracción se debe cumplir con la ley de Bragg, en el que la longitud de onda ( $\lambda$ ) debe ser igual a 2 veces la distancia interplanar ( $d_M$  Å) por el seno del ángulo incidente y se denota con la ecuación siguiente:

$$\lambda = 2d_M \text{ Sen } \theta \quad (14)$$

Las mediciones por difracción de rayos X de los asfaltenos, se llevaron a cabo en un difractómetro modelo Siemens D500 con radiación proveniente de una fuente de  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  con una longitud de onda  $\lambda=1.5416$  Å operando a 35 kV y 35 mA. Los escaneos se realizaron en el intervalo  $2\theta$  de 4 a  $40^\circ$  con una velocidad de escaneo de  $0.02^\circ/\text{s}$ . Se utilizó una muestra de 0.1 gramos de asfaltenos mismos que se colocaron sobre un portamuestras de aluminio.

La difracción de rayos X es una técnica útil para estudiar los aglomerados cristalinos de asfaltenos. La técnica se ha utilizado para determinar la distancia entre hojas aromáticas ( $d_M$ , Å) <sup>[46, 47]</sup> que se basa de la ley de Bragg como se describe a continuación:

$$d_M = \frac{\lambda}{2 \text{ Sen } \theta} \quad (15)$$

La altura promedio del apilamiento de hojas aromáticas perpendicular al plano del agregado molecular ( $L_c$ ) se calcula con la siguiente relación:

$$L_c = 0.9 \omega \cos \theta \quad (16)$$

Donde  $\omega$  es la amplitud a la altura media del pico en radianes.

El número de hojas o capas aromáticas se calcula con la siguiente ecuación:

$$M = \frac{L_c}{d_M} + 1 \quad (17)$$

La distancia entre cadenas alifáticas se calcula con la siguiente relación:

$$d_\gamma = \frac{5 \lambda}{8 \text{ sen } \theta} \quad (18)$$

# CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3.1 DESTILACIÓN DE CRUDOS

Los balances de masa del crudo 13°API y de los crudos hidrodesintegrados (mejorados) en función al tipo de catalizador en la etapa de destilación atmosférica se resumen en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 33 y la Tabla 11 donde se aprecia que durante este proceso se tuvieron pérdidas de masa < 2% peso. Estas pérdidas son bajas y se deben al trasvase, evaporación y pesado de los productos de destilación.



Figura 33. Diagrama de flujo de destilación atmosférica

Tabla 11. Balance de masa experimental de la destilación

Crudo	Carga (g)	Ligeros		Fondos		Pérdidas	
		(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)
13°API	150.00	25.79	17.19	122.10	81.40	2.11	1.41
S/catalizador	150.00	29.90	19.93	117.25	78.17	2.85	1.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150.00	41.15	27.43	105.89	70.59	2.96	1.97
Magnetita	150.00	33.37	22.25	114.32	76.21	2.31	1.54
Hematita A	150.00	35.43	23.62	111.90	74.60	2.67	1.78

Como la cantidad de pérdidas de masa en la experimentación es pequeña se pueden normalizar los resultados como se muestra en la Tabla 12.

A severidad baja a las que se obtuvieron los crudos hidrotratados con diferentes catalizadores minerales (magnetita y hematita A) y analítico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el mejoramiento de las propiedades con respecto al crudo pesado de 13°API y al crudo hidrodesintegrado sin catalizador se debe principalmente al incremento de los cortes ligeros <260°C y a la reducción de fondos de destilación.

Los fondos de destilación de los crudos mejorados con catalizador son menores comparados con los fondos de los crudos 13°API y sin catalizador por la hidrodesintegración catalítica debido a la actividad de los catalizadores utilizados ya que sin el uso de éstos la reducción no es tan significativa (Tabla 12).

Tabla 12. Balance de masa normalizado de la destilación

Crudo	Carga		Ligeros		Fondos	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	
13°API	150.00	26.16	17.44	123.84	82.56	
S/catalizador	150.00	30.48	20.32	119.52	79.68	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150.00	41.98	27.99	108.02	72.01	
Magnetita	150.00	33.89	22.59	116.11	77.41	
Hematita A	150.00	36.07	24.05	113.93	75.95	

Con base en los rendimientos de los líquidos obtenidos de la hidrodesintegración en fase dispersa con respecto al crudo 13°API <sup>[42]</sup> se representan los rendimientos de las fracciones ligeras en la gráfica de la Figura 34 en donde los crudos mejorados tienen mayores rendimientos en las fracciones ligeras con respecto al crudo mejorado sin catalizador estos valores incrementan respectivamente según el contenido de metal activo en el catalizador (Tabla 7). A pesar de que se empleó la misma cantidad de catalizador (5000 ppm) en los crudos hidrodesintegrados, la diferencia entre ellos es la pureza del hierro en el mismo; por eso el mejoramiento de las propiedades de los crudos hidrodesintegrados se debe, en parte, al aumento en el rendimiento de las fracciones ligeras y, por ende, a la reducción de los fondos a medida que se incrementa el metal activo en el catalizador.

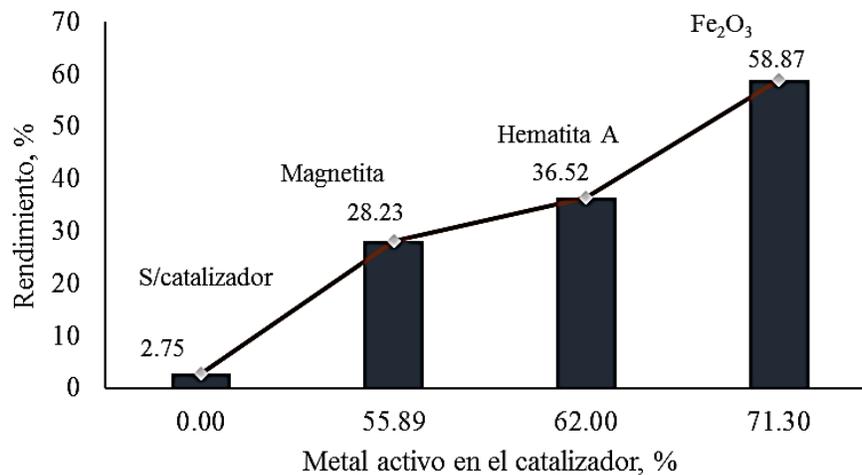


Figura 34. Rendimiento de las fracciones ligeras con respecto al metal activo en el catalizador

Obsérvese que el rendimiento de las fracciones ligeras es muy bajo (2.75%) cuando no se usa catalizador en la hidrodesintegración debido a que hay una formación más pequeña de cortes ligeros porque la hidrogenación es muy baja y tienen lugar las reacciones de propagación de cadena de los radicales libres que conduce a la formación de hidrocarburos gaseosos y a las reacciones de adición de radicales que forman compuestos de peso molecular mayor.

Los mecanismos de reacción de la hidrodesintegración en fase dispersa no son bien conocidos, pero se cree que se producen inicialmente por hidrodesintegración térmica por medio de radicales libres y su posterior hidrogenación catalítica, inhibiendo así las reacciones de condensación [22]. En la hidrodesintegración en fase dispersa en condiciones de severidad baja las fracciones de destilación media y pesada del crudo se transforman principalmente en cortes ligeros por debajo de 260°C y fracciones de destilación media respectivamente.

Los catalizadores minerales tienen un contenido menor de metales activos que producen crudo mejorado con un menor contenido de cortes ligeros en comparación con el catalizador de grado analítico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Esto es posiblemente porque los cristales de catalizador mineral tienen una estructura cristalina más organizada, sitios con vacantes de metal activo y una distribución aleatoria de sus compuestos no catalíticamente activos, lo que hace difícil absorber, disociar y transportar hidrógeno a radicales libres. Por estas razones, inhiben a una proporción más baja las reacciones de adición de radicales libres y dan como resultado una formación menor de compuestos ligeros y, en consecuencia, un contenido mayor en los fondos de destilación en los crudos.

### 3.1.1 Caracterización de productos

Las propiedades de los cortes ligeros menores que 260°C y los fondos de la destilación se muestran en la Tablas 13 y 14, respectivamente. En la Figura 35 se muestra la relación H/C de las fracciones ligeras y fondos de destilación que se explican con detalle más adelante.

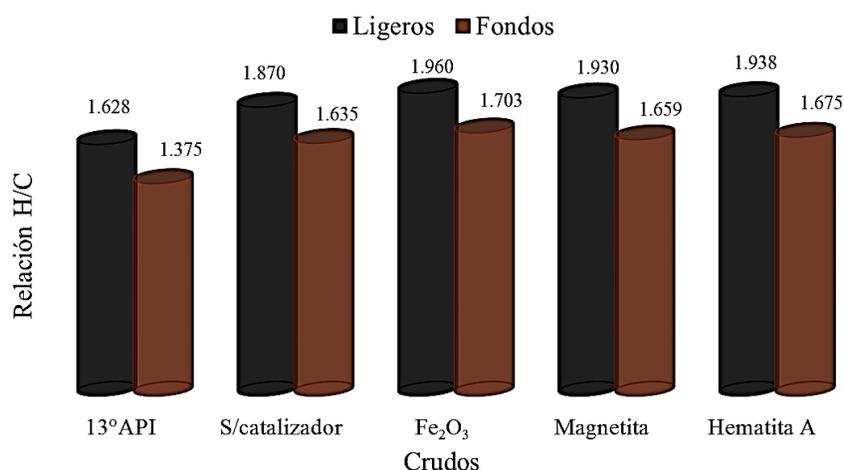


Figura 35. Relación H/C de los productos de destilación de los crudos analizados

La hidrodesulfuración (HDS) de los ligeros y fondos de los crudos hidrotratados con respecto al crudo 13°API y al contenido de metal activo en el catalizador se muestra en la Figura 36 que posteriormente se explicará en la sección de caracterización de los ligeros y fondos respectivamente.

