



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

PIROLISIS, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACION
DEL ACEITE DESASFALTADO DE CRUDO MAYA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

EDUARDO TINAJERO GODOY

ASESORES: DRA. MARIA ELENA LLANOS
Q. MARIA MERCEDES MONTEMAYOR GARCIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: C. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Pirólisis, fraccionamiento y caracterización del
aceite desasfaltado de crudo Maya

que presenta el pasante: Eduardo Tinajero Godoy
con número de cuenta: 09959068-6 para obtener el título de:
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 9 de Mayo de 2005

PRESIDENTE J. Rafael García Barrera

VOCAL MC. Ma. C. Mayela García Ruiz

SECRETARIO J. María Mercedes Montemayor

PRIMER SUPLENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

SEGUNDO SUPLENTE QFB. Berta Ortiz Vázquez

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades y la ayuda económica.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y de manera especial a la Facultad de Estudios Superiores de Cuautitlán por la formación académica y profesional que recibí de ella.

A mi mamá por ser siempre tan humilde y buena.

A mis hermanos gracias

A mis amigos con quienes pasé grandes momentos en la escuela: Cesar, Miguel Ángel, Israel, Enrique, Fer, Bianca, Pepe, Cori, Ere, Paloma, *Luis, *Héctor, *Ernesto, *Iván, *Víctor, *Miguel, Rubén y Rodolfo.

A la Dra. María Elena Llanos, Dra. Yanna Douda, y Q. Regina Alvares por su ayuda.

INDICE

INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	6
GENERALIDADES	
1.1 Petróleo crudo	8
a) Compuestos Saturados	11
b) Compuestos Aromáticos	13
c) Resinas	15
d) Asfalteno	16
e) Pirólisis o Termólisis	19
f) Métodos de separación de las fracciones del petróleo crudo	20
1.2 Separaciones Cromatográficas	24
a) Cromatografía de Columna	24
b) Cromatografía de Alta Resolución	25
1.3 Espectrometría de masas	26
EXPERIMENTACION	
2.1 Materias primas	
2.2 Equipo Experimental	
a) Equipo para llevar a efecto la pirólisis	31
b) Equipo para la separación de los productos de la pirólisis	32
c) Equipo para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis	
c.1) Equipo para la obtención de resinas en la muestra sometida a pirólisis	33
c.2) Equipo para la obtención de las fracciones de compuestos saturados y aromáticos de la muestra sometida a pirólisis	34
d) Equipo adicional	34

2.3 Condiciones de operación	35
2.4 Desarrollo de la experimentación	
a) Obtención de aceite desasfaltado del crudo Maya	36
b) Proceso experimental	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Materias primas	
a) Aceite crudo Maya	45
b) Disolventes	46
3.2 Composición de la muestra sometida a pirólisis	47
3.3 Composición del aceite desasfaltado producto de pirólisis	52
3.4 Análisis de compuestos saturados y aromáticos por espectrometría de masas	63
CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFIA	74
ANEXOS	78

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más graves a los que se enfrenta la industria del petróleo desde sus inicios es la generación de fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) durante los proceso de extracción y refinación. Principalmente el problema radica en el hecho que estas fracciones se depositan en los equipos e instalaciones provocando taponamiento de tuberías, además de ser consideradas precursoras del coque, que al estar presente dentro de un crudo, desactiva los catalizadores provocando que baje el rendimiento del proceso de refinación.

Debido a que este fenómeno se da en cualquier tipo de petróleo pero con mayor frecuencia en crudos pesados (con alto contenido de asfaltenos) y que en la actualidad la industria ha tenido que recurrir cada vez mas a la explotación y aprovechamiento de este tipo de crudo, es necesario conocer los mecanismos que llevan a la formación de estas fracciones en petróleos de naturaleza pesada, así como las condiciones de presión y temperatura en las que se generan.

Los asfaltenos son la fracción más compleja y pesada en un aceite crudo, son compuestos poliaromáticos de alto peso molecular, son solubles en benceno, tolueno, cloroformo etc., Se precipitan a partir del aceite crudo mediante la adición de un hidrocarburo parafínico como el *n*-pentano o el *n*-hexano. Los estudios a los que han sido sometidos comprenden desde su separación, fraccionamiento y caracterización, hasta los cambios que sufren debido al aumento de

la temperatura y la presión. Todo con el fin de poder diseñar mecanismos que eviten su generación y precipitación dentro de las tuberías.

A continuación se presentan algunos estudios realizados con esta fracción del petróleo [17]:

- Cuantificación de metales removidos de los asfaltenos y estudiar los efectos catalíticos sobre éstos (Adame, et all., 1990).
- Estudiar algunas propiedades de los asfaltenos precipitados como función del agente precipitante y la temperatura (Fhur, et all. 1991)
- Investigar los efectos de la temperatura en la precipitación de asfaltenos (Andersen, 1995)
- Analizar el peso molecular de asfaltenos y su composición (Peramanu, 1999)
- Estudiar la depositación de asfaltenos y la composición de los aceites crudos (León, et all., 2000)
- Determinar la estructura química de los asfaltenos (Buenrostro. et all., 2001)

Sin embargo, pese a la variedad de estudios que como puede observarse se le han realizado, aún el asfalteno sigue siendo un campo de estudio fértil, debido a que todo lo relacionado con él parece inconcluso. De acuerdo con algunos estudios, el aceite desasfaltado que está exento de asfalteno la fracción más pesada del petróleo lo genera junto con coque al encontrarse expuesto a temperaturas relativamente elevadas [5,22].

Demostrando de esta manera que la temperatura es un factor a controlar para evitar la generación de los mismos, por lo tanto en este trabajo se optó por estudiar el efecto de la temperatura sobre la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya (petróleo de naturaleza pesada), así como la generación de asfaleno y coque al aplicar diferentes temperaturas utilizando la pirólisis.

La tesis se encuentra enmarcada en 4 títulos, denominados Generalidades, Experimentación, Resultados y Discusión, y Conclusiones.

En generalidades se muestra la información más relevante sobre el petróleo, sus fracciones, así como la información más general sobre los métodos y técnicas utilizados en el estudio. La experimentación, abarca el procedimiento experimental que comprende: la pirólisis, la separación, fraccionamiento y análisis de fracciones ligeras por espectrometría de masas.

Los resultados y discusión, muestran por medio de gráficas y tablas resultados obtenidos de la experimentación y la interpretación de los mismos. Finalmente en las conclusiones se presentan el cumplimiento de los objetivos.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Someter el aceite desasfaltado de crudo Maya al proceso de pirólisis a diferentes temperaturas (350, 400 y 450°C) estudiando el efecto en su composición, así como la generación de asfalteno y coque.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Separar y fraccionar los productos obtenidos de la pirólisis en sus cuatro fracciones principales: asfaltenos, resinas compuestos aromáticos y saturados
- Establecer si la pirólisis de aceite desasfaltado de crudo Maya genera asfalteno.
- Demostrar que la temperatura afecta la composición de la muestra sometida a pirólisis y que el asfalteno es precursor del coque al aplicar dicha condición.
- Establecer si la pirólisis sigue la misma secuencia de formación del asfalteno que los experimentos de oxidación que indican que el precursor del asfalteno son las resinas e identificar si participan otras fracciones en dicho proceso.
- Analizar las fracciones de compuestos aromáticos y saturados por espectrometría de masas de acuerdo con el método de desorción de campo (FD) y utilizar el programa de la computadora para identificar los tipos de compuestos presentes en las muestras.

GENERALIDADES

1.1 El petróleo crudo

El petróleo crudo o aceite crudo es una mezcla muy compleja de hidrocarburos y su composición varía de acuerdo a su origen, profundidad y localización, debido a esto existen diferentes tipos de petróleo. Esta composición va desde moléculas muy sencillas, como los gases y moléculas de bajo peso molecular, hasta moléculas muy complejas de alto peso molecular como las resinas y los asfaltenos[2], también puede contener heteroátomos (S, N y O) y trazas de metales como vanadio y níquel. En la figura 1 se puede observar lo complicado y difícil que puede llegar a ser esta mezcla de compuestos llamada petróleo. Desde el punto de vista de procesos, de la complejidad y el enorme número de compuestos presentes en el petróleo, los investigadores lo consideran como un conjunto de fracciones, siendo las ligeras las más valiosas.

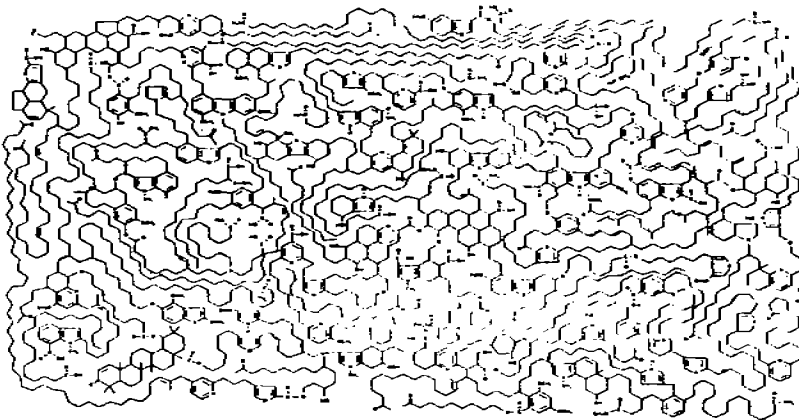


Figura 1. Modelo estructural que representa el material orgánico en el petróleo

De manera general el petróleo se considera que está compuesto de 4 fracciones principales (aunque a nivel industrial se fracciona

mucho más): compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos, donde las fracciones más valiosas son los compuestos saturados y los aromáticos, ya que de ellas obtienen principalmente combustibles como la gasolina y materias primas como el tolueno utilizados en la fabricación de productos químicos respectivamente. Speight considera que estas cuatro fracciones interactúan entre sí para formar un sistema coloidal, en el cual, los asfaltenos se encuentran en forma de micelas rodeados por resinas, las cuales, al ser adsorbidas en la superficie de los asfaltenos (polares y muy aromáticos) actúan como agentes peptidizantes ayudando de esta manera a mantenerlos en suspensión dentro del aceite, (mezcla de compuestos saturados y aromáticos) principalmente no polar y de baja aromaticidad [16] (figura 2).

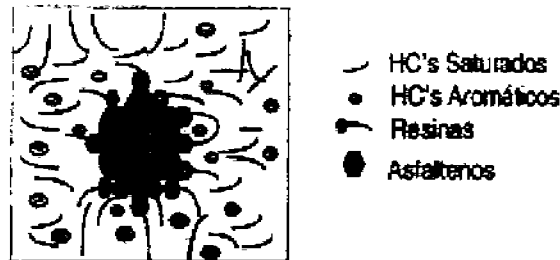


Figura 2. Representación coloidal del petróleo

Existen diferentes tipos de crudos dependiendo su composición y se pueden clasificar en dos principales: pesados y ligeros. Los crudos pesados se diferencian de los crudos ligeros por tres parámetros: son más ricos en metales (vanadio y níquel), tienen altas concentraciones de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) y mayor contenido de compuestos asfálticos. A nivel industrial el

trabajar con petróleos que contienen alto contenido de asfaltenos (petróleos pesados) es muy costoso y complicado, ya que la presencia de asfaltenos dentro de un crudo aumenta su viscosidad haciendo difícil su transportación y procesamiento. Adicionalmente los asfaltenos tienden a precipitarse y tapar las tuberías, también son considerados precursores del coque, un material que desactiva los catalizadores utilizados durante la refinación del petróleo.

El proceso de refinación de petróleo tiene como objetivo principal separar el crudo en fracciones diferentes, mediante destilación fraccionada o fraccionamiento del crudo, también convertir las fracciones que tienen una menor demanda en el mercado en otras de mayor demanda. Esto se realiza gracias a la técnica de ruptura térmica o catalítica (*craqueo*). El craqueo térmico consiste en la ruptura de las cadenas carbonadas y acción de calor a una temperatura de entre 400 – 650°C. De esta ruptura se obtienen parafinas cortas, olefinas, naftalenos y compuestos aromáticos. Con el objeto de incrementar el rendimiento de estos productos se utiliza en la industria el craqueo catalítico, el cual implica mejoras en el craqueo térmico mediante el empleo de catalizadores.

Sin embargo durante estos procesos existe la generación de fracciones pesadas posiblemente debido el manejo de temperaturas altas, lo cual repercute directamente en los costos de producción ya que por un lado estas generan coque disminuyendo la actividad de los catalizadores utilizados en la refinación y por otro lado, el asfalteno al precipitarse tapa las tuberías por las que es transportado el petróleo, de aquí la importancia que se estudie efecto de la temperatura sobre la composición del petróleo y conocer que

fracción dentro de éste, es la responsable de la generación del asfalteno.

a) Compuestos Saturados

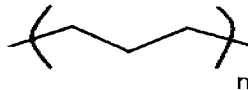
Los compuestos saturados forman parte importante de la mezcla de hidrocarburos contenidos dentro del petróleo y son considerados de alto valor económico por su gran demanda industrial.

Se denomina compuestos saturados a aquellos compuestos orgánicos que en su estructura contienen enlaces sencillos C-C y C-H, de los cuales se desprenden dos tipos: los alcanos (parafinas) y cicloalcanos (naftenos).

1.- Alcanos (parafinas)

Fórmula molecular: C_nH_{2n+2}

Estructura:



Su estructura es de cadena abierta o lineal, en este tipo de compuestos el número de átomos de carbono puede variar desde uno (CH_4) hasta valores teóricamente tan grandes como se quiera, resaltando el hecho de que el estado de agregación dependerá del número de átomos de carbono que contenga en su estructura:

De 1 a 4 átomos de carbono son gases.

De 5 a 16 átomos de carbono son líquidos.

De 17 átomos de carbono en adelante son sólidos.

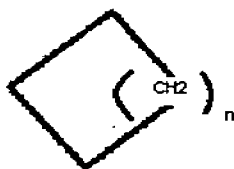
La densidad, el punto de ebullición y el punto de fusión se incrementan paulatinamente al aumentar la cantidad de átomos de carbono que contenga en su estructura. Son estables, su densidad es menor a la del agua, son poco solubles en agua y muy solubles en disolventes no polares.

Obtención: La principal fuente de alcanos es el petróleo y el gas natural

2.- Cicloalcanos (naftenos)

Fórmula molecular: $C_nH_{(2n)}$:

Estructura:



Los cicloalcanos contienen dos hidrógenos menos que el alcano con igual número de átomos de carbono. Al igual que los alcanos, el estado de agregación dependerá del número de átomos de carbono que contenga en su estructura:

De 3 y 4 átomos de carbono son gases

De 5 a 10 átomos de carbono son líquidos

De 11 átomos de carbono en adelante son sólidos

La densidad, el punto de ebullición y el punto de fusión son algo mayores al alcano con igual número de átomos de carbono.

b) Compuestos Aromáticos

Los compuestos aromáticos que se encuentran con mayor frecuencia dentro del petróleo son el benceno y sus derivados (aunque no son los únicos), entre lo que podemos mencionar están los bencenos sustituidos y gran una cantidad sistemas complejos formados por anillos bencénicos condensados con o sin sustituciones alifáticas (alcanos y cicloalcanos), denominados compuestos aromáticos polinucleares. Cabe destacar que los compuestos más sencillos se encuentran principalmente en las fracciones mas ligeras del aceite crudo y que los compuestos mas complejos en las fracciones más pesadas.

Benceno

Fórmula molecular: C_6H_6

Estructura:



Es un hidrocarburo cíclico compuesto de seis átomos de carbono y con tres dobles enlaces conjugados. La estructura es simétrica, plana y muy estable debido a la conjugación de sus dobles enlaces.

Propiedades físicas: El benceno es incoloro, tiene un olor característico, es insoluble en agua y más denso que ésta, sus homólogos más cercanos también son líquidos, algunos con grupos funcionales muy polares (fenol) son moderadamente solubles en agua, sus homólogos superiores son sólidos, los derivados del

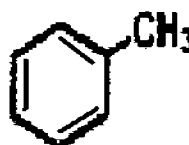
benceno, tiene puntos de fusión más elevados que los alcanos. Se denominan derivados del benceno a todos aquellos compuestos que tengan características similares al benceno (estructura y comportamiento químico).