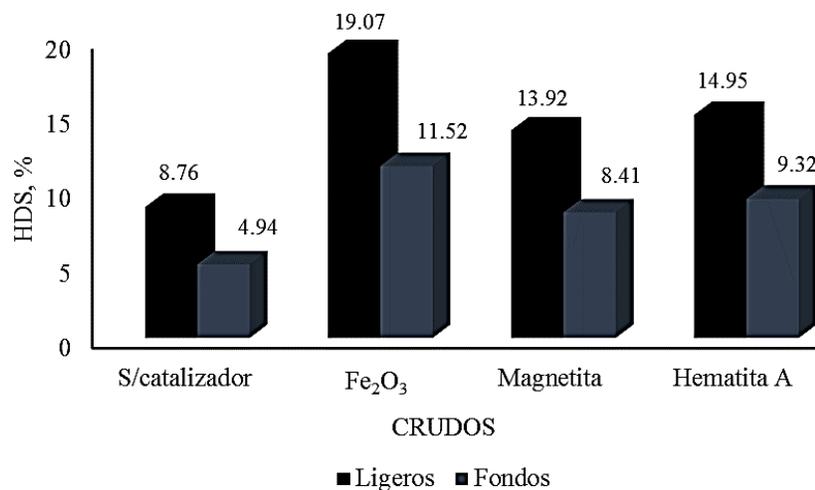


Figura 36. Porcentaje de HDS de los productos de destilación

### 3.1.1.1 Ligeros

Las propiedades de flujo de los ligeros (Tabla 13), viscosidad y densidad de los crudos hidrodesintegrados con catalizador son ligeramente mejores con respecto al crudo 13°API y sin catalizador, lo cual se debe al incremento en los cortes de destilación <260°C, este cambio es pequeño porque son mezclas de hidrocarburos con propiedades químicamente similares, otra de las razones es el aumento en la relación H/C, en donde se observa un aumento en el contenido de hidrógeno y disminución en el contenido de carbono, las reacciones de hidrogenación en la hidrodesintegración catalítica permite la conversión de compuestos de peso molecular alto a moléculas con peso molecular menor, razón por la cual la viscosidad disminuye y la gravedad API mejora con respecto al contenido de metal activo en el catalizador.

Como se puede ver en la Figura 35, en los crudos hidrodesintegrados la relación H/C aumenta en la fracción de ligeros con respecto al crudo de 13°API (20.4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18.6% magnetita y 19% hematita A). Las propiedades de los ligeros se mejoran de acuerdo con el tipo y contenido de metal activo en el catalizador. En el caso del crudo hidrodesintegrado sin catalizador el aumento en la relación H/C en los ligeros (14.9%) es menor con respecto a los crudos hidrodesintegrados con catalizador solo por el rompimiento térmico de cadenas alifáticas y la presencia de reacciones de condensación [48].

La Figura 36 muestra que la reducción del contenido de azufre es mayor en la fracción de cortes ligeros (<260°C) que en los fondos de destilación debido a que los enlaces C-S se desintegran más fácilmente en moléculas de peso molecular bajo. También la reducción del contenido de azufre tanto en las fracciones de corte ligero como en los fondos de destilación es más alta en la hidrodesintegración catalítica que en la hidrodesintegración térmica porque todos los catalizadores estudiados promueven las reacciones de HDS con respecto al contenido de metal activo.

El contenido de nitrógeno de los crudos hidrotratados en ambas fracciones de destilación: ligeros (Tabla 13) y fondos (Tabla 14) permanece constante debido a que en la hidrodesintegración catalítica se llevó a cabo a presión y temperatura baja, por lo tanto, las reacciones de hidrodesnitrógenación no ocurren en el proceso porque se requieren de presiones y temperaturas altas para obtener cambios significativos en la disminución del nitrógeno.

Tabla 13. Propiedades de la fracción ligera de los crudos analizados.

Propiedad	Ligeros				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Viscosidad @ 68°F, cSt	12.26	12.28	12.22	12.24	12.24
Gravedad API	56.93	57.01	57.75	57.47	57.55
Análisis elemental, %p					
C	85.63	84.39	83.78	83.95	83.85
H	11.70	13.24	13.78	13.60	13.64
O	0.55	0.43	0.71	0.62	0.68
N	0.18	0.17	0.16	0.16	0.16
S	1.94	1.77	1.57	1.67	1.65
Destilación simulada, %p					
NLP	0.40	0.20	0.44	0.43	0.43
NMP	34.36	34.22	35.10	34.45	34.98
NPP	14.78	15.18	15.51	15.23	15.46
T	46.61	47.50	48.55	48.48	48.52
Q	1.94	0.81	0.24	0.75	0.40
GP	1.06	1.94	0.15	0.65	0.20
GLV	0.85	0.15	0.01	0.01	0.01
Análisis PIONA, %p					
Parafinas	22.35	17.31	23.51	23.38	23.49
Isoparafinas	16.07	16.64	18.34	18.13	18.34
Olefinas	1.08	3.63	2.13	2.19	2.19
Naftenos	8.18	7.30	9.30	9.00	9.22
Aromáticos	14.11	11.79	15.82	15.00	15.13
Pesados	38.21	43.33	30.90	32.30	31.63

NLP: nafta ligera primaria (<71°C), NMP: nafta media primaria (71-177°C), NPP: nafta pesada primaria (177-204°C), T: turbosina (204-274°C), Q: queroseno (274-316°C), GP: gasóleo primario (316-343°C), GLV: gasóleo ligero de vacío (343-454°C).

En la destilación simulada de los ligeros se puede observar un aumento en las fracciones medias en el corte de destilación turbosina (T) de los crudos hidrotratados con respecto a los crudos de 13°API y sin catalizador, este incremento >4.0% se debe a la conversión de compuestos pesados a ligeros de la parte de la reducción de los fondos. El incremento es menor (1.9%) cuando no se usa catalizador y durante la hidrodesintegración ocurren reacciones de formación de gases y conversión a compuestos más pesados tal es el caso en la reducción de las naftas ligeras en un 50.0%.

En el caso del incremento bajo ( $\leq 10.0\%$ ) del corte de naftas es porque la hidrodesintegración catalítica se lleva a cabo a severidad baja por lo tanto es difícil el rompimiento de naftas ligeras y pesadas para ello se necesita de presiones y temperaturas más altas para el rompimiento e hidrogenación de sus moléculas.

En el análisis PIONA (Tabla 13), la cantidad de parafinas incrementó en los crudos hidrodesintegrados con respecto al crudo 13°API con incrementos  $>4.0\%$  lo que significa que en los crudos mejorados hay mayor hidrogenación en los compuestos pesados para formar cadenas lineales.

Las isoparafinas probablemente provienen de la hidrodesintegración catalítica, del rompimiento de los anillos aromáticos con grupos sustituyentes alquilo, los crudos hidrodesintegrados tienen un incremento  $>12.0\%$  con respecto al crudo 13°API mientras que en el crudo sin catalizador solo es del 3.5%.

Las olefinas son producto de la hidrodesintegración térmica de parafinas y naftenos, razón por la cual en el crudo sin catalizador se obtuvo un incremento de 236.1% con respecto al crudo 13°API, en los crudos hidrotratados, durante la hidrodesintegración catalítica se producen compuestos insaturados derivados de la hidrodesintegración de moléculas más pesadas que no alcanzan a saturarse con el hidrógeno presente en la reacción, en consecuencia se tiene un incremento en estos compuestos de 97.2 y 102.7% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  analítico; magnetita y hematita A respectivamente) con respecto al contenido de olefinas del crudo 13°API. Para reducir el contenido de olefinas se requiere llevar a cabo la hidrodesintegración catalítica a presiones altas para obtener mayor rendimiento en la hidrogenación de las mismas.

Los naftenos más comunes en el crudo son los ciclopentanos y ciclohexanos, en el caso del crudo sin catalizador los naftenos se reducen (89.2% aproximadamente con respecto al crudo 13°API) por el efecto de la temperatura, los anillos se rompen para formar alcanos por medio de las reacciones de propagación en cadena que a su vez conducen a la formación de gases y en menor proporción de parafinas. En el caso de los crudos hidrodesintegrados con catalizador, el incremento en los naftenos (entre 10.0% y 13.7%) es mayor por la hidrogenación de anillos aromáticos.

Los aromáticos de los crudos hidrotratados con catalizador también aumentan con respecto a los crudos 13°API y sin catalizador debido a la capacidad de hidrogenarse fácilmente a temperatura baja.

No hay presencia de olefinas cíclicas ni compuestos oxigenados porque la hidrodesintegración catalítica se llevó a presión baja y el crudo 13°API no contiene en su composición compuestos oxigenados de bajo peso molecular.

En general, el análisis PIONA mostró mayor formación de compuestos y olefinas más pesados en la hidrodesintegración sin catalizador, en comparación con la hidrodesintegración en fase dispersa con cualquier catalizador. Esta tendencia indica que las reacciones de hidrodesintegración sin catalizador se producen predominantemente por desintegración térmica y los anillos aromáticos en esas condiciones sufren reacciones de condensación, formando compuestos más pesados, además de los gases producidos por el rompimiento térmico.

Sin embargo, todos los cortes de destilación inferiores a 260°C de crudos hidrodesintegrados con cualquiera de los catalizadores utilizados tienen una distribución de fracciones PIONA similar, esto significa que ninguno de ellos se beneficia con las reacciones de desintegración térmica de las fracciones intermedias del crudo pesado.

El mejoramiento en las propiedades de las fracciones ligeras de los crudos mejorados se debe al aumento en las parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos, producto del incremento en la relación H/C (hidrogenación) lo que provoca reducción en la viscosidad, incrementa la gravedad API del crudo y reduce los fondos de destilación.

### **3.1.1.2 Fondos**

En la Tabla 14, en los fondos se observa un comportamiento importante en la mejora de las propiedades de transporte de los crudos hidrodesintegrados con catalizador con respecto al crudo 13°API, como la reducción en la viscosidad (55.6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 49.1% magnetita y 49.3% hematita A) y el incremento en la gravedad API (46.5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 28.6% magnetita y 29.6% hematita A), en el caso del crudo sin catalizador los resultados en estas propiedades son inferiores (5.1% y 28.4% para viscosidad y gravedad API, respectivamente) debido a la gran capacidad de hidrogenación de los catalizadores que a su vez conduce al incremento en la relación H/C como se muestra en la Figura 35 (23.9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 20.7% magnetita y 21.8% hematita A) debido al aumento en la conversión del residuo de vacío con respecto al crudo 13°API (en la hidrodesintegración catalítica) y sin catalizador, que depende directamente del contenido de metal activo en el catalizador como se observa en la gráfica de la Figura 37.

De acuerdo a la conversión del residuo de vacío de los crudos hidrodesintegrados (calculada como la diferencia entre los contenidos de residuo de vacío en la carga y en el producto entre el contenido de residuo de vacío en la carga), los compuestos más pesados de los fondos se convirtieron en compuestos más ligeros aumentando los cortes de destilación ligera, media y pesada (con intervalos de ebullición menor): nafta media primaria (71-177°C), nafta pesada primaria (177-204°C), turbosina (204-274°C), queroseno (274-316°C), gasóleo primario (316-343°C), gasóleo ligero de vacío (343-454°C).