Todos los derivados del benceno se construyen sobre la estructura del benceno, de dos maneras:

- Por la sustitución de los átomos de hidrógeno del anillo bencénico, por otros grupos, formándose así bencenos sustituidos.

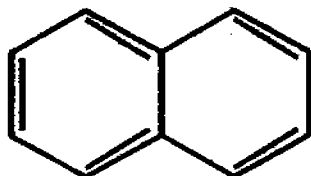


FENOL

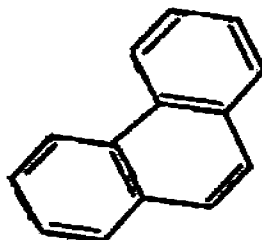


TOLUENO

- O mediante la unión de uno o más anillos a una o más posiciones del anillo aromático progenitor, formándose los derivados aromáticos polinucleares.



NAFTALENO



FENANTRENO

c) Resinas

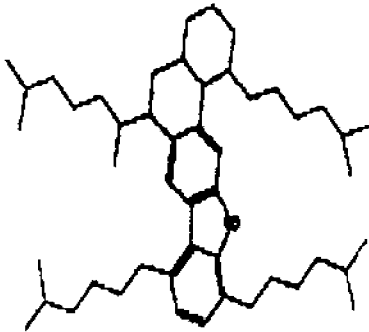
Las resinas (o polar aromáticos) son cuerpos de alto peso molecular, semisólidos, traslúcidos, muy adherentes, viscosos, su composición varía de acuerdo con el precipitante empleado. Desde el punto de vista cromatográfico las resinas son la fracción soluble en *n*-heptano que no es desorbida de sílice o arcillas con *n*-heptano [2].

Son considerados dentro del petróleo como la fracción que contiene compuestos aromáticos y grupos polares en su estructura.

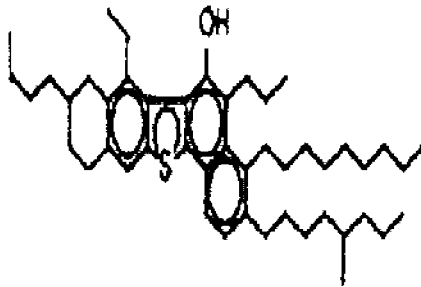
A través de varios estudios se ha llegado al razonamiento de que posiblemente son un paso intermedio en la transformación de los aceites no polares a los asfaltenos altamente polares [1].

d) Asfalteno

Son compuestos tan complejos como el petróleo mismo, Speight y Long [2] proponen una definición de los asfaltenos a través de modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones (Figura 4), en donde a la fracción insoluble en *n*-heptano (o *n*-pentano) pero soluble en tolueno o benceno, se le conoce como asfalteno.



Suzuki et al., (1982)



Murgich et al.,(1996)

Figura 3. Modelos de la estructura molecular de las resinas [2].

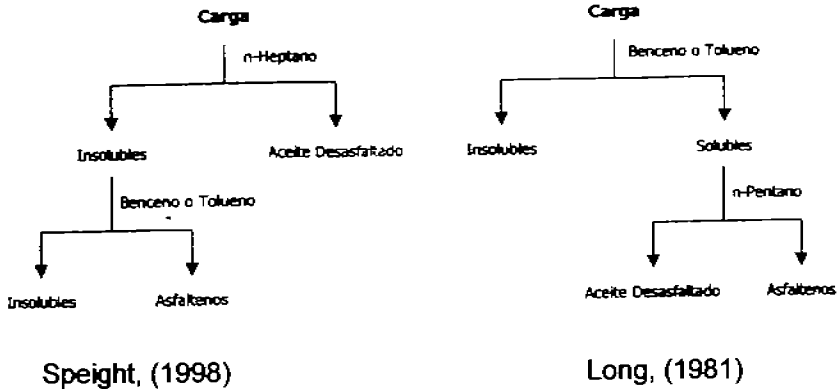


Figura 4. Fraccionamiento simplificado del petróleo [17]

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color se encuentra desde negro hasta el café oscuro, se obtiene a través del tratamiento del petróleo, residuo del petróleo o materiales bituminosos, empleando disolventes parafínicos de bajo peso molecular como el *n*-pentano y *n*-heptano; son solubles en tolueno y otros disolventes aromáticos, así como también disulfuro de carbono y cloroformo (u otros disolventes de hidrocarburos clorados) y no tienen un punto de fusión definido [17].

Dentro de las fracciones del petróleo es considerada como la que contiene los compuestos de mayor peso molecular.

Existen diferentes propuestas estructurales para el asfalteno entre las cuales están las siguientes [1].

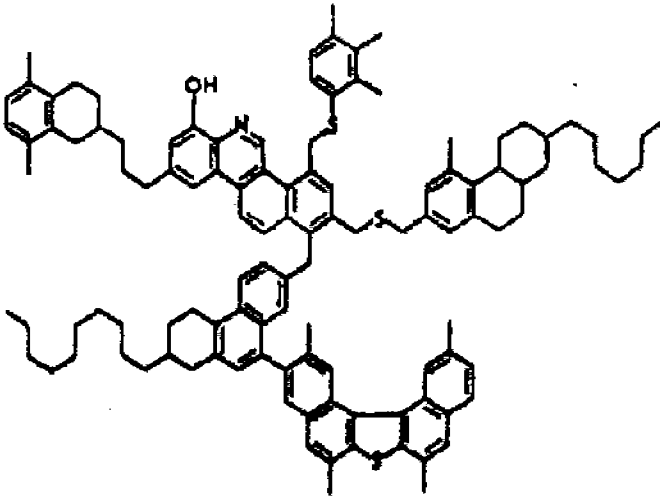


Figura 5. Asfalteno de bajo peso molecular y alta polaridad (Speight, 1994)

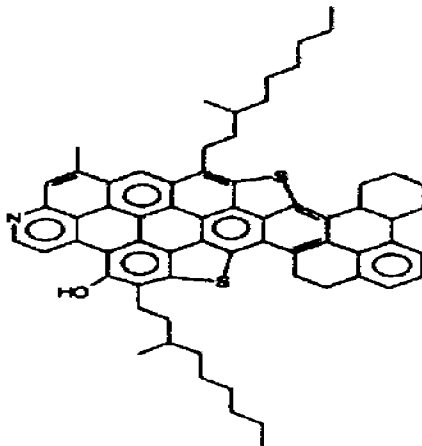


Figura 6. Asfalteno (Zajac, 1994)

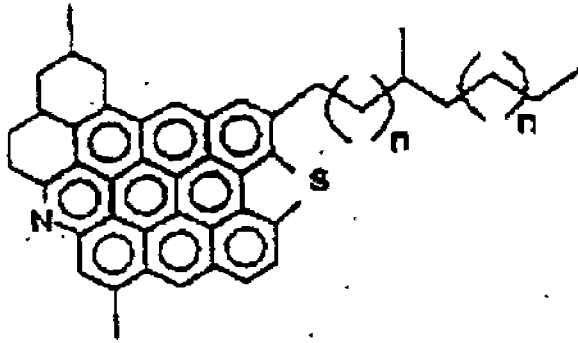


Figura 7. Asfalteno de Crudo Maya
(García-Martínez et al., 2002)

e) Pirólisis o Termólisis

La definición de pirólisis es la degradación térmica de una sustancia a altas temperaturas en ausencia de oxígeno o con una limitada cantidad de éste, en donde como productos se obtiene gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas coque [20], el objeto de utilizar la pirólisis en este estudio es someter el aceite desasfaltado a temperaturas relativamente elevadas y observar los cambios de composición de la muestra, así como la generación de asfalteno y coque debido al aumento de la temperatura.

La pirólisis como modelo es una representación de lo que se conoce como craqueo térmico utilizado en la industria petrolera, que tiene por objeto fraccionar las grandes moléculas de los hidrocarburos de peso molecular elevado en otras de menor peso molecular.

f) Métodos de separación de las fracciones del petróleo crudo

Al paso del tiempo la industria petrolera ha evolucionado y con ella se han desarrollado muchos métodos estándar para fraccionar el petróleo en el laboratorio, el objeto es obtener fracciones cada vez más puras y con esto generar mejores resultados en las investigaciones a las que son sometidas dichas fracciones.

Entre los métodos más usados están el ASTM D-893, ASTM D-3279, ASTM D-2006, ASTM D-2007, ASTM D-4124, IP 143, etc. Donde el recurso más empleado para separar el asfalteno es la precipitación de éste en presencia de un disolvente no polar como el *n*-pentano o el *n*-heptano [1, 3, 5, 8, 16, 23].

En general los métodos ASTM utilizan como disolvente *n*-heptano para remover el asfalteno.

Para fraccionar el aceite desasfaltado por lo regular se utiliza la adsorción cromatográfica [16], en la cual se emplea un sólido como alúmina, arcilla o sílice donde la fracción de resinas queda atrapada, haciendo posible separar los aceites (mezcla de compuestos aromáticos y saturados) al ser arrastrados por un disolvente a través de la columna, que después son separados en saturados y aromáticos en otra columna igual pero con disolvente diferente.

Lo anterior es ilustrado de manera esquemática de la figura 9 a la 12 donde se presentan algunos métodos utilizados para separar el petróleo en sus fracciones [1].

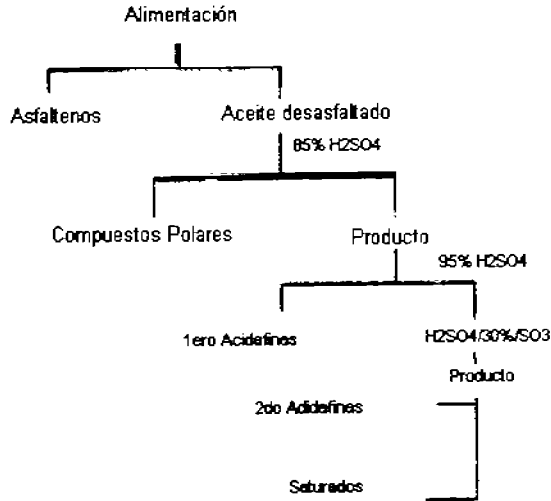


Figura 8. Método ASTM-2006 para fraccionar el petróleo

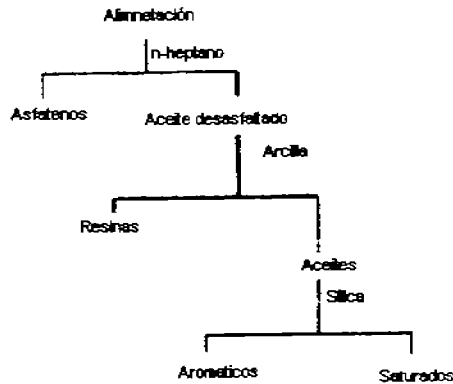


Figura 9. Método ASTM-2007 para fraccionar el petróleo

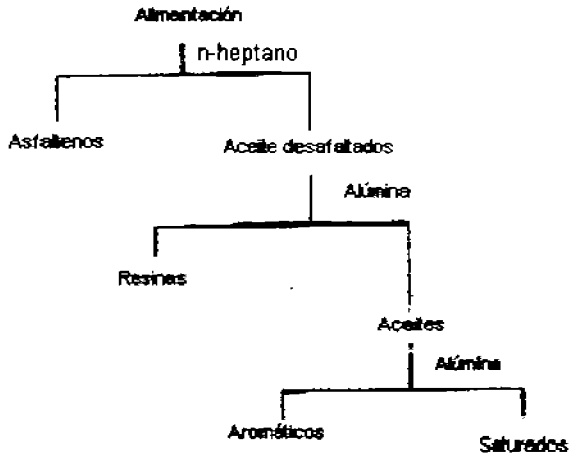


Figura 10. Método ASTM-D4124 para fraccionar el petróleo

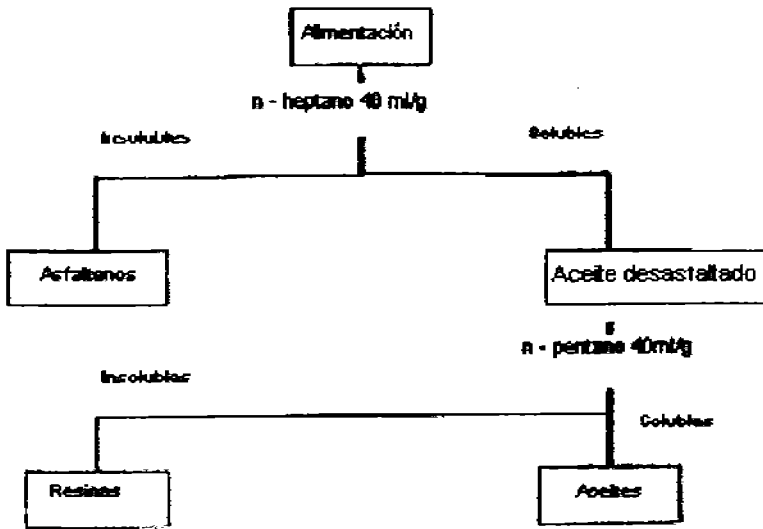


Figura 11. Método IP 143 modificado para fraccionar el petróleo

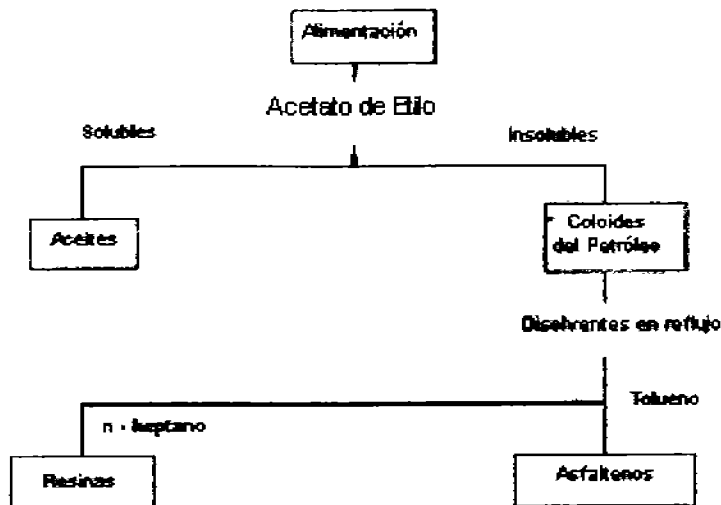


Figura 12. Método alemán para fraccionar el petróleo

Debido a que no hay una metodología universal para el fraccionamiento de petróleo y debido a que cada autor podría sugerir un método propio utilizando las metodologías anteriores u otras reportadas en la literatura, en este estudio se utiliza como base para la separación del petróleo el método ASTM D4124 [1, 4, 17, 23] en el cual la precipitación del asfalteno se realiza con *n*-heptano, así como el fraccionamiento del aceite desasfaltado se lleva a cabo por columna abierta y donde se modificó la cantidad de *n*-heptano utilizada para la precipitación de asfaltenos de 100 a 40 ml, ya que se generan muy pocos asfaltenos durante el proceso, además solo se utiliza la columna abierta para separar las resinas producto de pirólisis del aceite desasfaltado, donde la fase estacionaria fue sílice en vez de alúmina y donde la mezcla de saturados y aromáticos fue arrastrada con tolueno a través de la columna, que después fue separada por un método HPLC [5].

1.2 Separaciones cromatográficas

La cromatografía es una técnica que permite separar, aislar o identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos que pueden ser desde simples iones inorgánicos hasta complejas macromoléculas. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria.

a) Cromatografía de columna

En la cromatografía de columna las moléculas de una mezcla son separadas con base en la afinidad de las moléculas por la fase estacionaria o por la fase móvil. Si una molécula A tiene más afinidad por la fase estacionaria que la B, B bajará más rápido que A [6].

La fase estacionaria es un adsorbente que se halla en el interior de una columna de vidrio, metal o plástico y puede ser utilizado para la separación de una gran variedad de materiales, los adsorbentes más comunes son la sílice y la alúmina aunque en otras ocasiones se han usado materiales como carbón vegetal, arcilla, tierra de diatomeas, celulosa, almidón e incluso azúcar.

El tamaño de la columna depende de la cantidad total de adsorbente requerido para efectuar una separación en particular, así también la cantidad de adsorbente requerido dependerá de la

cantidad de muestra a separar. Convencionalmente se utiliza por cada gramo de muestra 20 g de adsorbente [6]

b) Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Desde hace 10 años la importancia de la cromatografía de líquidos de alta resolución se ha incrementado considerablemente en muchas de las áreas del análisis tanto a nivel industrial como a nivel investigación. Las técnicas de HPLC son aplicadas al control de calidad de alimentos, fármacos, aditivos y contaminantes.

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica de separación que utiliza una fase móvil líquida [6, 15], es ideal para la separación de macromoléculas, ya que no depende de la volatilidad o estabilidad térmica de componentes solo de su solubilidad en la fase móvil, hay que tomar en cuenta que los compuestos se adsorben en menor o mayor medida en la fase estacionaria que se encuentra dentro de una columna y que gracias a las altas presiones con las que se mueve la fase móvil, se puede obtener una rápida separación de los componentes de una mezcla.

En la industria del petróleo el uso de la cromatografía de líquidos de alta resolución [1, 3, 5, 16, 19] ha sido aplicada al fraccionamiento de muestras de todo tipo, entre ellas está la separación de muestras que contienen compuestos saturados o aromáticos así como mezclas entre éstos.

1.3 Espectrometría de Masas

Las técnicas espectroscópicas constituyen en la actualidad la herramienta más valiosa para el análisis estructural de los compuestos orgánicos, cuya utilización ha desplazado muy ventajosamente al análisis químico tradicional [14].

Cada tipo de espectroscopia se caracteriza por la naturaleza de la radiación que utiliza. Las espectroscopias ultravioleta, visible e infrarroja son consecuencia de la acción de la radiación de diferentes zonas del espectro electromagnético. La resonancia magnética nuclear lo es de la acción simultánea de una radiación y de un campo magnético, y la espectrometría de masas de la acción de un haz de electrones acelerados.

Un espectrómetro de masas es un instrumento que funciona a alto vacío (10^{-5} a 10^{-6} mmHg) permitiendo la ionización de una muestra en fase vapor y detectando los iones formados, de acuerdo con su masa y carga (m/z). Clásicamente el equipo está formado por un sistema introductor de muestras el cual permite el paso de la muestra vaporizada hasta la cámara de ionización del instrumento. En la cámara, los vapores de muestra se someten al impacto de electrones procedentes de un filamento incandescente. Los iones formados están cargados positivamente (cationes) debido a que el impacto expulsa un electrón de las moléculas neutras, estos iones así formados son acelerados por un par de lentes cargados negativamente, formando un haz de partículas positivas que es forzado a penetrar en un campo magnético homogéneo. Por la acción de este campo magnético, los iones son separados acorde a

su valor m/z , así cada ion particular penetra al dispositivo detector donde se convierte la señal iónica en un impulso eléctrico que después de ser amplificado puede ser registrado en un potenciómetro convencional, en la actualidad se utiliza una unidad de cómputo.

El procesamiento de este tipo de datos se ha facilitado ya que la unidad de cómputo utilizada para este fin está acondicionada con un programa que permite generar los espectros, reportes así como identificación de algunos compuestos o grupos de ellos.

Un espectro de masas en esencia es un grafico que representa una serie de picos o líneas dispuestas a diferentes valores de m/z , cuya intensidad representa una medida de la población de iones en la cámara, así como una medida relativa de la estabilidad del ion particular [14] (ver figura 13).

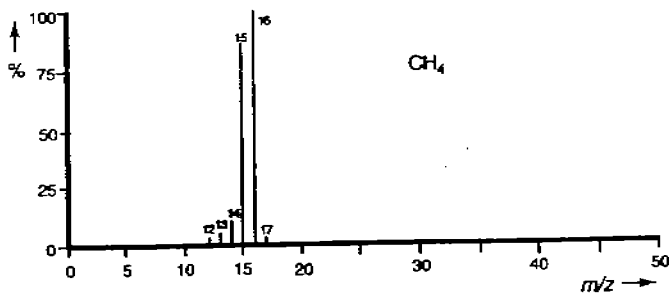


Figura 13. Espectro de masas del metano

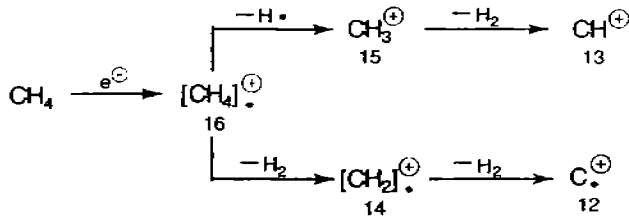


Figura 14. Fragmentación del metano y sus diferentes cationes de masas variables formados al perder hidrógeno

Sin embargo para compuestos simples el espectro generalmente contiene una variedad de picos de diferentes alturas debido a que las moléculas sometidas a la ionización siguen un proceso de fragmentación en cadena produciendo diferentes iones de masas variables (ver figura 14) al perder hidrógeno y carbono, debido a lo anterior la interpretación completa de un espectro raras veces o quizás nunca resulta posible (ver figura 15).

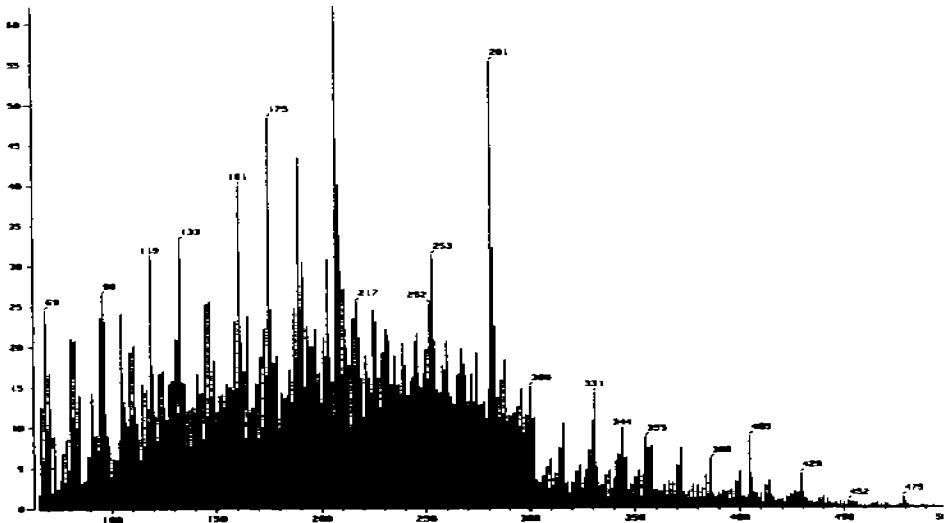


Figura 15. Espectro de masas de resinas aisladas del petróleo crudo Maya [5]

En la actualidad una forma muy de utilizar los espectros de masas en la industria es la identificación de moléculas por comparación con los espectros obtenidos de compuestos puros, pero debido a la naturaleza compleja de los productos del petróleo esta práctica no es muy recomendable en muestras de este tipo, ya el conocimiento de los tipos de compuestos presentes en las mezclas son a menudo más útiles durante los procesos de refinación que los componentes individuales [14].

El presente trabajo utiliza la espectrometría de masas con el fin de obtener información sobre la composición de las muestras (datos obtenidos por un programa de computadora) y no tanto explicar los espectros obtenidos de ella, ya dichos espectros contiene una infinidad de picos haciendo casi imposible su interpretación por inspección visual.

EXPERIMENTACIÓN

2.1 Materias primas

Para llevar a cabo la pirólisis se utilizó aceite desasfaltado de crudo Maya proporcionado por el Instituto Mexicano del petróleo (IMP), ya que en nuestro país, este es el petróleo con características de crudo pesado. Durante el proceso de recuperación, separación y fraccionamiento de los productos de pirólisis se utilizaron tolueno, *n*-heptano, cloruro de metileno, benceno y metanol con una pureza del 99.0% de la marca Tecsiquim grado HPLC, así como, *n*-hexano con una pureza del 99.0% de la marca J.T Baker grado HPLC.

2.2 Equipo Experimental

La experimentación fue realizada con los siguientes equipos:

a) Equipo para llevar a cabo la pirólisis

El equipo para llevar a cabo la pirólisis consta de un reactor de cuarzo de 30 mm de diámetro y 0.65 m de longitud el cual está instalado en un horno eléctrico de modelo Thermolyne 79300 marca Tube Furnace con temperatura controlada por sistema digital, también cuenta con una entrada de vidrio para gas nitrógeno, trampas de hielo y agua para coleccionar productos de diseño IMP (Ver figura 16).

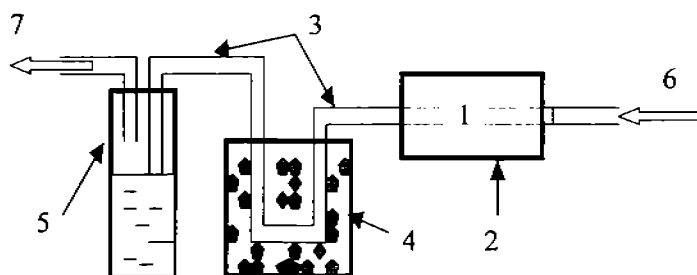


Figura 16. Equipo para pirólisis de diseño IMP (1) reactor de cuarzo, (2) horno, (3) tubo de salida, (4) trampa de hielo, (5) trampa de agua, (6) entrada de gas nitrógeno y (7) salida de gas.

b) Equipo para la separación de los productos de la pirólisis

Como resultado de la pirólisis de aceite desasfaltado se obtiene como producto principal aceite desasfaltado expuesto a temperatura y como subproductos coque, asfalteno y gas.

La separación de producto y subproductos se llevó a cabo por filtración en un embudo Büchner, papel filtro Whatman del N° 2, matraz Kitasato para filtrar a vacío y adaptador de hule para ajustar el embudo sobre el matraz, en la figura 17 se muestra el equipo.

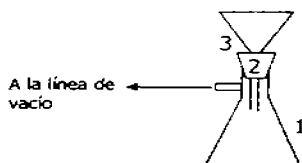


Figura 17. Equipo para filtración a vacío (1) Matraz Kitasato, (2) Adaptador de hule y (3) Embudo Büchner

c) Equipo para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis

El aceite desasfaltado está compuesto por tres fracciones que son resinas, saturados y aromáticos. Para obtener la fracción de resinas se utilizó un método por columna abierta y para separar los saturados y aromáticos fue por medio de HPLC.

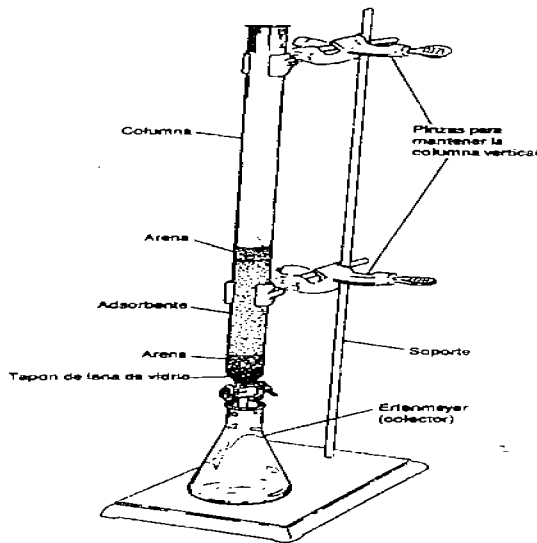


Figura 18. Equipo para llevar a cabo cromatografía en columna [6]

c.1) Equipo para la obtención de la fracción de resinas en la muestra sometida a pirólisis

Para obtener la fracción de resinas se utilizó una columna para cromatografía, un soporte universal, pinzas y nueces para sujetar la columna al soporte, además de vasos de precipitados, uno para

recuperar la mezcla de saturados y aromáticos conocida como aceites y otro para la fracción de resinas (ver figura 18).

c.2) Equipo para la obtención de las fracciones de compuestos saturados y aromáticos de la muestra sometida a pirólisis

La separación por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se efectuó en un sistema modular, compuesto de un inyector manual Rheodyne 7725i, un controlador de gradiente automático modelo 600S(Waters), conectado a una bomba modelo 616(Waters) y un detector de índice de refracción (RI) modelo 416(Waters). La separación se efectuó con dos columnas conectadas en serie de 7.8 x 300 mm, la primera de sílica-NH₂ (μ Bobadapak-NH₂) y la segunda sílica (μ Porasil) [5]. La inversión de flujo se hizo con una válvula Rheodyne modelo 7001. El control de la temperatura en las columnas se efectuó por medio de un módulo de calentamiento de columnas (Waters), el equipo se presenta en la figura 19.

c) Equipo adicional

Como equipo adicional durante la experimentación se utilizó una balanza analítica para tomar el peso de la muestra que sería llevada a pirólisis, así como también tomar las mediciones de peso requeridas durante toda la experimentación. Para la agitación y secado de productos de pirólisis se utilizó una parrilla de calentamiento. También se utilizaron vasos de precipitados, espátula y pinzas para manipular, recuperar y cuantificar los productos.

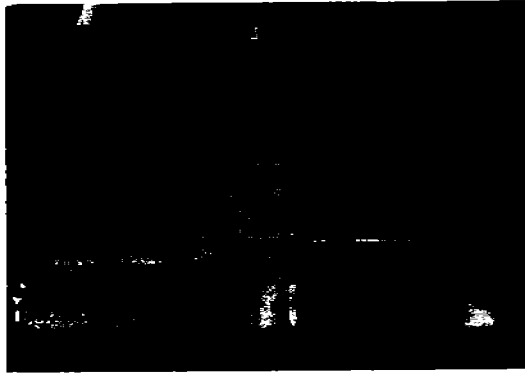


Figura 19. Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

2.3 Condiciones de operación

Las condiciones de temperatura a las cuales operó el equipo de pirólisis son 350, 400 y 450 °C para cada experimento, manteniendo constante un flujo de 140 ml/min de nitrógeno a una presión normal, durante un tiempo de 30 min.

Para llevar a cabo la separación y lavado de coque así como del asfalteno se empleó un sistema de filtración a vacío (ya antes mencionado) el cual es adaptado a la red de los laboratorios teniendo ésta un vacío aproximado de 175 mmHg.

Durante el secado de los productos, la evaporación de tolueno y *n*-heptano fue realizada utilizando una parrilla de calentamiento la cual operó a 30 °C a presión atmosférica.

La obtención de la fracción de resinas en el equipo de cromatografía abierta se hizo a temperatura y presión ambiente.

El método HPLC utilizado para la obtención de las fracciones de saturados y aromáticos se efectuó utilizando las siguientes condiciones:

Dos columnas en serie de 7.8 x 300 mm, la primera de sílica-NH₂ (μ Bobadapak-NH₂) y la segunda sílica (μ Porasil).

Temperatura 35 °C

Presión mayor 3500 psi

Sistema de disolventes isocrático con *n*-hexano

A flujo de 3 ml/min

Inversión de flujo a los 10 min de empezada la corrida.

2.4 Desarrollo de la experimentación

La metodología experimental que se siguió en el estudio, se representa esquemáticamente en las figuras 20 y 21.

a) Obtención de la muestra de aceite desasfaltado del crudo Maya

La muestra de aceite desasfaltado de crudo Maya fue proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). El aceite desasfaltado se obtiene después de la precipitación de asfalteno provocada por la adición de una relación de 40:1 (vol/vol) de *n*-heptano. A esta suspensión se le agita durante 1 h en un agitador magnético y es filtrada con papel Whatman # 2 en un sistema a vacío. En promedio la cantidad precipitada de asfalteno del crudo Maya es del 9.5% [5].