Tabla 14. Propiedades de los fondos de destilación de los crudos analizados

Propiedad	Fondos				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Viscosidad @ 100°F, cSt	70356	66755	31263	35788	35639
Gravedad API	10.37	13.32	15.19	13.34	13.44
Análisis elemental, %p					
C	82.83	81.68	81.02	81.24	81.15
H	9.56	11.21	11.58	11.31	11.41
O	1.58	1.35	2.00	1.88	1.92
N	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
S	5.47	5.20	4.84	5.01	4.96
Destilación simulada, %p					
NMP	0.07	0.16	0.22	0.17	0.12
NPP	0.04	0.05	0.09	0.09	0.08
T	0.09	0.18	0.31	0.28	0.35
Q	6.58	7.84	11.57	10.32	10.45
GP	4.37	6.95	8.66	7.96	8.12
GLV	20.54	23.76	29.57	27.61	29.22
GPV	20.48	16.82	19.84	20.43	19.50
RV	47.83	44.24	29.74	33.14	32.16

GPV: gasóleo pesado de vacío (454-538°C), RV: residuo de vacío (>538°C).

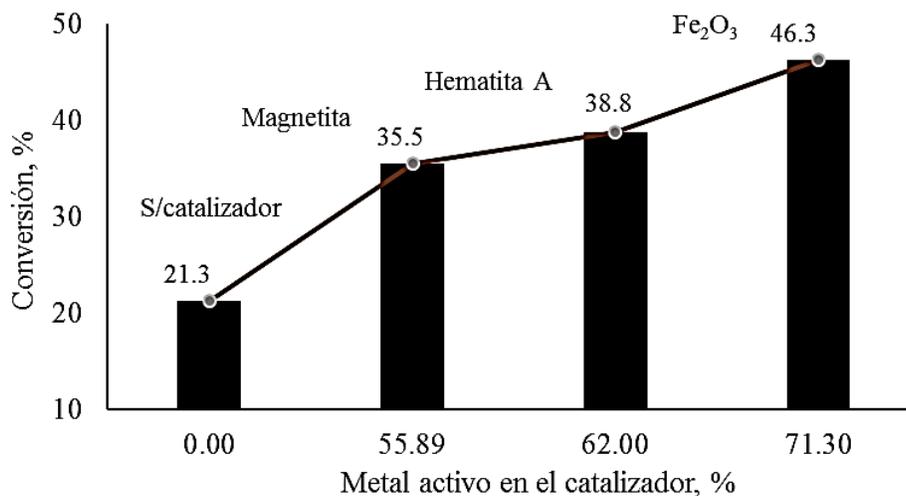


Figura 37. Conversión del residuo de vacío de los fondos con respecto al metal activo del catalizador

El mejoramiento en las propiedades de los fondos de destilación son los responsables directos de la mejora de las propiedades de transporte de los crudos hidrodesintegrados con catalizador, respecto a los crudos 13°API y sin catalizador.

### 3.2 DESASFALTADO DE CRUDOS

El balance de masa del proceso de desasfaltado de los crudos analizados se presenta en la Tabla 15 y en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 38.



Figura 38. Diagrama de flujo del desasfaltado

En la Tabla 15 se aprecia que durante el proceso de desasfaltado se tuvieron pérdidas de materia <3% peso. Estas pérdidas se presentaron durante la descarga del recipiente y en la sección del agitador del equipo de precipitación de los asfaltenos que se incrustan durante el proceso y resulta difícil removerlos con *n*-heptano. La mayor parte de las pérdidas son de disolvente que para cuestiones de balances de masa es despreciable.

Tabla 15. Balance de masa experimental del proceso de desasfaltado

Crudo	Fondos	DAO		Asfaltenos		Insol. tolueno		Pérdidas	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)
13°API	122.10	92.44	75.71	27.03	22.14	0.26	0.21	2.37	1.94
S/catalizador	117.25	87.96	75.02	25.57	21.81	0.82	0.70	2.90	2.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105.89	80.12	75.66	22.95	21.67	1.59	1.50	1.24	1.17
Magnetita	114.32	86.35	75.53	24.34	21.29	1.86	1.77	1.77	1.55
Hematita A	111.90	84.10	75.16	24.03	21.47	1.57	2.20	2.20	1.97

Como el porcentaje de pérdidas de masa obtenido es pequeño permite normalizar la cantidad de carga (fondos), DAO, asfaltenos e insolubles en tolueno como se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Balance de masa normalizado del proceso de desasfaltado

Crudo	Fondos	DAO		Asfaltenos		Insol. tolueno	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(% p)
13°API	123.84	95.61	77.20	27.96	22.58	0.27	0.22
S/catalizador	119.52	91.94	76.92	26.73	22.36	0.86	0.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108.02	82.70	76.56	23.69	21.93	1.64	1.52
Magnetita	116.11	89.08	76.72	25.11	21.63	1.92	1.65
Hematita A	113.93	87.35	76.67	24.95	21.90	1.63	1.43

La disminución del DAO (Tabla 16) en los crudos hidrodesintegrados con catalizador con respecto a los crudos 13°API y sin catalizador se debe a la reducción del contenido de fondos por la conversión de compuestos pesados a ligeros que pasaron a ser parte de la fracción ligera como resultado de la hidrodesintegración catalítica en fase dispersa.

En la Tabla 17 se muestra el balance de masa general de los dos procesos: destilación y desasfaltado.

Tabla 17. Balance de masa general de la destilación y desasfaltado

Crudo	Productos de la destilación		Productos del desasfaltado		
	Ligeros (%p)	Fondos (%p)	DAO (%p)	Insolubles en n-heptano	
				Asfaltenos (%p)	Insol. tolueno (%p)
13°API	17.44	82.56	63.59	18.79	0.18
S/catalizador	20.32	79.68	61.16	17.95	0.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99	72.01	55.06	15.86	1.09
Magnetita	22.59	77.41	59.27	16.85	1.28
Hematita A	24.05	75.95	58.13	16.74	1.09

En la Figura 39 se muestra la cantidad de catalizador recuperado en los insolubles en tolueno cuya recuperación de catalizador es mayor en cuanto a la cantidad del contenido de metal activo en el mismo.

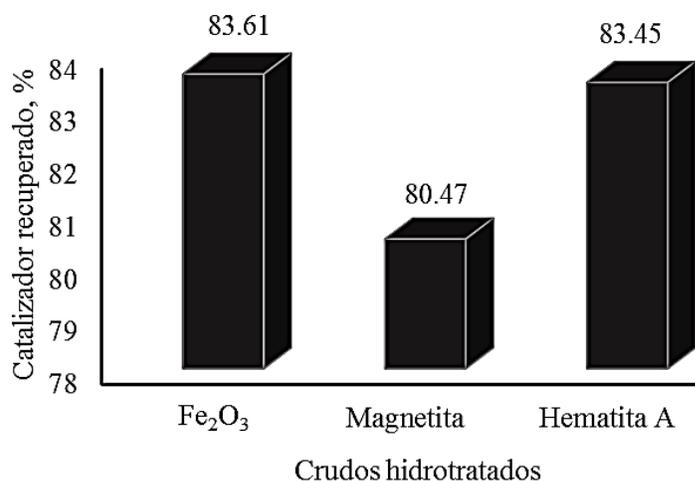


Figura 39. Porcentaje de catalizador recuperado en los insolubles en tolueno obtenidos

Los insolubles en tolueno se componen principalmente del catalizador agotado y el coque que se deposita en éstos durante la hidrodesintegración catalítica y sólo por coque y sedimentos inorgánicos del petróleo pesado para el caso del crudo hidrodesintegrado sin catalizador. (No se realizó la caracterización de los insolubles en tolueno, por no ser relevante para el presente estudio).

El contenido de asfaltenos (Tabla 17) se redujo en los crudos hidrodesintegrados respecto al crudo

13°API de acuerdo al contenido de metal activo en el catalizador, en términos del porciento de hidrodesasfaltización (HDA<sub>sf</sub>) es de: 15.6% en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 10.3% en la magnetita y 10.9% en la hematita A, que se deriva de la hidrodesintegración a moléculas de menor peso molecular, que pasaron a la fracción de maltenos. Para el caso del crudo sin catalizador, la remoción de asfaltenos fue <5%.

### 3.2.1 Caracterización del DAO

En la Tabla 18 se muestran las propiedades de los DAO's. Como se puede ver, las propiedades de todas estas fracciones se mejoran de acuerdo con el contenido de metal activo en el catalizador. Todas estas fracciones de crudos con catalizador tienen mejores valores de densidad, viscosidad y menor contenido de azufre debido al incremento en la relación H/C por lo que resulta un mayor número de cortes de destilación de bajo punto de ebullición.

Tabla 18. Propiedades de los DAO's de los crudos analizados

Propiedad	DAO				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Viscosidad @ 100°F, cSt	143.30	106.35	67.61	72.84	72.13
Gravedad API	17.33	20.11	23.84	22.69	22.84
Análisis elemental, %p					
C	82.61	81.05	80.43	80.65	80.64
H	9.98	11.98	12.37	12.07	12.22
O	1.85	1.64	2.25	2.16	2.08
N	0.55	0.55	0.55	0.56	0.55
S	5.01	4.78	4.40	4.56	4.51
Relación H/C	1.44	1.76	1.83	1.78	1.81
Destilación simulada, %p					
NMP	0.11	0.22	0.27	0.23	0.17
NPP	0.05	0.07	0.12	0.11	0.10
T	0.12	0.14	0.41	0.23	0.20
Q	8.69	10.28	15.17	13.65	13.77
GP	5.78	9.11	11.36	10.53	10.57
GLV	27.14	31.17	38.77	36.52	38.51
GPV	27.06	22.16	26.02	27.03	26.09
RV	31.05	26.85	7.88	11.70	10.59

Con relación a las propiedades de flujo, la viscosidad disminuye en los crudos hidrotratados con respecto al crudo 13°API (52.8% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 49.2% magnetita y 49.7% hematita A) y el incremento en la gravedad API (37.6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 30.9% magnetita y 31.8% hematita A). En el caso del crudo sin catalizador los resultados en estas propiedades son inferiores (25.8% y 16.0%, respectivamente).

El mejoramiento en las propiedades de flujo se debe al aumento en la relación H/C, consecuencia de la capacidad de hidrogenación de los catalizadores como se muestra en la Tabla 18 (27.3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 23.8% magnetita y 25.4% hematita A) debido al aumento en la conversión del residuo de vacío con respecto al crudo 13°API que depende directamente del contenido de metal activo en el catalizador como se observa en la gráfica de la Figura 40.

De acuerdo a la conversión del residuo de vacío de los crudos hidrodesintegrados (Figura 40), los compuestos más pesados de los maltenos se convirtieron en compuestos más ligeros aumentando los cortes de destilación ligera, media y pesada (con intervalos de ebullición menor): nafta pesada primaria (177-204°C), turbosina (204-274°C), queroseno (274-316°C), gasóleo primario (316-343°C), gasóleo ligero de vacío (343-454°C).