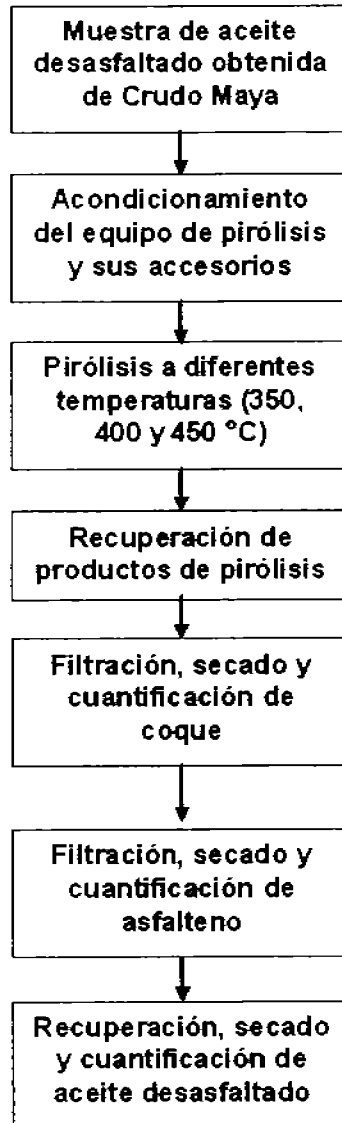


Figura 20. Separación de los productos de pirólisis

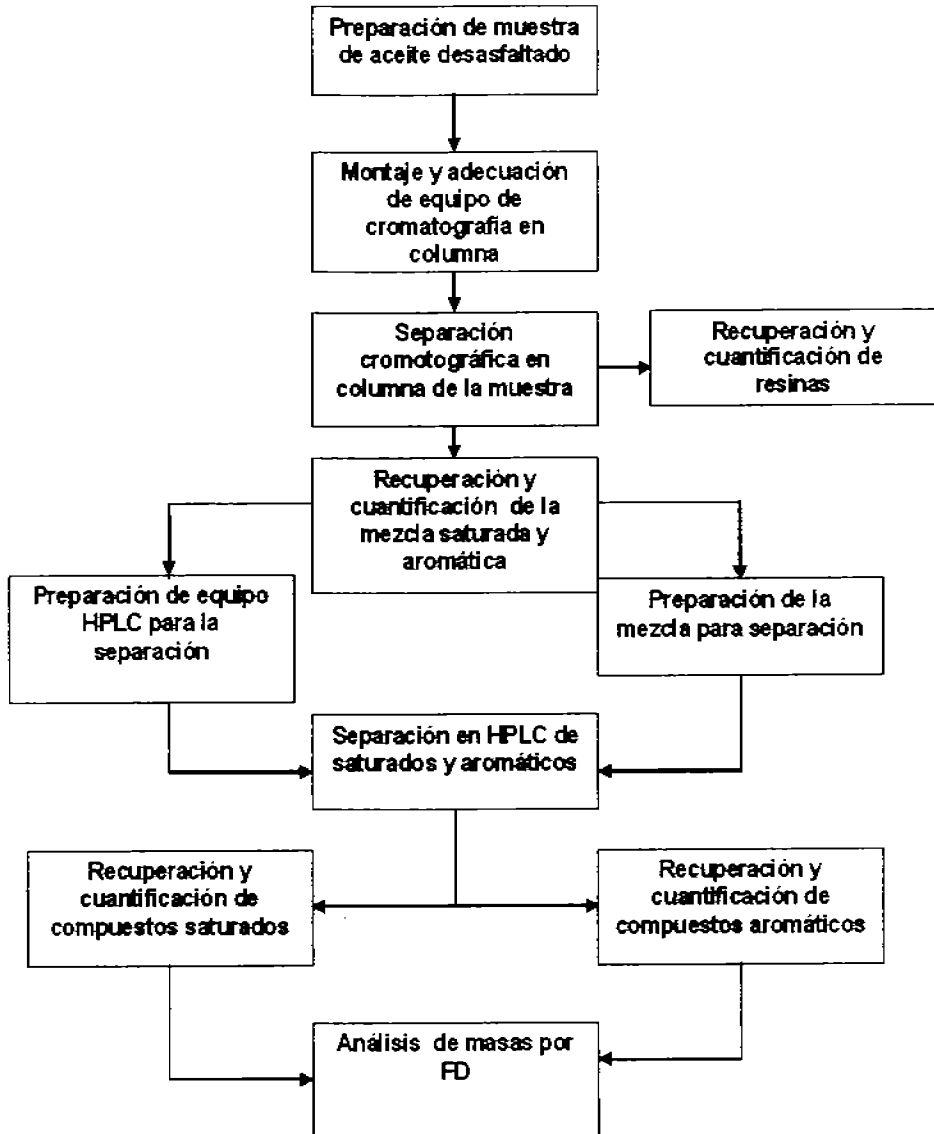


Figura 21. Fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis

b) Proceso experimental

El procedimiento de pirólisis se inició pesando 1 gramo \pm 0.1 de aceite desasfaltado obtenido del crudo Maya para cada experimento, se tomó la muestra y se colocó en un vial de cuarzo previamente pesado, se llevo a una balanza analítica para tomar el dato y por diferencia de pesos se obtiene la cantidad de muestra. Posteriormente el vial se introdujo en el equipo de pirólisis, específicamente el reactor de cuarzo, en seguida se verificó que cada accesorio esté perfectamente adaptado (entrada de gas nitrógeno, salida del mismo, trampa de hielo y trampa de agua).

Realizadas las actividades anteriores se puso en funcionamiento el equipo, se fijo la temperatura de trabajo (350, 400 y 450 °C), se inyectó el gas nitrógeno para generar una atmósfera inerte y después de alcanzar la temperatura de trabajo se mantuvo por 30 min.

Al paso de los 30 min la temperatura descendió y el producto se recogió a las 24 h de terminado el proceso.

La muestra se recuperó lavando el vial, el reactor, la línea de salida así como la trampa de hielo con tolueno. Cabe recordar que se genera gas el cual no se puede recuperar pero su porcentaje de rendimiento es obtenido por diferencia con respecto a los otros productos condensables y sólidos (aceite desasfaltado, asfalteno y coque) recuperados (ver anexo 1).

En el proceso de separación de la mezcla recuperada de la pirólisis se utilizó el sistema de filtración a vacío, con papel Whatman # 2 (previamente pesado) para cada subproducto (coque y asfalteno).

Durante la primera filtración se recuperó el coque que no es soluble en tolueno [5], antes de la filtración se agitó por el tiempo de 1 h, ya filtrado, se secó y se pesó el filtro, para que por diferencia de pesos se obtuviera el % en peso de coque (forma de cálculo en anexo 1).

Al líquido recuperado se le aplicó calentamiento para evaporar el tolueno, ya evaporado se le agregaron 40 ml de *n*-heptano y se agitó durante 1 h para precipitar la fracción de asfalteno y solubilizar por completo el aceite desasfaltado. El asfalteno precipitado es filtrado, secado y cuantificado de la misma forma que el coque (por diferencia de pesos).

La fracción líquida fue recuperada del sistema de filtración, colocándola en un vaso de precipitados (previamente pesado) para obtener su porcentaje en peso por diferencia, esto después de la volatilización del *n*-heptano.

El aceite desasfaltado producto de pirólisis es separado en sus 3 fracciones que lo componen resinas, saturados y aromáticos. La fracción de resinas es separada por cromatografía de columna abierta utilizando una columna de cromatografía de aproximadamente 50 mm de diámetro y 80 cm de largo, 15 g de sílica gel activada (60 (0.063-0.200 μ m) de la marca MERCK),

aproximadamente 180 ml de tolueno y 100 ml de una mezcla 1:1 de benceno-metanol.

Se disolvieron 300 mg del aceite desasfaltado recuperado en 10 ml de tolueno y se mezclaron con 3 g de alúmina neutra activada (90 (0.063-0.200 μ m) de la marca MERCK). La solución anterior se añade directamente por la boca de la columna, después de que la mezcla se introduce hasta quedar a nivel de la columna, se añade un poco de disolvente (tolueno) para que se infiltre poco a poco, ya realizado esto se inicia el fraccionamiento con tolueno y se recoge el eluato en un vaso de precipitados (previamente pesado).

El líquido colectado es una mezcla de compuestos saturados y aromáticos, ya que es colorido, la separación fue monitoreada observando la coloración, por lo anterior, cuando se observó que en la solución recuperada ya no había coloración se dio por concluida la recolección de dicha fracción y se prosiguió con la recuperación de la fracción retenida en la columna (resinas), para esto se utiliza un segundo vaso (previamente pesado) y se eluyó con la mezcla benceno-metanol 1:1 [23].

El porcentaje en peso de la fracción de resinas se obtiene dejando volatilizar el líquido y después tomado su peso (anexo 1).

En la separación de las fracciones de saturados se utiliza un método HPLC, el cual consiste en que cada una de las fracciones fluye a través de las columnas a diferentes tiempos, la fracción de saturados sale antes de los 10 min de iniciada la corrida y la fracción de aromáticos empiezan a salir a los 14 min.

Antes de iniciar las corridas se disuelve la mezcla obtenida de la separación anterior en *n*-hexano aforando la solución a 10 ml para después ser filtrada en con una membrana de 0.45 μm , todo esto siguiendo el método general para utilizar el HPLC de forma segura.

El equipo de HPLC fue puesto en funcionamiento y acondicionado de acuerdo a un apartado anterior, ya listo se procedió a la separación de las fracciones tomando 500 μl de la muestra con una jeringa, para después ser introducidos en la unidad de inyección del equipo (inicia la corrida).

La primera fracción (compuestos saturados) salió antes de 10 min de iniciada la corrida, a los 10 min se aplica la inversión de flujo para poder eluir la otra fracción (compuestos aromáticos), las dos fracciones son recuperadas en la línea de salida, para su cuantificación (por diferencia de pesos) y su posterior análisis. Se realizaron las corridas necesarias para separar toda la muestra preparada.

El análisis de compuestos aromáticos y saturados se llevó a cabo por la técnica de espectrometría de masas por el método de desorción de campo (FD).

Los espectros de ionización por desorción de campo (FD), fueron obtenidos con un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AXWA de doble enfoque equipado con una fuente de ionización EI/FI/FD modelo MS-FD09. Se emplearon emisores de alambre de

tungsteno con micropuntas de cristales de carbón, en donde se genera un campo electrostático alto ($10^7 - 10^8$ Volts/cm.), necesario para que se realice la ionización. Los espectros de masas fueron adquiridos por medio de una estación de trabajo HP modelo 715/64. El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones de parafínicas y aromáticas fue desarrollado por Nippon Oil Co., LTd.



Figura 22. Espectrómetro de Masas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materias primas

Para cualquier estudio, es importante conocer la naturaleza química de la materia prima, en este caso el petróleo. Al ser separado y fraccionado en sus componentes químicos, los disolventes con los que se realizan estas actividades toman relevancia, ya que la distinción que se hace entre asfaltenos, resinas y aceites (saturados y aromáticos) no es absoluta ya que como se ha mencionado las fracciones tienen diferencias con respecto al disolvente utilizado para su separación, en especial los asfaltenos [8].

a) Aceite crudo Maya

Cada crudo tiene características diferentes y su calidad es de vital importancia para su aprovechamiento en la extracción y refinación.

Las propiedades físicas y químicas del crudo Maya son exclusivas del mismo. En la tabla 1 se presentan las propiedades más importantes, como se sabe es un crudo pesado con alto contenido de azufre, nitrógeno, metales (vanadio y níquel) y asfaltenos, además de una gravedad API mayor que los crudos ligeros.

La cantidad de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados es importante, ya que son las 4 fracciones principales que componen al petróleo crudo [8], tomando gran importancia los asfaltenos, ya que provocan muchos problemas durante su extracción y refinación.

Tabla 1. Características del aceite crudo Maya [8]

PROPIEDADES	ACEITE CRUDO MAYA
Peso Específico 20/4 °C	0.9220
Gravedad API	21.51
Asfaltenos:	
En n-C5, % peso	14.46
En n-C7, % peso	11.74
Análisis Elemental:	
Carbono, % peso	83.96
Hidrógeno, % peso	11.80
Oxígeno, % peso	0.36
Azufre Total, % peso	3.51
Nitrógeno Total, % peso	0.36
Metales:	
Níquel, ppm	52.98
Vanadio, ppm	292.11

Operacionalmente a los asfaltenos y resinas se les conoce como fracciones pesadas, siendo los asfaltenos la más pesada donde las cuales ocasionan taponamiento de equipos, disminución en la línea de extracción, decaimiento de rendimiento del pozo, así como de productos de valor comercial, además de ser los precursores de la formación del coque, el cual es un problema durante los procesos catalíticos de refinación del petróleo ya que desactiva los catalizadores [1].

Debido a lo anterior es importante el estudio de las fracciones que componen al aceite crudo Maya y el conocer los efectos de la temperatura sobre su composición, ya que durante la refinación se manejan temperaturas relativamente altas.

b) Disolventes

Los reactivos químicos empleados para la recuperación y fraccionamiento del aceite desasfaltado sometido a pirólisis se presentan en la tabla 2.

Todos los disolventes fueron seleccionados con respecto a estudios anteriores reportados en la literatura y su facilidad de manejo.

Tabla 2. Características de los disolventes utilizados:

Reactivo	Pureza, (%)	Grado	Densidad (g/cm ³)	Marca
tolueno	99.0	Reactivo	0.86	Tecsiquim
<i>n</i> -heptano	99.0	Reactivo	0.68	Tecsiquim
cloruro de metileno	99.0	Reactivo	1.32	Tecsiquim
benceno	99.0	Reactivo	0.32	Tecsiquim
metanol	99.0	Reactivo	0.79	Tecsiquim
<i>n</i> -hexano	99.0	HPLC	0.66	J.T Baker

3.2 Composición de la muestra sometida a pirólisis

Los datos obtenidos de la experimentación con aceite desasfaltado del crudo Maya se presentan en la tabla 3 y la figura 23.

El aceite desasfaltado en teoría contiene solo resinas, compuestos aromáticos y saturados[16] tomando en cuenta lo anterior y al observar la figura 23, ha temperatura de 350 °C aparecen dos compuestos más, el asfalteno y el coque aunque en mínimas cantidades, Andersen [1] indica una serie de factores que afectan e influyen aumentando o disminuyendo el contenido de asfaltenos, entre éstos está la presión y la temperatura indicando de manera explícita que al variar la temperatura de trabajo se observará un cambio en el contenido de asfaltenos de la muestra, con respecto a la existencia de gas y coque es normal su generación en los procesos de pirólisis [5,7].

Tabla 3. Composición del aceite desasfaltado de crudo Maya sometido a pirólisis a diferentes temperaturas (°C), recuperado con tolueno y separado con *n*-heptano

Productos de Pirólisis	350°C	400°C	450°C
Aceite desasfaltado (%P)	85.34	84.25	73.66
Asfaltenos (%P)	0.92	4.44	3.47
Coque (%P)	0.44	0.45	5.17
Gas (%P)	13.3	10.86	17.7

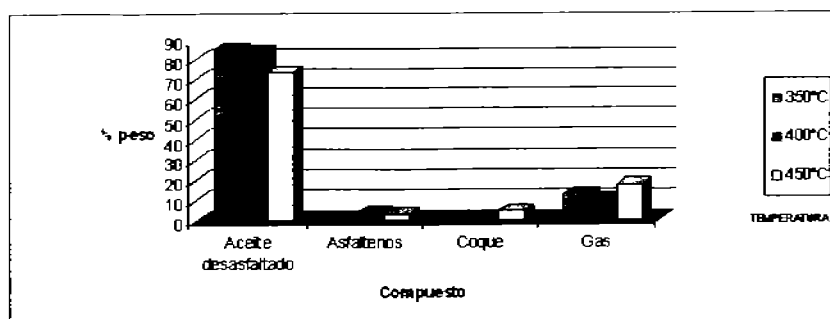


Figura 23.- Variación de la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya en función de temperatura de pirólisis

Las diferencias que presenta la composición del producto de pirólisis en el intervalo 350 - 400 °C son amplias, la presencia de asfaltenos a 350 °C son mínimas (0.92%), mientras que a 400 °C ya la cantidad es mucho mayor (4.44%), indicando que de alguna manera el aceite desasfaltado se transforma en asfalteno sometiendo el sistema a una descomposición térmica [5].

La descomposición térmica produce cambios en el comportamiento de los líquidos y gases contenidos en la muestra así como transformaciones, ya que a temperaturas relativamente elevadas existe una división de los enlaces C-H y C-C [20].