La reducción del contenido de azufre en los maltenos es más alta en la hidrodesintegración catalítica que en la hidrodesintegración térmica, porque todos los catalizadores estudiados promueven las reacciones de hidrodesulfuración con respecto al contenido de metal activo como se muestra en la Figura 40.

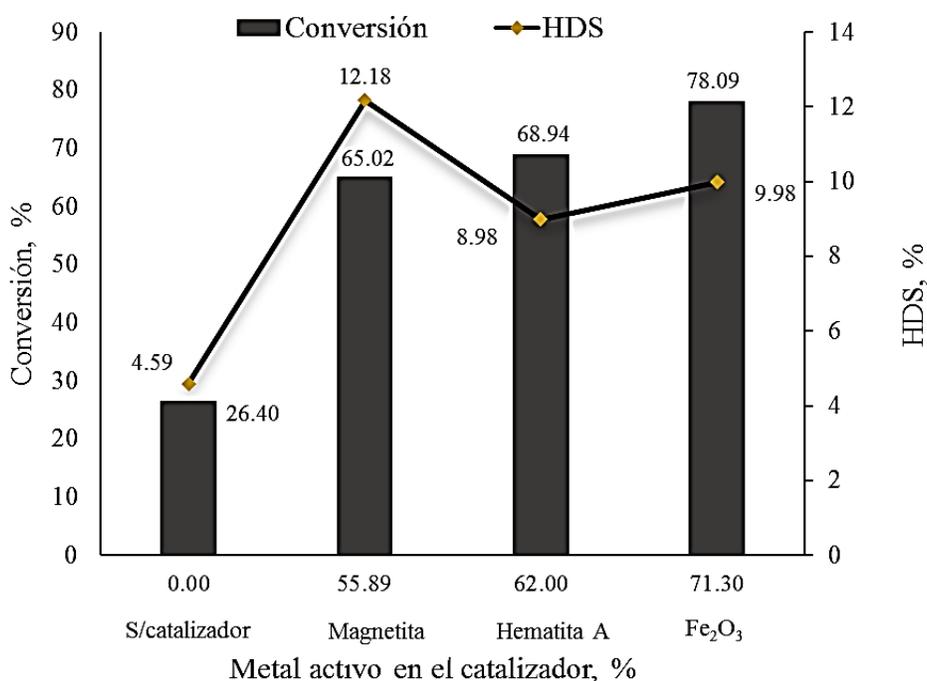


Figura 40. Conversión del residuo de vacío y porcentaje de HDS de los maltenos con respecto a la cantidad de metal activo en el catalizador

El contenido de nitrógeno del DAO de los crudos hidrodesintegrados permanece constante debido a que en la hidrodesintegración catalítica se trabajó a presión y temperatura baja, por lo tanto, las reacciones de hidrodesnitrogenación no ocurren en el proceso porque se requieren de presiones y temperaturas altas para obtener cambios significativos en la disminución del nitrógeno.

El mejoramiento en las propiedades de los maltenos, es responsable directo en la mejora de las propiedades de los fondos de destilación que a su vez contribuyen al mejoramiento de las propiedades de transporte de los crudos hidrodesintegrados con catalizador respecto a los crudos 13°API y sin catalizador.

### 3.2.2 Caracterización de asfaltenos

En la Tabla 19 se muestran las propiedades de los asfaltenos correspondientes a los crudos analizados.

Tabla 19. Propiedades de los asfaltenos

ANÁLISIS ELEMENTAL	Asfaltenos					
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A	
Carbono, % peso	83.58	84.28	83.85	83.86	83.94	
Hidrógeno, % peso	7.86	7.91	8.02	7.93	8.00	
Oxígeno, % peso	0.67	0.64	0.62	0.63	0.63	
Nitrógeno, % peso	0.55	0.57	1.13	1.10	1.02	
Azufre, % peso	7.34	6.60	6.38	6.48	6.41	
Relación H/C	1.12	1.12	1.14	1.13	1.14	
<b>PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES POR HPLC</b>						
Peso molecular promedio (M <sub>w</sub> ), g/mol	10181	3144.10	2296.65	2653.70	2419.70	
Índice de polidispersidad (IPD)	2.40	2.32	2.16	2.28	2.30	
<b>RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup>H</b>						
Fracción de hidrógenos aromáticos (H <sub>ar</sub> )	0.0909	0.1635	0.3480	0.1577	0.1652	
Fracción de hidrógeno alifático (H <sub>al</sub> )	0.9090	0.8366	0.6521	0.8423	0.8348	
Fracción de carbono aromático (C <sub>ar</sub> )	0.7031	0.7119	0.6867	0.6889	0.6865	
Fracción carbono alifático (C <sub>al</sub> )	0.2969	0.2881	0.2133	0.3111	0.3135	
<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS-X</b>						
Parámetros estructurales	d <sub>γ</sub> , Å	5.6757	5.9978	5.8642	5.4531	5.5677
	d <sub>m</sub> , Å	3.5251	3.5233	3.5161	3.5223	3.5391
	2θ <sub>γ</sub> , °	18.5574	19.4709	20.3118	20.3536	19.9305
	2θ <sub>m</sub> , °	25.1162	25.0569	25.3265	25.2806	25.1586
	Lc, Å	14.6321	16.9279	16.3617	16.2205	14.8358
	M	5.1275	5.7639	5.6533	5.8889	5.1918

En el análisis elemental, los asfaltenos hidrodesintegrados con catalizador tienen un ligero aumento en el contenido de hidrógeno (mayor hidrogenación) con respecto a la cantidad de metal activo en el catalizador y una manera de conocer la transformación química de los asfaltenos es mediante la relación atómica H/C que tiende a ser mayor, lo que indica que los asfaltenos sean menos aromáticos y condensados con respecto a los crudos 13°API y sin catalizador.

Por otro lado, el aumento en la relación H/C de los crudos hidrodesintegrados con catalizador indica la presencia de compuestos de cadenas alifáticas largas, mientras que para los asfaltenos de los crudos sin catalizador y 13°API, la relación H/C (más baja con respecto a los crudos hidrodesintegrados con catalizador) indica la presencia de sistemas aromáticos polinucleares.

En el caso del crudo hidrodesintegrado sin catalizador la relación H/C es menor con respecto al crudo 13°API porque la desintegración térmica desencadena reacciones de condensación, esto significa que los asfaltenos se condensan (o se hidrogenan menos) y se convierten en compuestos más aromáticos.

Los elementos O, N y S tienden a concentrarse en los asfaltenos de los crudos analizados con respecto a los fondos de destilación de donde se precipitaron. Al comparar las concentraciones de los asfaltenos del crudo 13°API con los asfaltenos hidrodesintegrados se observa que el O y S tienden a disminuir y el N a incrementarse por la temperatura de reacción en la hidrodesintegración catalítica. El nitrógeno no tiene el mismo comportamiento que los otros heteroátomos, ya que la concentración de éste se incrementa en lugar de disminuir por la temperatura, la razón de encontrarse este efecto se debe a que el átomo de nitrógeno se localiza en la parte más céntrica de la molécula del asfalteno, y por tanto para removerlo se requiere desintegrar la parte de asfalteno donde el nitrógeno se encuentra alojado lo que significa aumentar la temperatura y presión de operación.

De acuerdo a los parámetros estructurales de los asfaltenos por RMN  $^1\text{H}$ , la fracción de carbonos aromáticos (Figura 41) disminuye ligeramente con respecto al contenido de metal activo en el catalizador ya que hay mayor hidrogenación en los compuestos pesados aromáticos, lo que aumenta la conversión a compuestos con cadenas alifáticas.

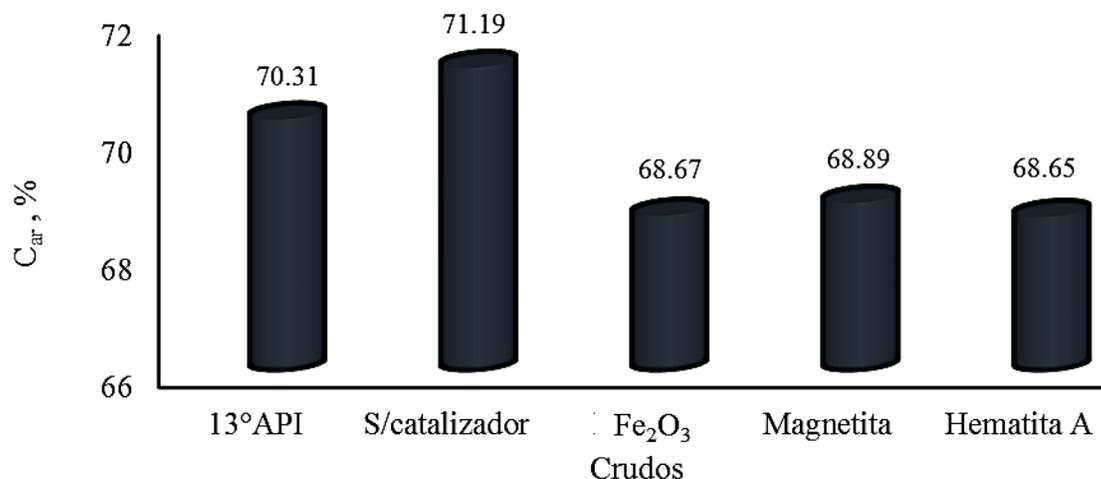


Figura 41. Porcentaje de carbonos aromáticos en los asfaltenos de los crudos analizados

El peso molecular promedio ( $M_w$ ) se reduce en los crudos hidrodesintegrados con catalizador respecto al crudo 13°API (77.4%  $Fe_2O_3$  analítico, 73.9% magnetita y 76.2% hematita A), esta observación puede deberse al apilamiento en los anillos aromáticos condensados de menor peso molecular como consecuencia de la hidrodesintegración de las cadenas alquílicas de los asfaltenos. El índice de polidispersidad (similar en todos los asfaltenos analizados) indica que hay presencia de compuestos peso molecular promedio diferente.

Con base en los resultados reportados en la difracción de rayos X (Tabla 19), los valores de la distancia interplanar de las láminas aromáticas ( $2\theta_m$ ) es de  $25^\circ$  aproximadamente y la distancia entre cadenas saturadas ( $2\theta_\gamma$ ) varía entre  $18^\circ$  a  $20^\circ$  en los asfaltenos de todos los crudos analizados, así como los parámetros estructurales (ya que los anillos aromáticos apilados presentan un arreglo cristalino y son planos): distancia entre cadenas alifáticas ( $d_\gamma$ , Å), distancia entre láminas aromáticas ( $d_m$ , Å), altura promedio del apilamiento de las láminas aromáticas ( $L_c$ , Å) y número de láminas aromáticas ( $M$ ).