La composición varía mucho más en el intervalo de 400 - 450 °C, ya que la cantidad de aceite desasfaltado baja impresionantemente (más de un 7 %), observando el % de gas que se genera a 450 °C (17.7%) en comparación con el que se generó a 400 °C (10.86%), posiblemente una parte importante del aceite desasfaltado se volatilizó y la restante generó el asfalteno, que por lo que se puede

observar produjo ya a la temperatura de 450 °C mucho coque (5.17%); este comportamiento es muy similar al reportado por Yasar y Ttauth [21] donde se llevó a pirólisis una muestra de aceite desasfaltado ligero Árabe (425 °C) dicho artículo menciona que el orden de formación de asfalteno y coque es el siguiente:

Aceite desasfaltado \longrightarrow asfalteno \longrightarrow coque

Observando nuestros resultados y comparando con el orden de formación, la cantidad de aceite tiende a bajar mientras se forma el asfalteno (350-400°C), que después disminuye porque se degrada a coque (400-450°C), obviamente sigue la misma secuencia de formación encontrado en el estudio para aceite desasfaltado ligero Árabe a los intervalos de temperatura trabajados, demostrando de esta manera que la temperatura es un factor que afecta la composición del aceite desasfaltado ya sea de naturaleza ligera o pesada generando asfalteno y coque.

Aceite desasfaltado \longrightarrow asfalteno \longrightarrow coque
 Δ Δ
 350-400°C 400-450°C

En comparación con lo anterior, existe un estudio de pirólisis realizado con asfalteno aislado del crudo Maya [5] los resultados muestran que definitivamente el asfalteno es precursor del coque, (tabla 4 y la figura 24.)

Comparando nuestro estudio con éste, es posible que el aceite proteja de la degradación térmica al asfalteno, ya que como se ve

en la figura 24, el asfalteno es degradado desde la temperatura de 350 °C y en nuestro estudio su transformación a coque comienza hasta después de 400°C (tabla 3).

Tabla 4. Composición del asfalteno aislado de crudo Maya sometido a pirólisis a diferentes temperaturas (°C) recuperado con tolueno y separado con n-heptano [5]

Productos de Pirólisis	350	400	450
Aceite desasfaltado (%P)	6.5	11.4	11.9
Asfaltenos (%P)	68.2	52.5	11.4
Coque (%P)	24.8	35.5	57.7
Gas (%P)	0.5	0.6	19.0

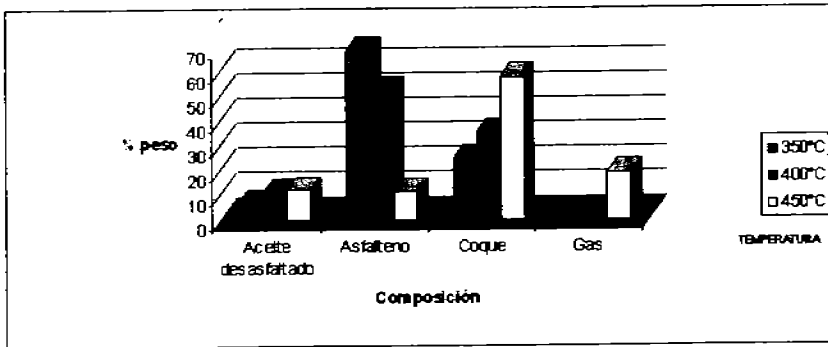
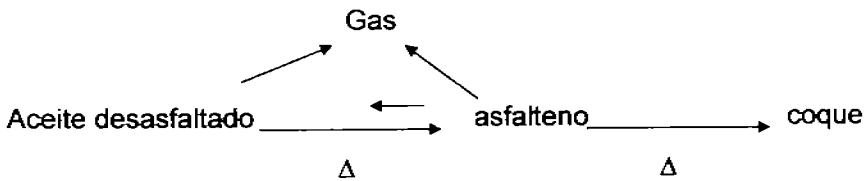


Figura 24. Variación de la composición del asfalteno aislado de crudo Maya en función de temperatura de pirólisis

Otro punto importante en el estudio realizado con asfalteno aislado de crudo Maya es la existencia de aceite desasfaltado en cantidades importantes como producto de pirólisis, lo que nos indica que la degradación de asfalteno no solo produce gas y forma coque sino que también desprende aceite desasfaltado.

Es posible que en nuestro estudio (pirólisis de aceite desasfaltado) también se libere aceite desasfaltado, pero como la cantidad de asfalteno generado fue mínima es de esperar que no se observe un cambio cuantitativo.

De esta manera podemos proponer un nuevo modelo de orden de formación que contemple también el desprendimiento del aceite desasfaltado en el proceso de pirólisis:



Esto es importante ya que no solo el estudio anterior demuestra esta tendencia sino también otras investigaciones [5,22]

Respecto al coque, es obvio que se genera desde la temperatura de 350°C, pero toma importancia cuantitativa hasta el intervalo de 400-450°C indicando que para llegar a la formación de coque posiblemente es necesario pasar por la etapa de asfalteno en muestras de este tipo.

3.3 Composición del aceite desasfaltado producto de pirólisis

El orden de formación que observamos en la separación de productos de pirólisis sólo nos habla de que el aceite desasfaltado se degrada a asfaltenos y éstos a coque, pero como se sabe el aceite desasfaltado está compuesto por 3 fracciones que son compuestos saturados, aromáticos y resinas, el objeto de fraccionar

el aceite desasfaltado producto de pirólisis es conocer cómo estas fracciones intervienen en el proceso de formación del asfalto.

Los valores obtenidos del fraccionamiento en columna abierta del aceite desasfaltado producto de pirólisis se muestran en la tabla 5 y en la figura 25.

Como puede verse en la figura 25 el incremento de la temperatura de 350 a 400 °C da como resultado la disminución de resinas así como incremento de los aceites (mezcla de compuestos saturados y aromáticos), mientras que en el intervalo de 400 – 450 °C los aceites disminuyen y las resinas aumentan.

Los experimentos de oxidación realizados por Moschopedis y Speiht indican que las resinas son los precursores del asfalto y que siguen un orden de formación como el que se presenta a continuación [16]:

Aceites → resinas → asfaltenos

Tabla 5. Composición del aceite desasfaltado de crudo Maya producto de pirólisis a diferentes temperaturas (°C) separado en columna abierta.

Temperatura (°C)	350	400	450
Resinas (%P)	13.93	9.91	10.90
Aceites (%P)	71.4	74.26	61.1
Aceite desasfaltado (%P)	85.34	84.25	73.66

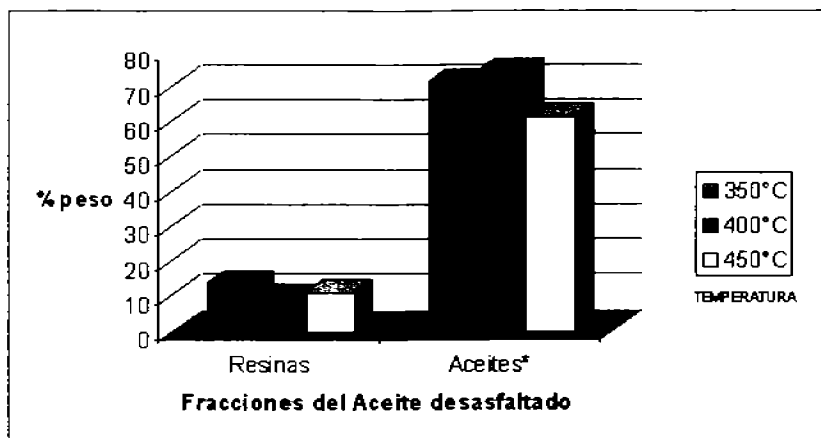


Figura 25. Variación de la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya producto de pirólisis en función de temperatura

Al observar la figura 23 vemos que en el intervalo 350 a 400 °C se formó asfalteno y que de acuerdo con la secuencia anterior las resinas deben de disminuir en este intervalo, lo cual es verdad ya que al observar la figura 25 vemos una disminución de resinas en dicho intervalo, comprobando que las resinas son precursoras del asfalteno y que el proceso de pirólisis sigue la misma secuencia de formación que los experimentos de oxidación.

En la actualidad a los asfaltenos se les considera como productos de la maduración del petróleo más específicamente en las resinas, estos procesos de maduración involucran aromatización de los sistemas no aromáticos(naftenos) que son constituyentes de las resinas [1], sin embargo la forma de cómo se lleva a cabo este proceso todavía no es clara ya que se ha investigado muy poco acerca de la estructura de las resinas; sin embargo Buenrostro [2]

nos habla de que existe evidencia de la presencia de una gran variedad de moléculas distintas que van desde moléculas polares, no aromáticas de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ac. carboxílicos) ... hasta moléculas poliaromáticas polares y no polares con sustituciones alifáticas, muy semejantes a la clase de moléculas que pueden encontrarse en los asfaltenos, indicando de esta manera que dada su estructura no es sorprendente que sea la fracción dentro del aceite desasfaltado responsable de la formación de asfalteno [1].

Al observar el comportamiento de las resinas no podemos dejar de lado su importancia como una fracción pesada del petróleo y que posiblemente son un paso intermedio y de transición entre el aceite principalmente no polar de baja aromaticidad y el asfalteno altamente polar y muy aromático [2].

Ahora bien, siguiendo la secuencia de formación citada y nuestros resultados, también existe una discrepancia ya que el orden de formación indica que las resinas se forman a partir de los aceites, caso que se comprobaría si en nuestros resultados los aceites tuvieran una disminución, pero no es así, ya que a temperatura de 400 °C las resinas disminuyen y los aceites aumentan.

Una posible explicación de esta discrepancia es que al degradarse las resinas a asfaltenos en el intervalo de temperatura de 350 – 400 °C una parte se libera al medio en forma de aceites ya que se ha comprobado que al degradarse térmicamente las resinas generan asfaltenos y producen hidrocarburos que pueden ser destilados (saturados y aromáticos) [1].

Complementando lo anterior está el hecho de que al aumentar la temperatura, el proceso de volatilización de compuestos pesados en soluciones coloidales se dificulta, porque aumenta la viscosidad del medio debido a la pérdida de compuestos más ligeros, esto hace más complicado que escapen las moléculas de la solución, este fenómeno es muy probable ya que la cantidad de gas producida a temperatura de 350°C (13.3%) es más grande que la que se generó a 400°C(10.86%), demostrando que una parte de los compuestos que se volatilizaron a 350°C posiblemente todavía se encuentra en el aceite a 400°C .

Por lo que respecta a la composición del aceite, sólo contiene compuestos saturados y aromáticos [16], en la tabla 6 se presentan los datos obtenidos del fraccionamiento del aceite por el método HPLC.

Tabla 6. Composición del aceite producto de pirólisis fraccionado por el método HPLC.

Temperatura (°C)	350	400	450
Aromáticos (%P)	47.50	52.23	35.80
Saturados (%P)	23.90	22.03	26.30
Aceites (%P)	71.4	74.26	61.1

Como podemos observar en la tabla 6, la cantidad de saturados no varía mucho entre las temperaturas de pirólisis ($\pm 2\%$) en comparación con las cantidades de los compuestos aromáticos, por lo tanto es de esperar que los compuestos saturados de poca

reactividad se eliminen de la mezcla por volatilización, y que los que se generen (450 °C), sean producto del rompimiento de cadenas externas alifáticas de los compuestos aromáticos complejos, resinas y por supuesto asfaltenos durante su transformación y/o degradación [16].

Tomando en cuenta lo anterior los compuestos aromáticos posiblemente participan en el proceso de formación de las resinas al revelar variaciones importantes durante las diferentes temperaturas de pirólisis.

Integrando resultados generamos la tabla 7 con el objeto de observar el comportamiento de los compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones.

Al observar la figura 26 vemos que la tendencia que siguen los asfaltenos y los compuestos aromáticos es muy parecida, un incremento en el intervalo 350-400°C y una disminución en el intervalo 400-450°C, indicando que en el intervalo 350-400°C las resinas son más susceptibles a la degradación ya que generan asfalteno y posiblemente liberan compuestos aromáticos al medio

En el intervalo de 400 – 450°C la cantidad de compuestos aromáticos disminuye impresionantemente lo que indica que una parte se volatilizó y otra probablemente generó resinas que en este punto tiene un incremento.

Tabla 7. Variación de compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones presentes.

Temperatura (°C)	350	400	450
Aromáticos (%P)	47.50	52.23	35.80
Resinas (%P)	13.93	9.91	10.9
Asfalteno (%P)	0.92	4.44	3.47
Coque (%P)	0.44	0.45	5.17

El paso de los compuestos aromáticos a resinas durante los procesos de pirólisis no ha sido estudiado pero se especula que tiene que ver con cambios de polaridad, aumento de la aromaticidad y del peso molecular, al igual que la transformación de resinas a asfaltenos [1] (ver figura 27).

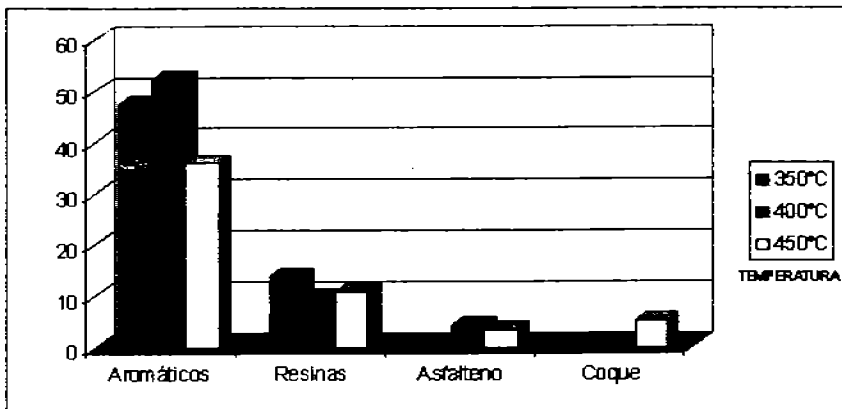


Figura 26. Variación de compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones presentes

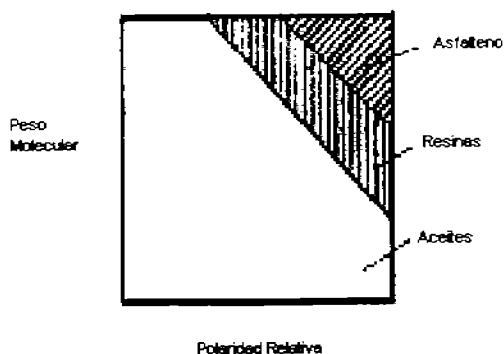


Figura 27. Diferencias de polaridad y peso molecular de las fracciones del petróleo [1].

Debido que existe una transformación de materia en los procesos de pirólisis y como producto final se obtiene coque, una posible explicación para el paso de compuestos aromáticos a resinas y éstas a asfaltenos, tal vez se encuentre en el proceso de formación de coque, García [7] considera dicho proceso es un conjunto de procesos individuales representativos de la mayoría de las reacciones involucradas:

1. El rompimiento de los enlaces C-H y C-C para formar radicales reactivos.
2. Rearreglo molecular.
3. Polimerización.
4. Condensación aromática.
5. Eliminación de las cadenas laterales y del hidrógeno.

El habla de que todos estos procesos pueden ocurrir paralelamente durante el proceso de pirólisis, pero pueden estudiarse por separado.

Por ejemplo: Cuando materiales aromáticos (compuestos aromáticos, resinas, asfaltenos) son sometidos a calentamiento en una atmósfera inerte bajo presión atmosférica (como en nuestro estudio), algunos de sus componentes sufren reacciones pirolíticas para producir fragmentos radicales. La pirólisis ocurre con una pérdida considerable de materia volátil (gas) y produce marcados cambios en las propiedades físicas del residuo de la pirólisis (coque).

Dos tipos de radicales pueden formarse del rompimiento de los enlaces de una molécula aromática. El radical σ es producido por el rompimiento de un enlace C-H aromático y es sumamente inestable. El otro tipo de radical formado es el radical π el cual es mucho más estable, con mucho menos energía requerida para romper el enlace C-H. Algunos de estos fragmentos radicales se descomponen para formar componentes más livianos (por ejemplo: compuestos saturados y aromáticos con bajo punto de ebullición), pero otros se recombinan con moléculas reactivas para producir moléculas más grandes (por ejemplo compuestos poliaromáticos, resinas y asfaltenos).