La  $d_m$  en los asfaltenos de todos los crudos analizados se mantiene sin cambios significativos (3.51-3.53 Å). Se ha reportado que el grafito tiene una distancia entre las láminas aromáticas de 3.35 Å, el carbón amorfo de 3.55 Å y un semicoque de 3.52 Å [47, 48]. Estas muestras están constituidas de compuestos de carbón con anillos aromáticos. Basado en los resultados, los asfaltenos hidrodesintegrados y del crudo 13°API presentan un arreglo de semicoque que algunas veces es referido como coque suave.

Referente a la altura de apilamiento de los anillos aromáticos ( $L_c$ ) en los asfaltenos hidrotratados y del crudo 13°API se observa que no sufren variaciones significativas (14-16 Å). La altura promedio del apilamiento es proporcional al número de láminas apiladas de anillos aromáticos, por tal motivo,  $M$  se mantiene sin cambios considerables en todos los tipos de asfaltenos.

Con base en las condiciones de severidad baja a las que se llevó a cabo la hidrodesintegración catalítica y térmica de los crudos, los parámetros estructurales de los asfaltenos de las partes tanto alifática ( $\gamma$ ) como aromática ( $m$ ) de los crudos hidrodesintegrados con respecto a los del crudo 13°API no experimentan cambios significativos, por lo tanto no existen cambios en el arreglo de los anillos aromáticos porque no hay rompimiento de las cadenas alquílicas y apilamiento de dichos anillos.

En resumen, estas fracciones sólo experimentan cambios químicos en la reducción del peso molecular que es proporcional a la cantidad de metal activo en el catalizador y estructuralmente no cambia de forma significativa, ya que los puntos de rompimiento más probables, en tal caso ocurren en los enlaces de sulfuro en las cadenas alifáticas que conectan las unidades básicas.

### 3.3 FRACCIONAMIENTO SAR

Los resultados obtenidos durante el proceso del fraccionamiento SAR de los crudos analizados se presentan en la Tabla 20 y en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 42.

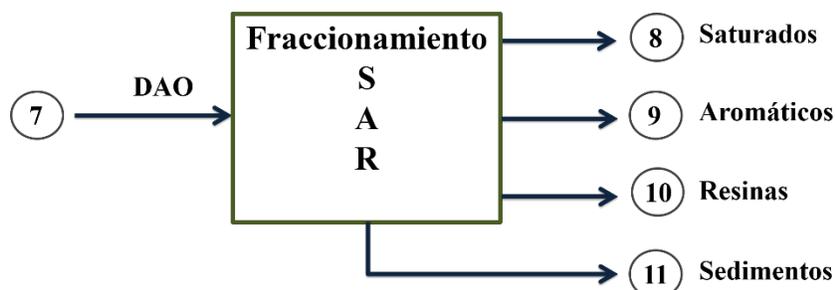


Figura 42. Diagrama de flujo del fraccionamiento del DAO

En la Tabla 20 se aprecia que durante el proceso se tuvieron pérdidas de masa <3% peso tal como la norma ASTM D 2007-11 marca como porcentaje permitido de masa no recuperada. Estas pérdidas se presentaron a lo largo de todo el proceso y se deben al trasvase, evaporación y pesado de las fracciones SAR.

Tabla 20. Balance de masa experimental del fraccionamiento SAR

Crudo	DAO	Saturados		Aromáticos		Resinas		Sedimentos		Pérdidas	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)
13°API	40.00	6.95	17.38	14.73	36.81	17.52	43.80	0.09	0.23	0.71	1.78
S/catalizador	40.00	7.99	19.97	15.88	39.70	15.57	38.93	0.08	0.21	0.48	1.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.00	11.51	28.78	18.45	46.12	9.47	23.68	0.05	0.13	0.52	1.29
Magnetita	40.00	10.90	27.25	17.76	44.39	10.74	26.84	0.08	0.19	0.53	1.33
Hematita A	40.00	11.08	27.70	18.01	45.02	10.34	25.84	0.07	0.17	0.51	1.27

Como el porcentaje de pérdidas de masa obtenido es muy pequeño, permite normalizar la cantidad de cada fracción obtenida: saturados, aromáticos, resinas y sedimentos como se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Balance de masa normalizado del fraccionamiento SAR

Crudo	DAO	Saturados		Aromáticos		Resinas		Sedimentos	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)
13°API	40.00	7.08	17.69	14.99	37.48	17.84	44.59	0.09	0.23
S/catalizador	40.00	8.09	20.21	16.07	40.18	15.76	39.40	0.08	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.00	11.66	29.16	18.69	46.72	9.60	23.99	0.05	0.13
Magnetita	40.00	11.05	27.62	18.00	44.99	10.88	27.20	0.08	0.19
Hematita A	40.00	11.22	28.05	18.24	45.60	10.47	26.17	0.07	0.17

Independientemente del tipo de crudo hidrodesintegrado, se observa un incremento de los compuestos saturados y aromáticos conforme se incrementa la cantidad de metal activo en el catalizador, mientras que las resinas y asfaltenos disminuyen, este comportamiento también fue encontrado por C. Robert y colaboradores <sup>[50]</sup> que midieron la actividad de varios catalizadores para la conversión de los compuestos mencionados.

Como se puede observar, a través de los balances de masa, la mayor obtención de las fracciones saturadas y aromáticas se obtuvieron en los crudos hidrodesintegrados con catalizador, siendo el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico con más incremento en estas fracciones con respecto a las fracciones del crudo 13°API (64.8% y 24.7%, respectivamente), enseguida la hematita A (58.6% y 21.7%) y la magnetita (56.1% y 20.0%), por ende, estos resultados dependen directamente del contenido de metal activo en el catalizador; no obstante, el incremento en los saturados y aromáticos de los crudos hidrodesintegrados con respecto a los crudos 13°API y sin catalizador se debe al rompimiento de las cadenas alifáticas y anillos aromáticos de las resinas durante la hidrodesintegración catalítica que favorece la conversión de compuestos saturados y aromáticos.

En la Tabla 22 y en el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 43 se expresan los resultados de cada fracción: saturados, aromáticos, resinas y sedimentos, utilizando como alimentación toda la cantidad de DAO obtenido para cada crudo (corriente 4).

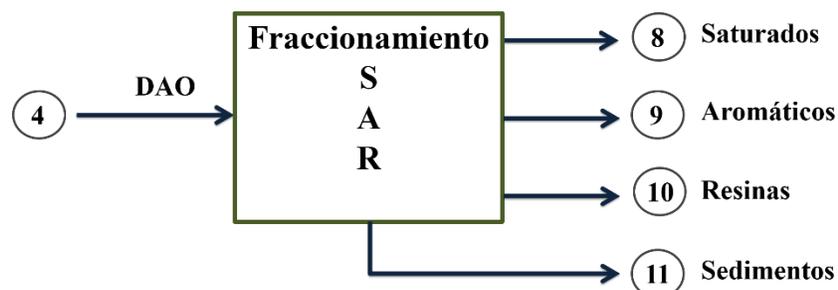


Figura 43. Fraccionamiento del DAO

Tabla 22. Balance de masa del proceso de fraccionamiento del DAO

Crudo	DAO	Saturados		Aromáticos		Resinas		Sedimentos	
	(g)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)	(g)	(%p)
13°API	95.61	16.92	17.69	35.84	37.48	42.63	44.59	0.22	0.23
S/catalizador	91.94	18.58	20.21	36.94	40.18	36.22	39.40	0.19	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82.70	24.11	29.16	38.64	46.72	19.84	23.99	0.11	0.13
Magnetita	89.08	24.60	27.62	40.08	44.99	24.23	27.20	0.17	0.19
Hematita A	87.35	24.51	28.05	39.83	45.60	22.86	26.17	0.15	0.17

En la Tabla 23 y en el diagrama que se muestra en la Figura 44 se representa el proceso de desasfaltado y el fraccionamiento SAR con su respectivo balance de masa partiendo como alimentación de los fondos de cada crudo analizado. Los sedimentos de la corriente 11 (Figura 43) se consideraron asfaltenos en el balance general como se muestran en las Figuras 44 y 45.

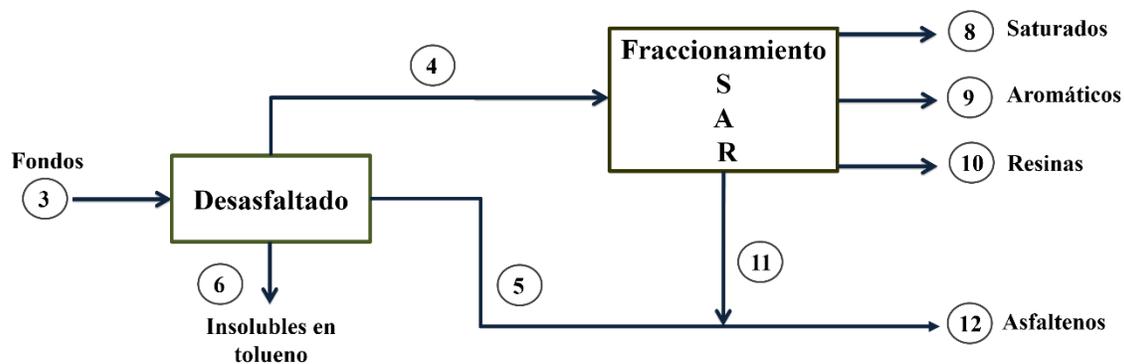


Figura 44. Diagrama de flujo del desasfaltado + fraccionamiento SAR

Tabla 23. Balance de masa del desasfaltado + fraccionamiento SAR

Crudo	Fondos (g)	Insol. tolueno (%p)	Saturados (%p)	Aromáticos (%p)	Resinas (%p)	Asfaltenos (%p)
13°API	123.84	0.21	13.66	28.94	34.43	22.76
S/catalizador	119.52	0.71	15.55	30.91	30.31	22.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108.02	1.51	22.32	35.77	18.37	22.03
Magnetita	116.11	1.65	21.19	34.52	20.87	21.77
Hematita A	113.93	1.43	21.51	34.96	20.06	22.04

En el diagrama que se muestra en la Figura 45 se representan las tres secciones de la experimentación: destilación, desasfaltado y fraccionamiento SAR con su respectivo balance de masa partiendo como alimentación 150 g de cada crudo analizado.