El rearrreglo térmico es otro paso importante en las fases tempranas del proceso de coquización, en el que por ejemplo, anillos aromáticos inestables de 5 carbonos se transforman en anillos de 6 carbonos. El anillo rearrreglado o el anillo inicial sirve de bloque para

la formación de compuestos más complejos. Uno de los factores que hace del proceso de formación de coque tan complejo, es la presencia de muchos posibles lugares de polimerización en una molécula aromática. Las reacciones iniciales de polimerización involucran la pérdida o redistribución de hidrógeno que muchas veces ocurre a través de una transferencia interna de hidrógeno, existe también generación de anillos debido a reacciones de condensación y pérdida de cadenas laterales debido al rompimiento de enlaces C-C.

Al observar el ejemplo de pirólisis y la cantidad de reacciones simultáneas ocurridas durante el proceso no resulta sorprendente que la generación de resinas, asfaltenos y coque aun no sea clara y siga siendo un problema para la industria, debido a la complejidad del petróleo y de la infinidad de factores que intervienen para la formación de fracciones pesadas y coque.

Sin embargo, la participación de las moléculas aromáticas en el proceso de formación de coque es clara, ya que para poder llegar estas moléculas a formar el coque, tienen que pasar por diferentes etapas y posiblemente en muestras de este tipo el siguiente paso sea su transformación a resinas.

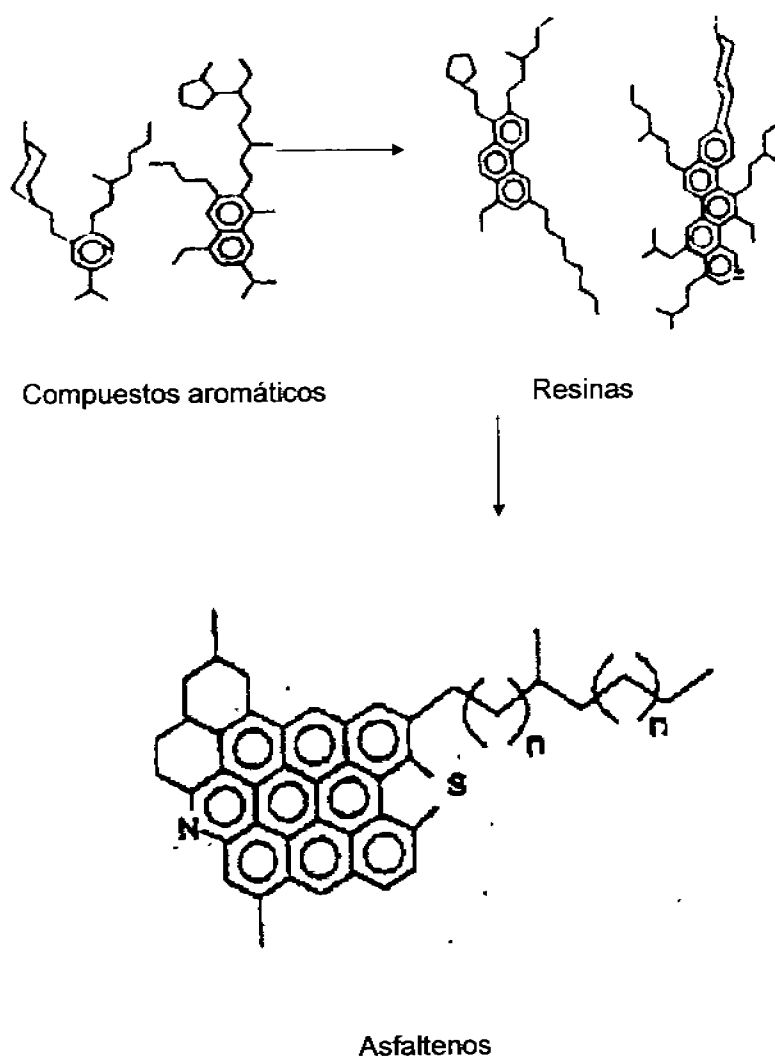


Figura 28. Posible paso de los compuestos aromáticos a resinas y luego a asfaltenos.

3.4 Análisis de compuestos saturados y aromáticos por espectrometría de masas

Los espectros de ionización por desorción de campo (FD), fueron obtenidos con un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AXWA de doble enfoque equipado con una fuente de ionización EI/FI/FD modelo MS-FD09. Los espectros de masas fueron adquiridos por medio de una estación de trabajo HP modelo 715/64. El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones parafínicas y aromáticas fue desarrollado por Nippon Oil Co., LTd.

En el anexo 2 se presentan los espectros de masas por el método de desorción de campo (FD) para la fracción de saturados a diferentes temperaturas de pirólisis.

La inspección visual de los espectros de masas revelan que los iones se extienden en diferentes rangos m/z resaltando que entre más alta es la temperatura de pirólisis, más amplio es el intervalo en el que se distribuyen los mismos, por ejemplo para 350°C el intervalo es de 170 a 400 m/z y para 450°C es de 50 a 800 m/z .

El pico más alto para las tres temperaturas fue el encontrado a 282 m/z indicando que este ion es el más abundante dentro de las muestras sometidas a la ionización.

La mayor cantidad de iones se encuentra en el intervalo de 200 a 400 m/z para las tres temperaturas, donde los iones 282, 268 y 254

aparecen como posibles iones característicos de la fragmentación de compuestos saturados obtenidos de crudo Maya, ya que aparecen en todos los espectros.

Los resultados obtenidos sobre composición por el programa de cómputo desarrollado por Nippon Oil Co., LTd se encuentran graficados en la figura 29 (ver anexo 4).

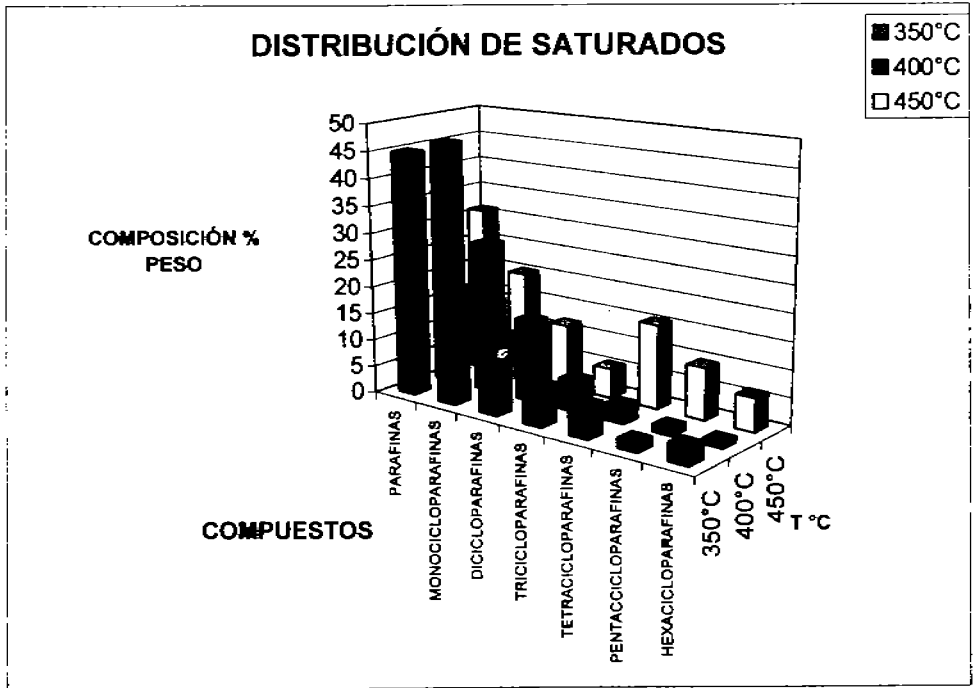


Figura 29. Gráfico de distribución de compuestos saturados

La gráfica de distribución de saturados nos presenta que la muestra contiene parafinas y cicloparafinas (mono, di, tri, tetra, penta, hexa), su composición varía a diferentes temperaturas de pirólisis lo cual indica que la mezcla cambia a cada temperatura.

Las tendencias se observan de manera sencilla entre la temperatura de 350–400°C, los compuestos más sencillos (las parafinas, mono y diciticloparafinas) tienen un incremento, mientras que los más complejos (las tetra, penta, hexacicloparafinas) tienen una disminución. Con respecto al intervalo de 400–450°C las parafinas, mono y diciticloparafinas (compuestos sencillos) tienen una disminución grande mientras que tetra, penta, hexacicloparafinas (compuestos complejos) se ven incrementadas de manera impresionante, un caso especial son las tricicloparafinas que disminuyeron muy poco durante las temperaturas de 400 y 450 °C en comparación con los otros compuestos.

Los resultados anteriores indican que entre más extrema la temperatura de pirólisis, la volatilización de compuestos ligeros es más sencilla, con lo que respecta al rompimiento de cadenas alifáticas de los compuestos aromáticos complejos, resinas y asfaltenos entre más alta la temperatura más largas pueden llegar a ser las cadenas.

En el anexo 3 se presentan los espectros de masas por el método de desorción de campo (FD) para la fracción de aromáticos a diferentes temperaturas de pirólisis.

La inspección visual de los espectros de masas revelan que los iones se extienden en el mismo rango m/z para las tres temperaturas de pirólisis (200–680 m/z).

El pico más alto varía para cada temperatura de pirólisis (302, 456, 288 m/z respectivamente para 350, 400, 450°C), al observar los

espectros de masas no podemos dejar de mencionar que los espectros son muy distintos entre ellos demostrando que la fracción de aromáticos cambia durante los procesos de pirólisis.

Para las muestras de aromáticos la cantidad de picos es muy grande haciendo imposible la identificación de iones característicos de la fragmentación, concluyendo que para trabajar con estas muestras hay que fraccionarlas mucho más.

Los resultados obtenidos sobre composición por el programa de cómputo desarrollado por Nippon Oil Co., Ltd se encuentran graficados en la figura 30.

Las gráficas de distribución de aromáticos nos dicen que la muestra contiene benceno y naftenbenceno (mono, di, tri, tetra, penta, hexa) donde las variaciones de composición no son tan amplias como en los compuestos saturados.

Al observar los gráficos y las tendencias de cada uno de los compuestos, existe la posibilidad de que los compuestos aromáticos complejos participen en la formación de resinas, ya que a temperatura de 400°C existe un aumento de compuestos complejos (penta y hexanaftenbenceno) y una disminución de compuestos sencillos (benceno y mononaftenbenceno), caso contrario a lo que sucede a 450°C ya que aquí los compuestos aromáticos complejos (hexanaftenbenceno) disminuyen, en contraste, en dicho intervalo las resinas aumentan, indicando que posiblemente el primer paso para la generación de resinas es la producción de compuestos aromáticos complejos, posiblemente

seguido de una serie de reacciones y que culminarán en la formación de compuestos pesados (resinas y asfaltenos) y coque.

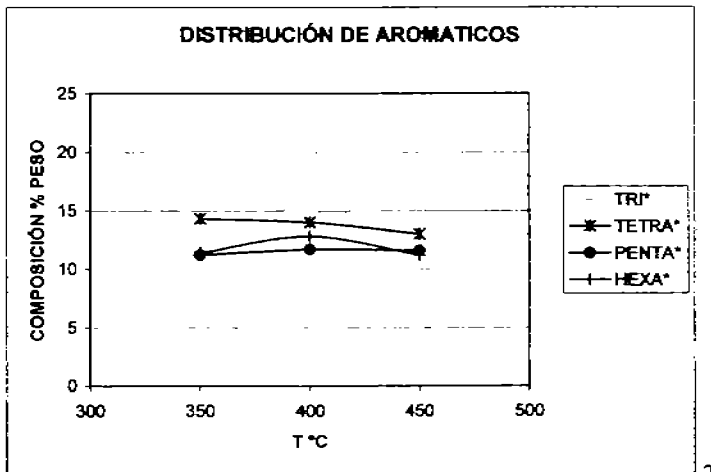
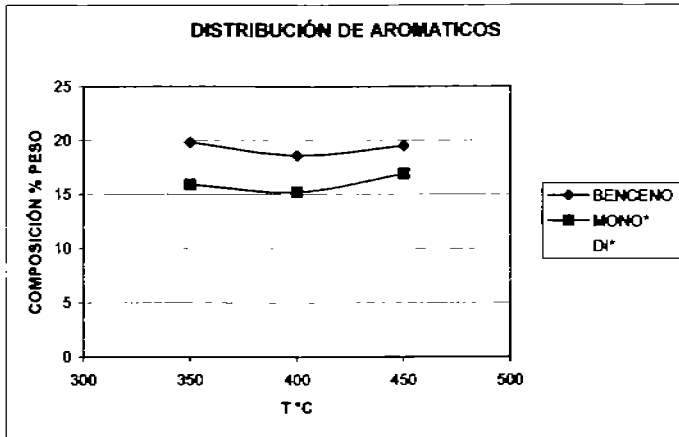


Figura 30. Gráficos 1 y 2 de distribución de compuestos aromáticos (*NAFTENBENCENO)

Sin embargo a pesar todos los esfuerzos realizados por los investigadores la forma de cómo se generan las fracciones pesadas no es clara, ya que por lo que se ha visto es muy complicado

separar y estudiar el petróleo debido a su complejidad y por el hecho de que no existen fronteras definidas entre las fases que constituyen las fracciones del mismo, sino que todos sus componentes se ordenan en una transición gradual que va desde los aceites más ligeros a los asfaltenos más pesados.

Resaltando el hecho de que conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de una fracción de petróleo, así como su polaridad y aromaticidad, también aumenta la complejidad de las moléculas, haciendo más difícil su estudio y separación [16] (ver figura 31).

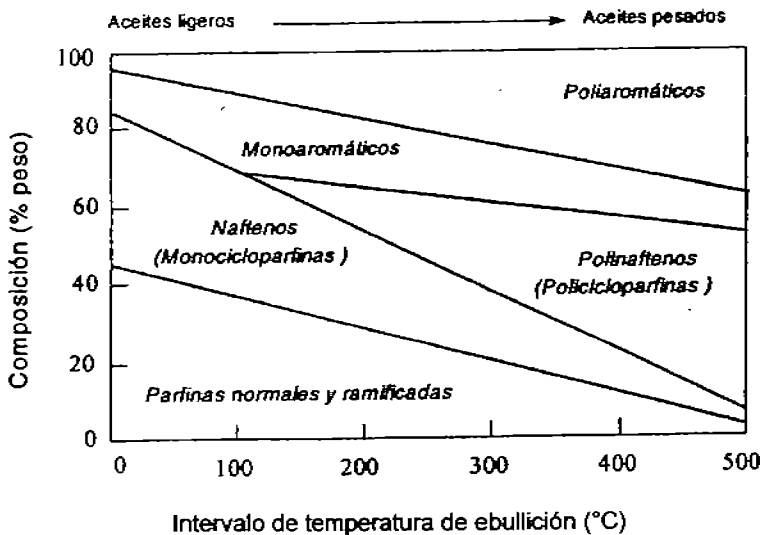


Figura 31. Variación de la composición según intervalo de ebullición [15].

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos sobre los cambios de composición del aceite desasfaltado del crudo Maya durante los procesos de pirólisis se concluye lo siguiente:

- La separación del petróleo en sus fracciones principales se llevó a cabo de manera exitosa utilizando el método propuesto donde se usaron las técnicas: precipitación, cromatografía en columna abierta y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para separar respectivamente asfaltenos, resinas, compuestos aromáticos y saturados.
- Se confirmó que el aceite desasfaltado de crudo Maya genera asfalteno y éste coque.
- Se confirmó que la temperatura es un factor que afecta la composición del aceite desasfaltado de acuerdo con las fracciones separadas.
- Para llegar a la formación de coque es necesario pasar por la etapa de asfalteno en muestras de este tipo, demostrando que el asfalteno sí es precursor del coque.
- El orden de formación de los productos de pirólisis sigue la misma secuencia que en los experimentos de oxidación con respecto a que las resinas son responsables de la formación del asfalteno.