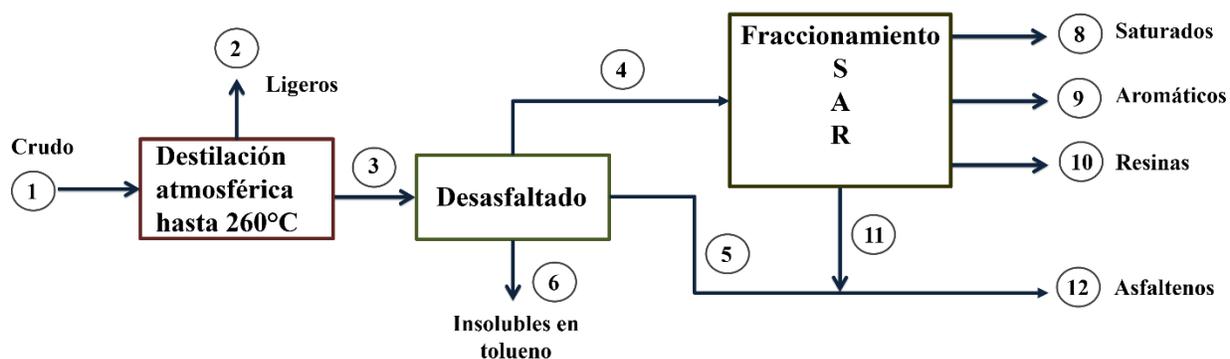


Figura 45. Balance de masa de la destilación + desasfaltado + fraccionamiento SAR

En el balance de masa que se presenta en la Tabla 24 muestra un incremento de saturados y aromáticos del crudo mejorado con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico menor con respecto a los crudos hidrodesintegrados con los catalizadores minerales, esto se debe a la cantidad total de maltenos obtenidos, que son el resultado de la reducción de los fondos de destilación y por lo tanto el aumento en las fracciones ligeras.

Tabla 24. Balance de masa global

Crudo	Ligeros (%p)	Insol. tolueno (%p)	Saturados (%p)	Aromáticos (%p)	Resinas (%p)	Asfaltenos (%p)
13°API	17.44	0.18	11.28	23.89	28.42	18.79
S/catalizador	20.32	0.56	12.39	24.63	24.15	17.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99	1.08	16.08	25.76	13.23	15.86
Magnetita	22.59	1.28	16.41	26.72	16.15	16.85
Hematita A	24.05	1.09	16.33	26.55	15.24	16.74

Los compuestos saturados y aromáticos se incrementan debido a la hidrodeseintegración en fase dispersa de las resinas y asfaltenos en condiciones de severidad baja, mientras que sin el uso de catalizador los aumentos en estas fracciones son pequeños porque en la hidrodeseintegración no catalítica las reacciones de desintegración térmica conducen a la formación de coque de los asfaltenos, principalmente. La conversión de estas fracciones depende del tipo de catalizador y al contenido de metal activo en el mismo como se muestra en la Figura 46.

En general, los catalizadores de óxido de hierro dan mayores rendimientos en fracciones saturadas y aromáticas porque se cree que los radicales libres más pesados son hidrogenados por óxidos de hierro y sus sulfuros, lo que inhibe la desintegración térmica hacia compuestos más ligeros.

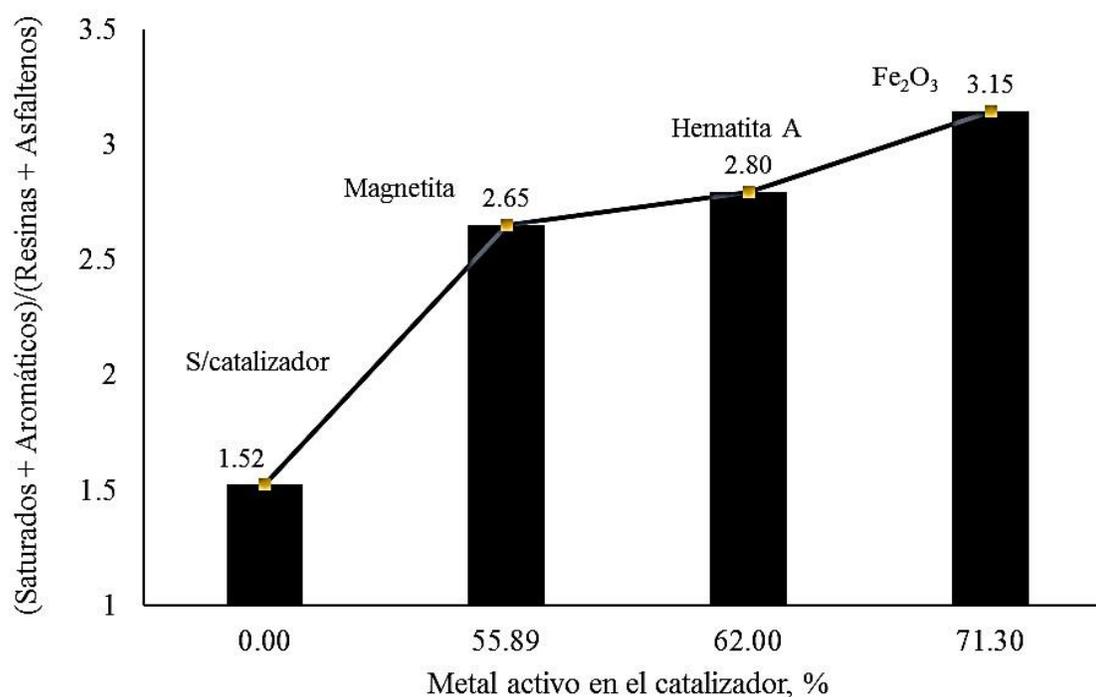


Figura 46. Conversión de las fracciones pesadas a ligeras con respecto al metal activo en el catalizador

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES SAR

Las características de los saturados, aromáticos y resinas se muestran en las Tablas 25, 26 y 27. Como se puede observar, en general, el aumento de la relación H/C en las fracciones SAR como se presenta en la Figura 47 (excepto en los aromáticos) y la reducción del peso molecular (Figura 48), las fracciones son mejores con el catalizador analítico que con los catalizadores minerales por el contenido de metal activo en el catalizador.

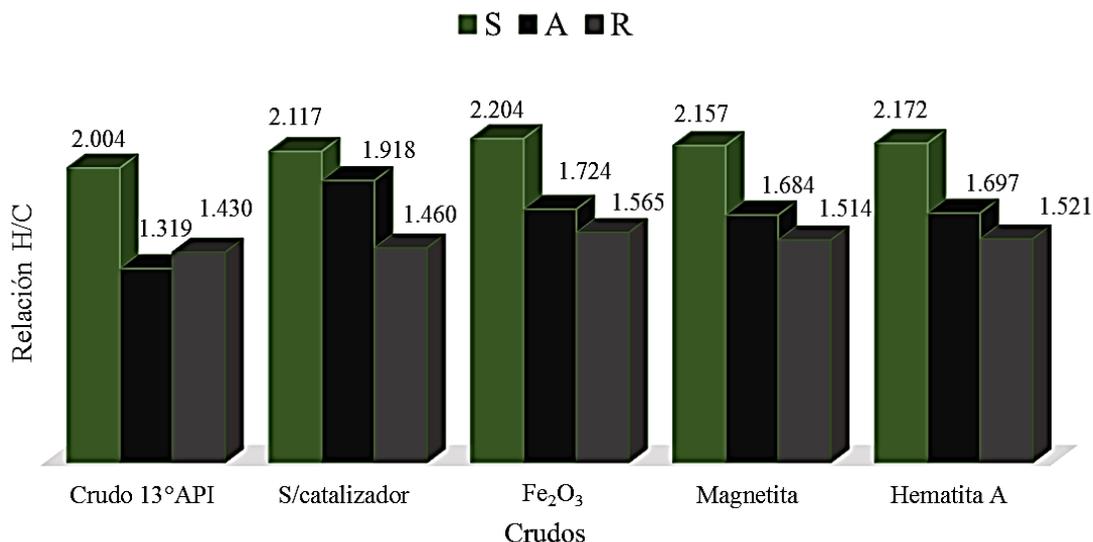


Figura 47. Relación H/C de las fracciones SARA de los crudos analizados

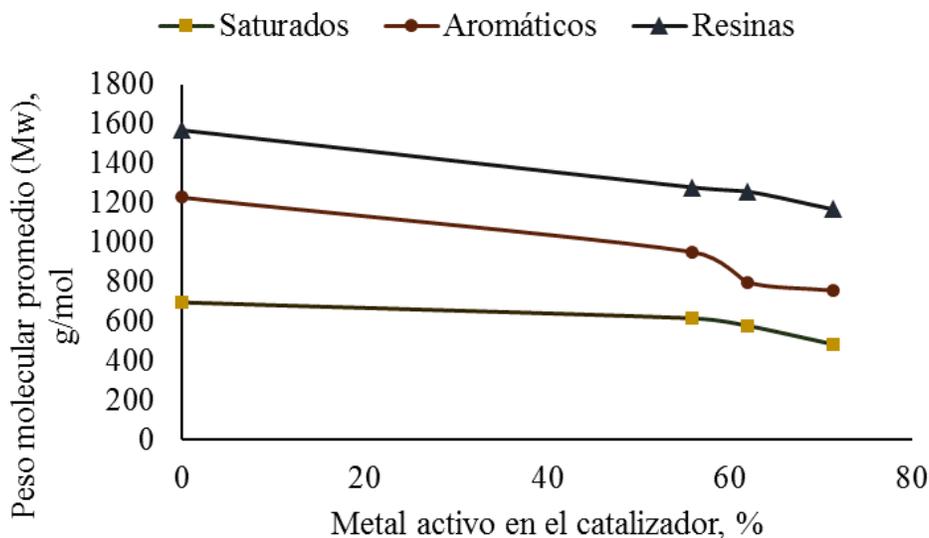


Figura 48. Peso molecular promedio (Mw) de las fracciones SAR con respecto al contenido de metal activo en el catalizador

Por otro lado, el nitrógeno en las fracciones saturadas es relativamente bajo y no se reduce en los crudos hidrodesintegrados en cualquiera de las fracciones aromáticas y resinas con respecto a los crudos 13°API y sin catalizador, porque el nitrógeno en el crudo pesado está presente en estructuras heterocíclicas en las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos, lo que dificulta su eliminación mediante hidrodesintegración en fase dispersa a severidad baja, ya que se necesitan condiciones de presión y temperatura altas para romper los anillos aromáticos y convertirlos en cadenas lineales para posibilitar la eliminación del nitrógeno a través del mecanismo de desintegración térmica.

De acuerdo a los parámetros estructurales de las fracciones SAR por RMN <sup>1</sup>H, la fracción de carbonos aromáticos como se muestra en la Figura 49 disminuye ligeramente con respecto al contenido de metal activo en el catalizador ya que hay hidrogenación de los compuestos pesados aromáticos. En el caso de los aromáticos y resinas aumenta la conversión a compuestos con cadenas alifáticas, mientras que para el caso de los saturados la fracción de carbonos aromáticos es mínima por su naturaleza química alifática.