Resinas → Asfaltenos

- La forma de cómo intervienen las fracciones del petróleo en la formación de asfaltenos y el coque no es del todo clara, pero entre las fracciones que componen al aceite desasfaltado, las resinas toman gran importancia porque son un paso de transición entre el aceite principalmente no polar de baja aromaticidad y el asfalteno altamente polar y muy aromático.
- La participación de compuestos aromáticos en la formación de resinas es muy probable sin embargo la forma cómo se dá este fenómeno no ha sido estudiada.
- La espectrometría de masas por el método de desorción de campo (FD) fue exitosamente aplicado a las fracciones de saturados y aromáticos, encontrando que para los compuestos saturados según su espectro, los iones que podrían caracterizar la fragmentación de esta fracción del petróleo serían 282, 268 y 254 m/z ya que aunque la muestra fue sometida a diferentes temperaturas de pirólisis estos iones aparecen en cada uno de los espectros, con respecto a la fracción de aromáticos, sus espectros son muy distintos entre sí, demostrando que los compuestos de esta fracción del petróleo sufren transformaciones durante el proceso de pirólisis y debido a la gran cantidad de señales presentes en los

espectros es imposible la identificación de iones característicos de la fragmentación.

- El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones parafínicas y aromáticas desarrollado por Nippon Oil Co., LTd dió como resultado que para compuestos saturados la muestra contiene parafinas y cicloparafinas (mono, di, tri, tetra, penta, hexa) mientras que para compuestos aromáticos contiene benceno y naftabenceno(mono, di, tri, tetra, penta, hexa) todos estos compuestos en diferentes proporciones para cada temperatura demostrando que la temperatura altera la composición de la muestra.

1. - ANDERSEN S. I. et al.,(2001), "Petroleum resins: separation, character and role in petroleum" *Petroleum science and technology*, 19(1 and 2), 1-34
2. - BUENROSTRO G. E. (2002), *Caracterización y modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos*, UNAM, México D.F.
- 3.- CHAFFIN M. J. et al., (1996), "The use of HPLC to dereminate the saturate content of heavy petroleum products" , *J. Lid. Chrom and Rel. Technol.*, 19(10), 1669-1682.
- 4.- CHANG S. H et al., (1991), " On-Line Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry for Heavy Hydrocarbon Characterization " *Energy and Fuels*, 5, 395-398.
- 5.- DOUDA J. et al., (2003), "Pyrolysis applied to study of a Maya asphaltene", *J Anal Appl. Pyrolysis*,1658, 1-12
- 6.- DURST, H.D et al. (1985), *Química Orgánica Experimental*, Reverté, México D. F., 592
- 7.- GARCIA, S. et all., "Efecto de la fracción de asfaltenos en la formación y crecimiento de la mesofase" http://liq.cooord.usb.ve/pdf/miniproyecto/arb-jul2001/garcia_rodriguez/pdf
- 8.- MARTINEZ A. C., (2003), *Precipitación y caracterización de asfaltenos en un sistema a presión a partir del petróleo crudo Maya*, UAM, México D.F.
- 9.- MOSCHOPEDIS, S.E. et al., (1976), *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, 45,78
- 10.- NALI M. et al., (1993), "Pyrolysis/Gas Chromatography/ Mass Spectrometry in the Analysis of Asphaltenes" *Rapit Comm. Mass Spectro...*, 7, 684-687
- 11- PASADANSKI N. et al., (2000), "A novel approach for the quantitation of the hydrocarbon groups in heavy petroleum fractions by HPLC- Ri Analysis", *Energy and Fuels*, 3 – 6

- 12- SAROWHA S.L.S., et al. (1996), "HPLC quantitation of hydrocarbon class types in cracked products ", Fuel, 75(15),1743-1747
- 13-SHEU, E.Y. et al., (1995), "Asphaltenes (Fundamentals and applications) ", Plenum Press, ISBN 0-306-45191-3, New York, Chapters 1 y 2
- 14- SKOOG, D. A et al (1994), Análisis Instrumental, McGraw-Hill, España, 935
- 15 SOTO, J. L, Química Orgánica Vol. II Hidrocarburos y sus derivados halogenados, Síntesis, España
- 16- SPEIGHT J.G.(1999). The Chemistry and Technology of Petroleum, 3^{ra} Ed, Marcel Dekker, New York US Chapters 8, 9, 10 y 11.
- 17-TREJO Z. F. (2002), Precipitación, fraccionamiento y caracterización de asfaltenos de diferentes crudos. IPN, Mexico D.F.
- 18- VALIENTE B. A. (1990), Diccionario de Ingeniería Química, Addison Wesley Longman, UNAM, Mexico D.F.
- 19- VELASQUEZ M.(1961), Asfalto, Dossat S.A. Madrid España, 12-24
- 20-VIDA, O. A. (1996), Introducción a la Química Industrial, 2^{da} Ed, Reverté, España, 293 – 337
- 21- WILHELMS. A., et al., (1993), " Characterization of asphaltenes by pyrolysis – field ionization mass spectrometry – some observations", Org. Geochem, 20(7), 1049-1062.
- 22- YASAR M., et al.,(2001) . Energy Fuels, 15, 504-509
- 23.-ASTM Standards:
D 2007 - 98 Standar Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method

D 2549 – 91 Standar Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High – Boiling by Elution Chromatography

D 4124 – 91 Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions

Anexo 1

a) Cálculos del porcentaje de masa de la fracción separada aplicado a la metodología para la separación de productos de pirólisis:

$$\%F = (A/B) \times 100$$

Donde:

%F = es el porcentaje de masas de la fracción separada (coque (C), asfalteno (AF) y aceite desasfaltado(AD))

A = masa de la fracción

B = masa de la muestra

$$\%G = 100 - (C+AF+AD)$$

Donde:

%G= es el porcentaje de gas generado durante la pirólisis

b) Cálculos del porcentaje de masa de la fracción separada aplicado a la metodología para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis:

$$\%FAD = A (\%AD/B)$$

Donde:

%FAD = es el porcentaje de masas de la fracción separada (resinas (R), aromáticos (AR) y saturados (S)).

A = masa de la fracción

B = masa de la muestra

Anexo 2

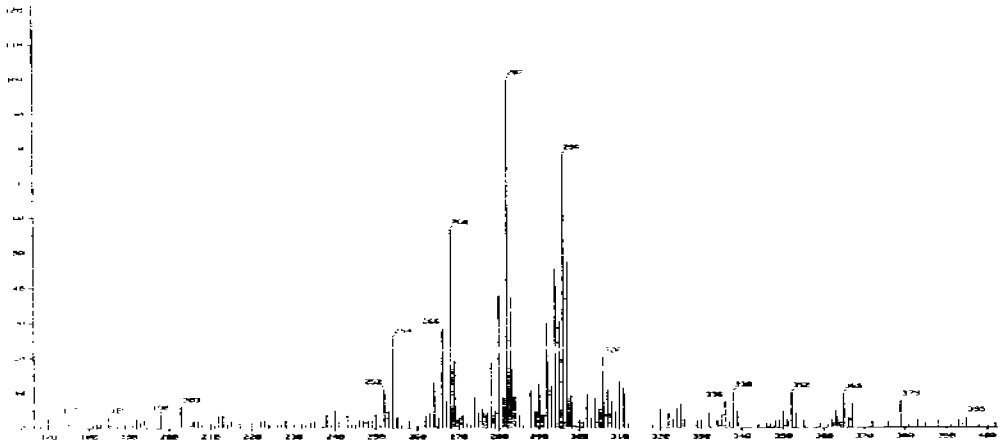


Figura 29. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados obtenida de aceite desafaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

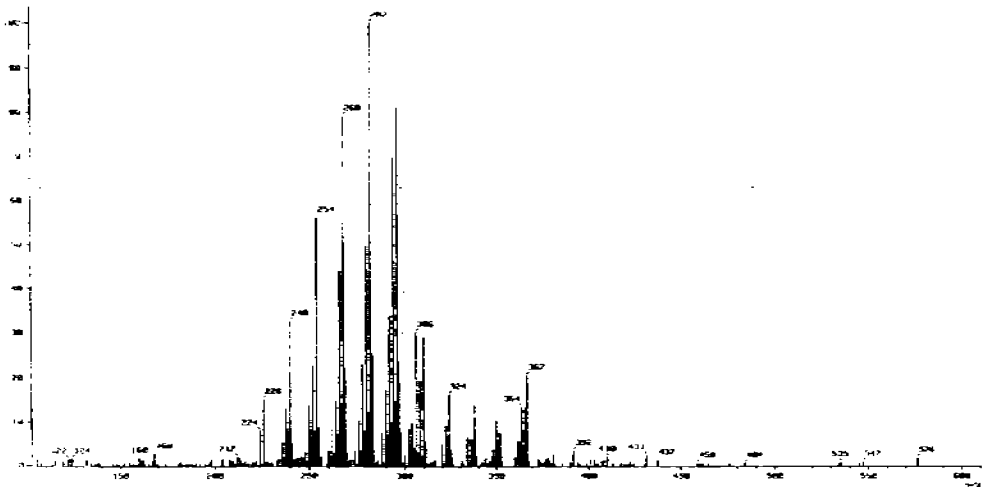


Figura 30 Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados separa de aceite desafaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 400°C por 30 min

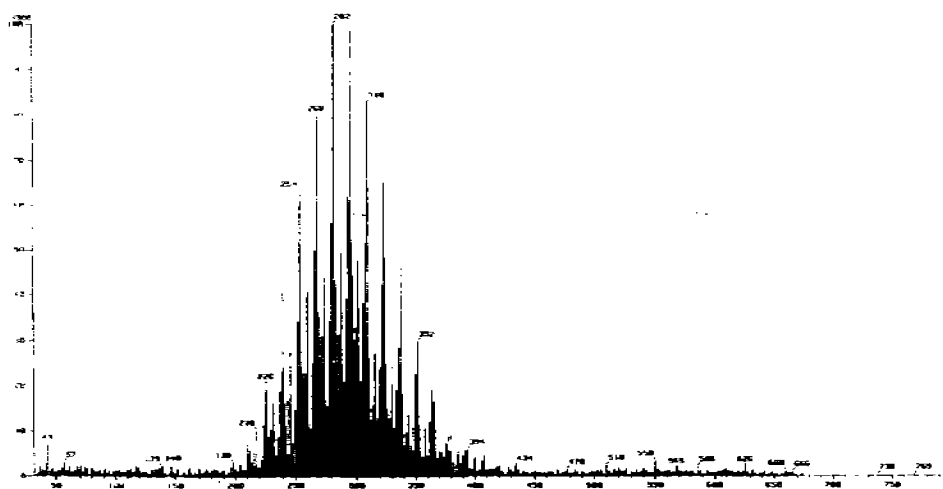


Figura 31. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados obtenida de aceite desasfaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 450°C por 30 min

Anexo 3

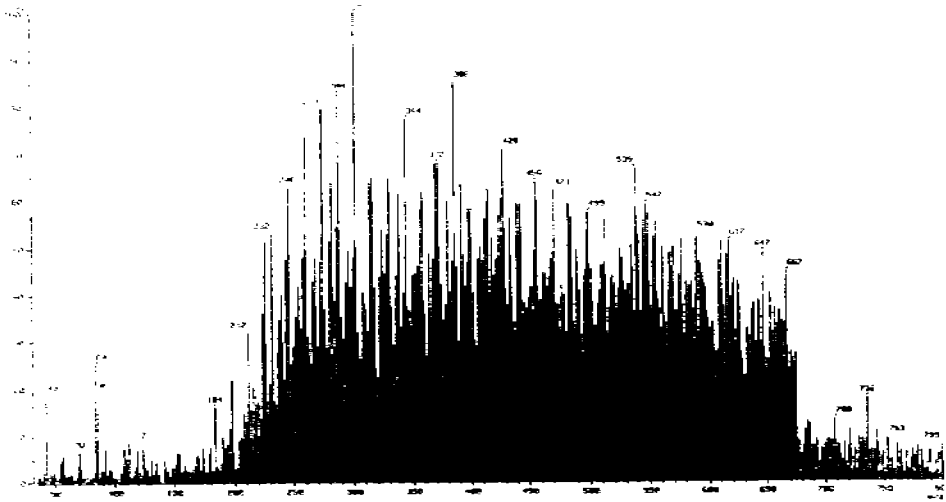


Figura 33. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos obtenida de aceite desulfurado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

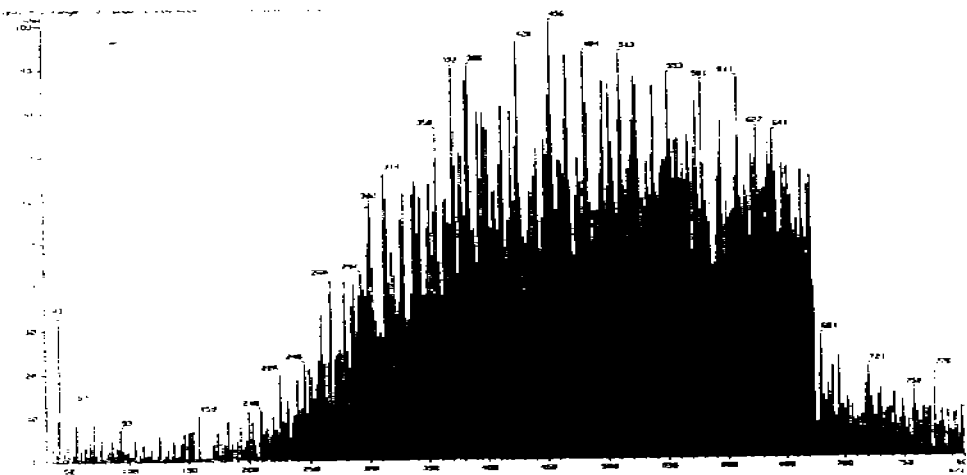


Figura 34. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos separada de aceite desulfurado de crudo Mara expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

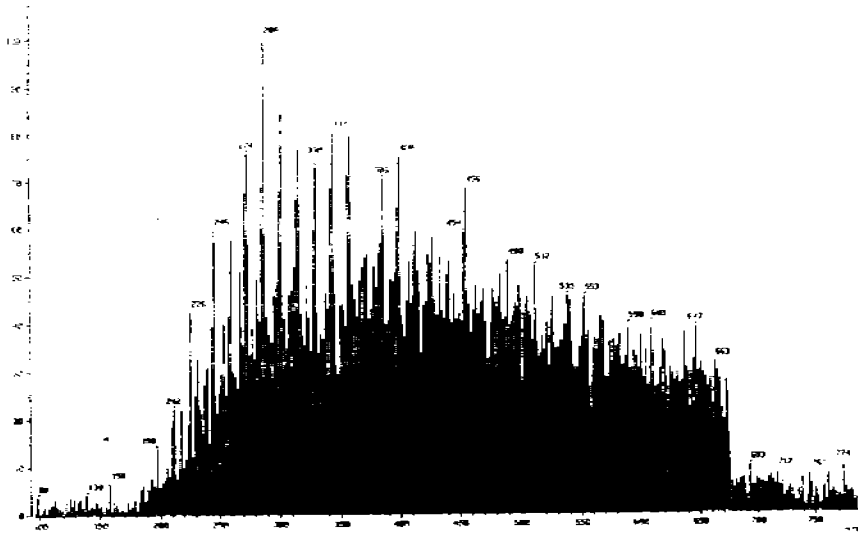


Figura 35. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos obtenida de aceite desfaltado crudo Maya expuesto a pirólisis de 450°C por 30 min

Anexo 4

Distribución de saturados productos de pirólisis de aceite desasfaltado a diferentes temperaturas

Clase de compuestos	I	II	III	IV	V	VI	VII	Total
% en peso de saturados 350 °C	44.9	21.6	15.0	7.3	6.0	1.9	3.4	100
% en peso de saturados 400 °C	45.4	27.8	15.0	5.8	3.2	1.5	1.2	100
% en peso de saturados 450 °C	31.1	20.2	11.9	5.5	15.5	9.6	6.2	100

Clases y fórmulas empíricas, I: $C_nH(2n+2)$, parafinas; II: $C_nH(2n)$, monocicloparafinas; III: $C_nH(2n-2)$, diciclo-parafinas; IV: $C_nH(2n-4)$, triciclo-parafinas; V: $C_nH(2n-6)$, tetraciclo-parafinas; VI: $C_nH(2n-8)$, pentaciclo-parafinas, VII: $C_nH(2n-10)$, hexaciclo-parafinas.