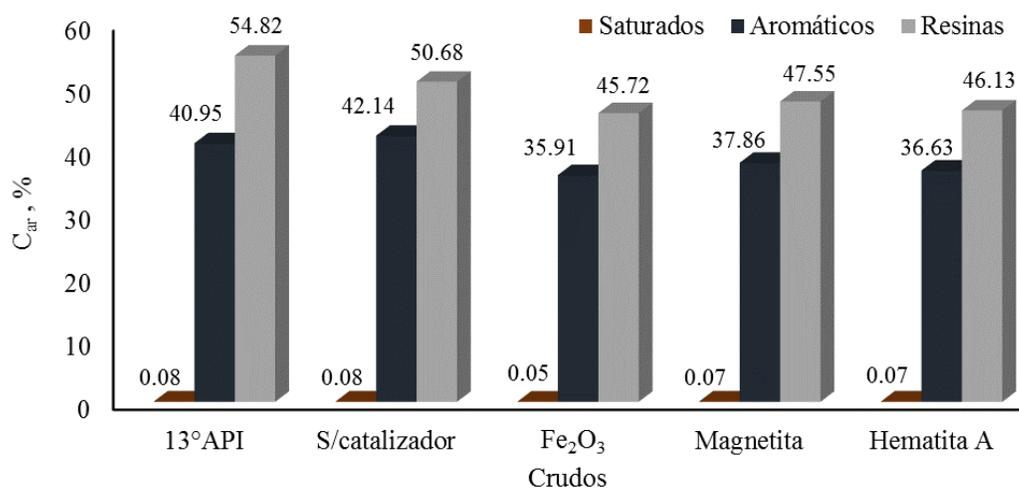


Figura 49. Porcentaje de carbonos aromáticos en las fracciones SAR de los crudos analizados

### 3.4.1 Saturados

Los resultados del análisis elemental (Tabla 25) y la naturaleza química (fracción de carbonos aromáticos casi igual a cero), apuntan a una mayor aromaticidad en la progresión desde aromáticos hasta resinas y son consistentes con la tendencia decreciente en las relaciones atómicas H/C para estas mismas fracciones. Como se muestra en la Figura 49 en la fracción de saturados del crudo pesado y sus crudos hidrodesintegrados indican que están formados por cadenas alifáticas saturadas con contenidos bajos de azufre y nitrógeno. La relación H/C de la fracción saturada cambia ligeramente en la hidrodesintegración no catalítica y la relación H/C aumenta en las fracciones saturadas a medida que aumenta el contenido en metal activo del catalizador usado. Sin embargo, el aumento de la relación H/C que sufre la fracción de saturados con cualquiera de los catalizadores

es muy bajo al igual que para las resinas (<10%), comparado con las fracciones de aromáticos (entre 14 a 30%) debido a que esta fracción experimenta un rompimiento térmico bajo en la hidrodesintegración en fase dispersa en condiciones de severidad baja.

Tabla 25. Caracterización de los saturados

ANÁLISIS ELEMENTAL	Saturados				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Carbono, % peso	85.14	84.50	84.12	84.36	84.28
Hidrógeno, % peso	14.32	15.01	15.56	15.27	15.36
Oxígeno, % peso	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Nitrógeno, % peso	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Azufre, % peso	0.52	0.47	0.30	0.35	0.34
<b>PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES POR HPLC</b>					
Peso molecular promedio (M <sub>w</sub> ), g/mol	919.86	696.75	485.20	616.19	577.97
Índice de polidispersidad (IPD)	1.45	1.35	1.85	1.83	1.82
<b>RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup>H</b>					
Fracción de hidrógenos aromáticos (H <sub>ar</sub> )	0.0217	0.0108	0.0099	0.0109	0.0120
Fracción de hidrógeno alifático (H <sub>al</sub> )	0.9768	0.9892	0.9900	0.9891	0.9880
Fracción de carbono aromático (C <sub>ar</sub> )	0.0008	0.0008	0.0005	0.0007	0.0007
Fracción carbono alifático (C <sub>al</sub> )	0.9992	0.9992	0.9995	0.9993	0.9993

Los catalizadores analíticos y minerales favorecen las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos saturados y se consigue una reducción similar del contenido de azufre (HDS entre 32 a 42%) y una menor reducción que la obtenida con los catalizadores en la fracción de saturados del crudo mejorado sin catalizador (HDS<10%). Esto se debe a que la eliminación del azufre por descomposición térmica de los enlaces C-SH en cadenas alifáticas en condiciones de severidad baja es mínima en comparación con el mecanismo de hidrogenólisis-hidrogenación que prevalece en la hidrodesintegración en fase dispersa.

Una mayor relación H/C, un peso molecular más bajo, un índice de polidispersidad más alto (presencia de compuestos con diferente peso molecular promedio) con el uso de catalizadores muestran que éstos inhiben las reacciones de condensación de radicales libres de cadenas alifáticas laterales por hidrogenación de la fracción de saturados y también favorecen la hidrogenación de radicales libres de cadenas laterales producidas durante la hidrodesintegración en fase dispersa a partir de la porción de fracciones aromáticas, resinas y asfaltenos.

### 3.4.2 Aromáticos

La fracción de aromáticos del crudo mejorado sin catalizador tiene una relación H/C y un peso molecular más alto que la fracción de aromáticos de los crudos 13°API e hidrodesintegrado con catalizador (Tabla 26) porque se producen reacciones de condensación entre radicales libres de

cadena alifáticas laterales y radicales libres de cadenas alifáticas unidas a compuestos aromáticos. Un comportamiento similar tiene la fracción aromática de los crudos mejorados con catalizadores minerales que tienen un peso molecular más alto y una relación H/C muy similar a la del catalizador de grado analítico (Figura 47).

Tabla 26. Caracterización de los aromáticos

ANÁLISIS ELEMENTAL	Aromáticos				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Carbono, % peso	84.56	81.99	81.30	81.45	81.44
Hidrógeno, % peso	9.36	13.20	11.76	11.51	11.60
Oxígeno, % peso	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Nitrógeno, % peso	0.87	0.85	0.86	0.87	0.86
Azufre, % peso	5.18	3.93	6.05	6.14	6.07

PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES POR HPLC					
Peso molecular promedio (M <sub>w</sub> ), g/mol	1147	1228	757	952	798
Índice de polidispersidad (IPD)	1.35	1.39	1.60	1.45	1.48

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup> H					
Fracción de hidrógenos aromáticos (H <sub>ar</sub> )	0.0656	0.0836	0.1001	0.1229	0.0887
Fracción de hidrógeno alifático (H <sub>al</sub> )	0.9344	0.9164	0.9000	0.8771	0.9113
Fracción de carbono aromático (C <sub>ar</sub> )	0.4095	0.4214	0.3591	0.3786	0.3663
Fracción carbono alifático (C <sub>al</sub> )	0.5905	0.5786	0.6409	0.6214	0.6337

El índice de polidispersidad demuestra que cuando el crudo pesado es hidrodesintegrado sin catalizador, los compuestos de la fracción de aromáticos del crudo mejorado tienen la misma estructura aromática con respecto al crudo 13°API y por lo tanto no sufren hidrogenación en sus anillos.

Cuando se utilizan catalizadores, los compuestos de la fracción de aromáticos en el crudo mejorado, el índice de polidispersidad es mayor, lo que significa que todos los catalizadores hidrogenan anillos aromáticos de la fracción de aromáticos y resinas.

El contenido de azufre es mayor en la fracción de aromáticos de los crudos hidrodesintegrados con catalizadores (entre 16 y 18%) que en la fracción de aromáticos del crudo pesado y el crudo mejorado sin catalizador porque hay una reducción en su contenido de carbono e hidrógeno. Durante la hidrodesintegración de las fracciones de resinas y asfaltenos también se forman compuestos azufrados aromáticos. En ambos casos, esto indicaría que el azufre está unido a los anillos aromáticos lo que les da una estabilidad alta y son difíciles de romper a través de la hidrodesintegración en fase dispersa a condiciones de severidad baja.

Por la naturaleza de la estructura de los aromáticos, la fracción de carbonos aromáticos aumenta significativamente con relación a la de saturados, teniendo una distribución aromática-saturada

mejor distribuida por la hidrogenación de compuestos aromáticos durante la hidrodesintegración catalítica como se observa en la Figura 49.

### 3.4.3 Resinas

El aumento de la relación H/C (Tabla 27) y la reducción del contenido de azufre en la fracción de saturados y resinas de los crudos mejorados con catalizador producen el aumento de la relación H/C y un bajo contenido de azufre de las fracciones de maltenos. El aumento de la relación H/C y la reducción del contenido de azufre en la fracción de resinas de los crudos hidrodesintegrados se deben al contenido de metal activo en el catalizador.

Tabla 27. Caracterización de las resinas

ANÁLISIS ELEMENTAL	Resinas				
	13°API	S/cat	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Hematita A
Carbono, % peso	82.49	82.42	82.25	82.33	82.24
Hidrógeno, % peso	9.90	10.10	10.80	10.46	10.50
Oxígeno, % peso	0.70	0.64	0.43	0.48	0.50
Nitrógeno, % peso	1.12	1.23	1.34	1.36	1.37
Azufre, % peso	5.79	5.61	5.18	5.37	5.39
<b>PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES POR HPLC</b>					
Peso molecular promedio (M <sub>w</sub> ), g/mol	1993	1568	1169	1279	12578
Índice de polidispersidad (IPD)	1.20	1.30	2.01	1.75	1.69
<b>RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup>H</b>					
Fracción de hidrógenos aromáticos (H <sub>ar</sub> )	0.1151	0.1446	0.1660	0.1274	0.1368
Fracción de hidrógeno alifático (H <sub>al</sub> )	0.8849	0.8554	0.8340	0.8093	0.8631
Fracción de carbono aromático (C <sub>ar</sub> )	0.5482	0.5068	0.4572	0.4755	0.4613
Fracción carbono alifático (C <sub>al</sub> )	0.4518	0.4932	0.5428	0.5245	0.5387

El peso molecular promedio (M<sub>w</sub>) de las resinas en los crudos hidrodesintegrados con catalizador (Figura 48) disminuyen con respecto a las resinas del crudo 13°API (41.4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analítico, 35.8% magnetita y 36.9% hematita A), debido a la hidrogenación en los compuestos pesados aromáticos que aumenta la conversión a compuestos con cadenas alifáticas.

El cambio en el índice de polidispersidad, indica que hay una mayor distribución de compuestos aromáticos en los crudos hidrodesintegrados, lo que significa una ligera hidrogenación de los anillos aromáticos de los compuestos de las resinas.

En general, la diferencia entre las diferentes fracciones de resinas es la fracción de carbonos aromáticos que se reducen significativamente a medida que aumenta el contenido de metal activo en el catalizador como se observa en la Figura 49.

El cambio en la estructura y la cantidad de fracción de resinas hacia las fracciones de saturados y aromáticos son los responsables de las propiedades de mejora de la fracción de maltenos y por lo tanto de los crudos hidrodesintegrados.

# CONCLUSIONES

- El cambio en las fracciones SARA durante la hidrodesintegración en fase dispersa se produce principalmente a partir de las fracciones de resinas y asfaltenos hacia las fracciones de saturados y aromáticos.
- La fracción de saturados es la que más se incrementa, debido a que las reacciones de hidrodesintegración a severidad baja benefician a la ruptura de C-C de cadenas alifáticas laterales principalmente.
- En el caso de la fracción de aromáticos de los crudos hidrodesintegrados, la relación H/C y los pesos moleculares promedio son mayores en el crudo sin catalizador porque experimenta reacciones de condensación, principalmente entre radicales libres de cadenas alifáticas laterales y unidas a anillos aromáticos. Con la utilización de catalizadores hay una reducción en la longitud de las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos y, además, presenta una distribución mayor de compuestos a partir de la hidrodesintegración de aromáticos, resinas y asfaltenos.
- En la fracción de resinas es donde principalmente ocurre la reducción del contenido de azufre y el incremento en la relación H/C de la fracción de maltenos (aumento en la fracción de saturados por su naturaleza alifática).
- Los asfaltenos, no sufren cambios en su estructura cristalina en comparación con el crudo 13°API durante la hidrodesintegración con cualquiera de los catalizadores utilizados, lo que es típico de estos procesos a severidad baja y también muestra que los catalizadores no benefician las reacciones de desintegración térmica.
- Se pudo constatar que la mejora en las propiedades de los crudos hidrodesintegrados se deben al aumento de las fracciones ligeras inferiores a 260°C, al incremento en la fracción de saturados y aromáticos, así como a la transformación alta de resinas y reducción baja de asfaltenos.
- Con la transformación química que sufren las fracciones SARA durante el hidrotratamiento catalítico aún en condiciones de severidad baja, favorece con calidad al producto hidrodesintegrado.

# BIBLIOGRAFÍA

1. Mundo del petróleo. Generalidades del petróleo [en línea].  
<<http://petroearth.blogspot.mx/2010/04/algunas-generalidades-del-petroleo.html>>, consulta [12/07/2016].
2. Impacto real del petróleo. Estimaciones Globales Matriz Mundial para el 2030 [en línea].  
<<http://www.informeindustrial.com.ar/imagenes/grafico.nota.energia.jpg>>, consulta [12/07/2016].
3. Petróleo: origen y características fundamentales [en línea].  
<<http://www.quiminet.com/articulos/petroleo-origen-y-caracteristicas-fundamentales-260.htm>>, consulta [14/07/2016].
4. Composición del petróleo [en línea].  
<<http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>>, consulta [14/07/2016].
5. Anderson, R.; Reynolds, J. “*Methods for Assessing the Stability and Compatibility of Residual Fuel Oils*”. Electric Power Research Institute; Bartlesville, Okla., (1989).
6. Speight, J. “*Handbook of Petroleum Product Analysis*”. John Wiley & Sons, (2002).
7. Acevedo, S.; Gutierrez, L.; Negrin, G.; Pereira, J.; Mendez, B.; Delolme, F.; Dessalces, G.; Broseta, D. “*Molecular weight of petroleum Asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry*”. Energy & Fuels 19(4) (2005) 1548-1560.
8. Tipos de petróleo [en línea].  
<<http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>>, consulta [15/07/2016].
9. Speight J. “*The Chemistry and Technology of Petroleum*”. Third edition, Marcel Dekker, New York, 1999.
10. Marroquín G. “*Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados*”. Tesis para obtener el grado de doctor en tecnología avanzada, ESIQIE-IPN, México, D.F., (2007) 1-9.
11. Mullins, O.; Sabbah, H.; Eyssautier, J.; Pomerantz, A.; Barré, L.; Ballard A.; Ruiz, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; Lepkowitz, R.; Cooper, T.; Orbulescu, J.; Leblanc, R.; Edwards, J.; Zare, R. “*Advances in Asphaltene Science and The Yen-Mullins Model*”. Energy & Fuels 26 (2012) 3986–4003.
12. Historia y situación actual del petróleo en México [en línea].  
<[http://noticias.universia.net.mx/cultura/noticia/2016/03/18/1137477/historia\\_actualidad-petroleo-mexico.html](http://noticias.universia.net.mx/cultura/noticia/2016/03/18/1137477/historia_actualidad-petroleo-mexico.html)>, consulta [15/07/2016].
13. PEMEX. Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015. PEMEX. Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015 [en línea].  
<[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/35947/20150909\\_Reservas\\_al\\_1\\_de\\_enero\\_2015\\_e.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/35947/20150909_Reservas_al_1_de_enero_2015_e.pdf)>, consulta [15/07/2016].

14. PEMEX. Indicadores petroleros [en línea].  
<[http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro\\_esp.pdf](http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro_esp.pdf)>, consulta [16/07/2016].
15. Ancheyta, J. “*Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*”. John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2011.
16. Ancheyta, J.; Speight, J. “*Hydroprocessing of heavy oils and residua*”. Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2007.
17. Ancheyta, J. “*Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum*”. CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca de Raton, 2013.
18. Speight, J. “*Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*”. Elsevier Inc.: Whaltam, 2013.
19. Zhang, S.; Liu, D.; Deng, W.; Que, G. Energy & Fuels 21 (6) (2007), 2–7.
20. Eijsbouts, S.; Mayo, S.; Fujita, K. “*Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application*”. Applied Catalysis 322 (2007) 58–66.
21. Dautzenberg, F. Catal Rev Sei Eng 6 (3-4) (1984) 421–444.
22. Dautzenberg, F. “*In proceedings of Symposium on Developments in Hydrodemetallization Catalyst*”. A.C.S. Miami Beach Meeting. 1984, pp 8–20.
23. Sánchez, S.; Rodríguez, M. A.; Ancheyta, J. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (25) (2005) 9409–9413.
24. Perego, C.; Peratello, S. Catalysis Today 52 (1999) 133–145.
25. Angeles, M.; Leyva, C.; Ancheyta, J.; Ramírez, S. Catalysis Today 220-222 (2014) 274–294.
26. Rana, M.; Sámano, V.; Ancheyta, J. “*Upgrading of Heavy Crude Oil with W-Zr Catalyst*”. Fuel 86 (2007) 1216–1231.
27. Bellussi, G.; Rispoli, G.; Landoni, A.; Millini, R.; Molinari, D.; Montanari, E.; Moscotti, D.; Pollesel, P.; Catal, J. Energy & Fuels 308 (2013) 189–200.
28. Wauquier, J. P. “*El Refino del Petróleo, Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de Fabricación*”. Vol.1. Traducida del francés. Ediciones Díaz de Santos. Madrid. 2004. p.1-82.
29. American Society for Testing and Materials, Método ASTM D 2007-11. “*Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*”. 2011.
30. Mullins, O.; Sheu, E.; Hammami, A.; Marshall, A.: “*Asphaltenes, Heavy Oils and Petroelomics*”. Ciudad de Nueva York; Springer, 2007.
31. Kharrat, A.; Zacharia, J.; Cherian V.; Anyatonwu, A. “*Issues with comparing SARA methodologies*”. Energy & Fuels, 21 (6) (2007) 3618-3621.
32. Musser, B.; Kilpatrick, P. Energy & Fuels 12 (1998) 715-725.
33. Layrisse, I.; Rivas, H.; Acevedo, S.; Medina, R.; Sánchez, M.; Utrera, M. “*Composición y Características Físico-Químicas de Crudos Extrapesados*”. Revista Técnica Intevep, 4 (1984) 3-18.

34. Andersen, S.; Speight, J. G. "*Petroleum Science and Technology*". Oil & Gas Science and Technology 19 (2001) 1-34.
35. Sheu, E.; Mullins, O. "*Asphaltenes: Fundamentals and Applications*". Plenum Press: New York, 1995.
36. Hettinger, W.; Wesley, D.; Wombles, R. "*Residual Oil Processing in Petroleum Derived Carbons*". ACS, Washington D.C., pp. 99-117 (1986).
37. Yen, T.; Chilingarian, G. "*Asphaltenes and asphalts*" 1. Developments in petroleum science, 40A, Elsevier Science B. V. 1994.
38. Groenzin, H.; Mullins, O. Energy & Fuels 14 (2000) 677-684.
39. Depósito de asfaltenos y su control [en línea].  
<[http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control\\_html](http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control_html)>, consulta [22/11/2016].
40. Ashoori, S.; Jamialahmadi, M.; Muller, S.; Fathi, M.; Qorbani N.; Abedini, A.; Malakkolahi, H. "*Determining the Particle Size of Asphaltenes*". Petroleum Science & Technology 30 (2012) 1639-1642.
41. Yen, T.; Chilingarian, G. "*Asphaltenes and asphalts*" 2. Developments in petroleum science, 40B, Elsevier Science B. V. 2000.
42. Quitian, A.; Ancheyta, J. "*Partial Upgrading of Heavy Crude Oil by Slurry-Phase Hydrocracking with Analytical Grade and Ore Catalysts*". Energy & Fuels 30 (12) (2016) 10117-10125
43. Tutorial de las fases de asfaltenos y crudos pesados [en línea].  
<<http://www.solublesolutions.com/petmacTutorial.html>>, consulta [25/11/2016].
44. American Society for Testing and Materials, Método ASTM D 3279. "*Standard Test Method for n-heptane insoluble*". 1997.
45. Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rana, M. "*Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*". CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2009.
46. Método estándar ASTM D 5187-91, "*Standard test method for determination of crystallite size (Lc of calcined petroleum) coke by X-ray diffraction*", 2007.
47. Shirokoff, J; Siddiqui, M; Ali, M. "*Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction*". Energy & Fuels 11 (1997) 561-565.
48. Quitian, A.; Ancheyta, J. "*Deasphalting of upgrading crude oils obtained by slurry-phase hydrocracking using analytical and ore catalysts at low severity conditions*". En preparación
49. Andersen, S. I.; Jensen, J. O.; Speight, J.G. "*X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes*". Energy & Fuels, 19 (2005) 2371-2377.
50. Robert, C.; Merdinagnac, I.; Rebours, B.; Harlé, V.; Kressmann, S.; Colyar, J. "*Contribution of analytical tools for the understanding of sediment formation: Application to H-Oil Process*". Petroleum Science and Technology, 121 (3,4)(2003) 615-623.