Distribución de aromáticos productos de pirólisis de aceite desasfaltado a diferentes temperaturas

Clase de compuestos	I	II	III	IV	V	VI	VII	Total
% en peso de aromáticos 350 °C	19.8	15.9	11.8	15.7	14.3	11.2	11.4	100
% en peso de aromáticos 400 °C	18.6	15.2	12.8	14.9	14.0	11.7	12.8	100
% en peso de aromáticos 450 °C	19.5	16.9	13.0	14.6	13.0	11.6	11.2	100

Clases y fórmulas empíricas, I: $C_nH(2n-6)$, benceno; II: $C_nH(2n-8)$, mononaftenbenceno; III: $C_nH(2n-10)$, dinaftenbenceno; IV: $C_nH(2n-12)$, trinaftenbenceno; V: $C_nH(2n-14)$, tetraaftenbenceno; VI: $C_nH(2n-16)$, pentaftenbenceno, VII: $C_nH(2n-18)$, hexaaftenbenceno

INDICE

INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	6
GENERALIDADES	
1.1 Petróleo crudo	8
a) Compuestos Saturados	11
b) Compuestos Aromáticos	13
c) Resinas	15
d) Asfalteno	16
e) Pirólisis o Termólisis	19
f) Métodos de separación de las fracciones del petróleo crudo	20
1.2 Separaciones Cromatográficas	24
a) Cromatografía de Columna	24
b) Cromatografía de Alta Resolución	25
1.3 Espectrometría de masas	26
EXPERIMENTACION	
2.1 Materias primas	
2.2 Equipo Experimental	
a) Equipo para llevar a efecto la pirólisis	31
b) Equipo para la separación de los productos de la pirólisis	32
c) Equipo para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis	
c.1) Equipo para la obtención de resinas en la muestra sometida a pirólisis	33
c.2) Equipo para la obtención de las fracciones de compuestos saturados y aromáticos de la muestra sometida a pirólisis	34
d) Equipo adicional	34

2.3 Condiciones de operación	35
2.4 Desarrollo de la experimentación	
a) Obtención de aceite desasfaltado del crudo Maya	36
b) Proceso experimental	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Materias primas	
a) Aceite crudo Maya	45
b) Disolventes	46
3.2 Composición de la muestra sometida a pirólisis	47
3.3 Composición del aceite desasfaltado producto de pirólisis	52
3.4 Análisis de compuestos saturados y aromáticos por espectrometría de masas	63
CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFIA	74
ANEXOS	78

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más graves a los que se enfrenta la industria del petróleo desde sus inicios es la generación de fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) durante los procesos de extracción y refinación. Principalmente el problema radica en el hecho que estas fracciones se depositan en los equipos e instalaciones provocando taponamiento de tuberías, además de ser consideradas precursoras del coque, que al estar presente dentro de un crudo, desactiva los catalizadores provocando que baje el rendimiento del proceso de refinación.

Debido a que este fenómeno se da en cualquier tipo de petróleo pero con mayor frecuencia en crudos pesados (con alto contenido de asfaltenos) y que en la actualidad la industria ha tenido que recurrir cada vez más a la explotación y aprovechamiento de este tipo de crudo, es necesario conocer los mecanismos que llevan a la formación de estas fracciones en petróleos de naturaleza pesada, así como las condiciones de presión y temperatura en las que se generan.

Los asfaltenos son la fracción más compleja y pesada en un aceite crudo, son compuestos poliaromáticos de alto peso molecular, son solubles en benceno, tolueno, cloroformo etc., Se precipitan a partir del aceite crudo mediante la adición de un hidrocarburo parafínico como el *n*-pentano o el *n*-hexano. Los estudios a los que han sido sometidos comprenden desde su separación, fraccionamiento y caracterización, hasta los cambios que sufren debido al aumento de

la temperatura y la presión. Todo con el fin de poder diseñar mecanismos que eviten su generación y precipitación dentro de las tuberías.

A continuación se presentan algunos estudios realizados con esta fracción del petróleo [17]:

- Cuantificación de metales removidos de los asfaltenos y estudiar los efectos catalíticos sobre éstos (Adame, et all., 1990).
- Estudiar algunas propiedades de los asfaltenos precipitados como función del agente precipitante y la temperatura (Fhur, et all. 1991)
- Investigar los efectos de la temperatura en la precipitación de asfaltenos (Andersen, 1995)
- Analizar el peso molecular de asfaltenos y su composición (Peramanu, 1999)
- Estudiar la depositación de asfaltenos y la composición de los aceites crudos (León, et all., 2000)
- Determinar la estructura química de los asfaltenos (Buenrostro. et all., 2001)

Sin embargo, pese a la variedad de estudios que como puede observarse se le han realizado, aún el asfalteno sigue siendo un campo de estudio fértil, debido a que todo lo relacionado con él parece inconcluso. De acuerdo con algunos estudios, el aceite desasfaltado que está exento de asfalteno la fracción más pesada del petróleo lo genera junto con coque al encontrarse expuesto a temperaturas relativamente elevadas [5,22].

Demostrando de esta manera que la temperatura es un factor a controlar para evitar la generación de los mismos, por lo tanto en este trabajo se optó por estudiar el efecto de la temperatura sobre la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya (petróleo de naturaleza pesada), así como la generación de asfaleno y coque al aplicar diferentes temperaturas utilizando la pirólisis.

La tesis se encuentra enmarcada en 4 títulos, denominados Generalidades, Experimentación, Resultados y Discusión, y Conclusiones.

En generalidades se muestra la información más relevante sobre el petróleo, sus fracciones, así como la información más general sobre los métodos y técnicas utilizados en el estudio. La experimentación, abarca el procedimiento experimental que comprende: la pirólisis, la separación, fraccionamiento y análisis de fracciones ligeras por espectrometría de masas.

Los resultados y discusión, muestran por medio de gráficas y tablas resultados obtenidos de la experimentación y la interpretación de los mismos. Finalmente en las conclusiones se presentan el cumplimiento de los objetivos.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Someter el aceite desasfaltado de crudo Maya al proceso de pirólisis a diferentes temperaturas (350, 400 y 450°C) estudiando el efecto en su composición, así como la generación de asfalteno y coque.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Separar y fraccionar los productos obtenidos de la pirólisis en sus cuatro fracciones principales: asfaltenos, resinas compuestos aromáticos y saturados
- Establecer si la pirólisis de aceite desasfaltado de crudo Maya genera asfalteno.
- Demostrar que la temperatura afecta la composición de la muestra sometida a pirólisis y que el asfalteno es precursor del coque al aplicar dicha condición.
- Establecer si la pirólisis sigue la misma secuencia de formación del asfalteno que los experimentos de oxidación que indican que el precursor del asfalteno son las resinas e identificar si participan otras fracciones en dicho proceso.
- Analizar las fracciones de compuestos aromáticos y saturados por espectrometría de masas de acuerdo con el método de desorción de campo (FD) y utilizar el programa de la computadora para identificar los tipos de compuestos presentes en las muestras.

GENERALIDADES

1.1 El petróleo crudo

El petróleo crudo o aceite crudo es una mezcla muy compleja de hidrocarburos y su composición varía de acuerdo a su origen, profundidad y localización, debido a esto existen diferentes tipos de petróleo. Esta composición va desde moléculas muy sencillas, como los gases y moléculas de bajo peso molecular, hasta moléculas muy complejas de alto peso molecular como las resinas y los asfaltenos[2], también puede contener heteroátomos (S, N y O) y trazas de metales como vanadio y níquel. En la figura 1 se puede observar lo complicado y difícil que puede llegar a ser esta mezcla de compuestos llamada petróleo. Desde el punto de vista de procesos, de la complejidad y el enorme número de compuestos presentes en el petróleo, los investigadores lo consideran como un conjunto de fracciones, siendo las ligeras las más valiosas.

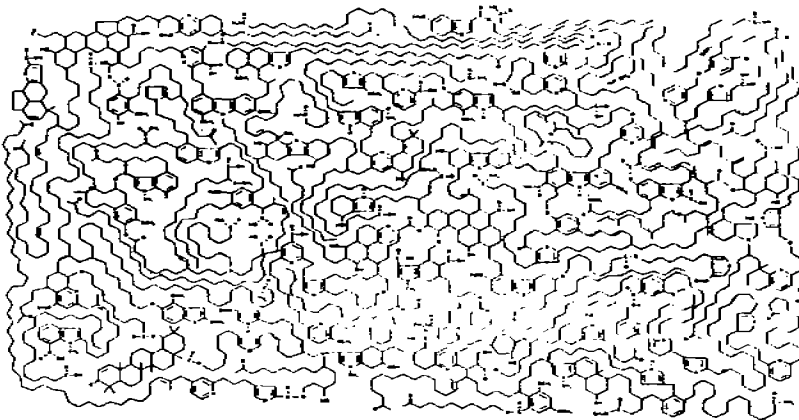


Figura 1. Modelo estructural que representa el material orgánico en el petróleo

De manera general el petróleo se considera que está compuesto de 4 fracciones principales (aunque a nivel industrial se fracciona

mucho más): compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos, donde las fracciones más valiosas son los compuestos saturados y los aromáticos, ya que de ellas obtienen principalmente combustibles como la gasolina y materias primas como el tolueno utilizados en la fabricación de productos químicos respectivamente. Speight considera que estas cuatro fracciones interactúan entre sí para formar un sistema coloidal, en el cual, los asfaltenos se encuentran en forma de micelas rodeados por resinas, las cuales, al ser adsorbidas en la superficie de los asfaltenos (polares y muy aromáticos) actúan como agentes peptidizantes ayudando de esta manera a mantenerlos en suspensión dentro del aceite, (mezcla de compuestos saturados y aromáticos) principalmente no polar y de baja aromaticidad [16] (figura 2).

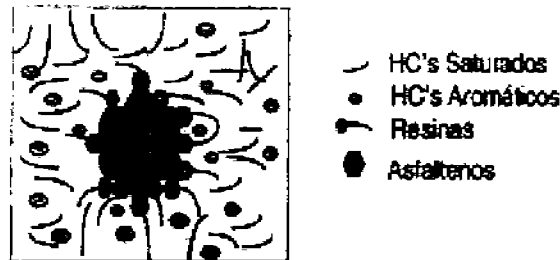


Figura 2. Representación coloidal del petróleo

Existen diferentes tipos de crudos dependiendo su composición y se pueden clasificar en dos principales: pesados y ligeros. Los crudos pesados se diferencian de los crudos ligeros por tres parámetros: son más ricos en metales (vanadio y níquel), tienen altas concentraciones de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno y azufre) y mayor contenido de compuestos asfálticos. A nivel industrial el

trabajar con petróleos que contienen alto contenido de asfaltenos (petróleos pesados) es muy costoso y complicado, ya que la presencia de asfaltenos dentro de un crudo aumenta su viscosidad haciendo difícil su transportación y procesamiento. Adicionalmente los asfaltenos tienden a precipitarse y tapar las tuberías, también son considerados precursores del coque, un material que desactiva los catalizadores utilizados durante la refinación del petróleo.

El proceso de refinación de petróleo tiene como objetivo principal separar el crudo en fracciones diferentes, mediante destilación fraccionada o fraccionamiento del crudo, también convertir las fracciones que tienen una menor demanda en el mercado en otras de mayor demanda. Esto se realiza gracias a la técnica de ruptura térmica o catalítica (*craqueo*). El craqueo térmico consiste en la ruptura de las cadenas carbonadas y acción de calor a una temperatura de entre 400 – 650°C. De esta ruptura se obtienen parafinas cortas, olefinas, naftalenos y compuestos aromáticos. Con el objeto de incrementar el rendimiento de estos productos se utiliza en la industria el craqueo catalítico, el cual implica mejoras en el craqueo térmico mediante el empleo de catalizadores.

Sin embargo durante estos procesos existe la generación de fracciones pesadas posiblemente debido el manejo de temperaturas altas, lo cual repercute directamente en los costos de producción ya que por un lado estas generan coque disminuyendo la actividad de los catalizadores utilizados en la refinación y por otro lado, el asfalteno al precipitarse tapa las tuberías por las que es transportado el petróleo, de aquí la importancia que se estudie efecto de la temperatura sobre la composición del petróleo y conocer que

fracción dentro de éste, es la responsable de la generación del asfalteno.

a) Compuestos Saturados

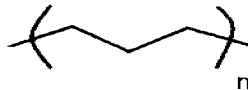
Los compuestos saturados forman parte importante de la mezcla de hidrocarburos contenidos dentro del petróleo y son considerados de alto valor económico por su gran demanda industrial.

Se denomina compuestos saturados a aquellos compuestos orgánicos que en su estructura contienen enlaces sencillos C-C y C-H, de los cuales se desprenden dos tipos: los alcanos (parafinas) y cicloalcanos (naftenos).

1.- Alcanos (parafinas)

Fórmula molecular: C_nH_{2n+2}

Estructura:



Su estructura es de cadena abierta o lineal, en este tipo de compuestos el número de átomos de carbono puede variar desde uno (CH_4) hasta valores teóricamente tan grandes como se quiera, resaltando el hecho de que el estado de agregación dependerá del número de átomos de carbono que contenga en su estructura:

De 1 a 4 átomos de carbono son gases.

De 5 a 16 átomos de carbono son líquidos.

De 17 átomos de carbono en adelante son sólidos.

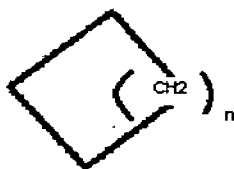
La densidad, el punto de ebullición y el punto de fusión se incrementan paulatinamente al aumentar la cantidad de átomos de carbono que contenga en su estructura. Son estables, su densidad es menor a la del agua, son poco solubles en agua y muy solubles en disolventes no polares.

Obtención: La principal fuente de alcanos es el petróleo y el gas natural

2.- Cicloalcanos (naftenos)

Fórmula molecular: $C_nH_{(2n)}$:

Estructura:



Los cicloalcanos contienen dos hidrógenos menos que el alcano con igual número de átomos de carbono. Al igual que los alcanos, el estado de agregación dependerá del número de átomos de carbono que contenga en su estructura:

De 3 y 4 átomos de carbono son gases

De 5 a 10 átomos de carbono son líquidos

De 11 átomos de carbono en adelante son sólidos

La densidad, el punto de ebullición y el punto de fusión son algo mayores al alcano con igual número de átomos de carbono.

b) Compuestos Aromáticos

Los compuestos aromáticos que se encuentran con mayor frecuencia dentro del petróleo son el benceno y sus derivados (aunque no son los únicos), entre lo que podemos mencionar están los bencenos sustituidos y gran una cantidad sistemas complejos formados por anillos bencénicos condensados con o sin sustituciones alifáticas (alcanos y cicloalcanos), denominados compuestos aromáticos polinucleares. Cabe destacar que los compuestos más sencillos se encuentran principalmente en las fracciones mas ligeras del aceite crudo y que los compuestos mas complejos en las fracciones más pesadas.

Benceno

Fórmula molecular: C_6H_6

Estructura:



Es un hidrocarburo cíclico compuesto de seis átomos de carbono y con tres dobles enlaces conjugados. La estructura es simétrica, plana y muy estable debido a la conjugación de sus dobles enlaces.

Propiedades físicas: El benceno es incoloro, tiene un olor característico, es insoluble en agua y más denso que ésta, sus homólogos más cercanos también son líquidos, algunos con grupos funcionales muy polares (fenol) son moderadamente solubles en agua, sus homólogos superiores son sólidos, los derivados del

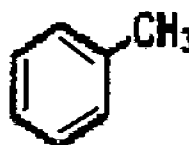
benceno, tiene puntos de fusión más elevados que los alcanos. Se denominan derivados del benceno a todos aquellos compuestos que tengan características similares al benceno (estructura y comportamiento químico).

Todos los derivados del benceno se construyen sobre la estructura del benceno, de dos maneras:

- Por la sustitución de los átomos de hidrógeno del anillo bencénico, por otros grupos, formándose así bencenos sustituidos.

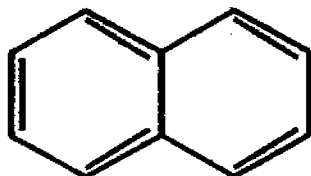


FENOL

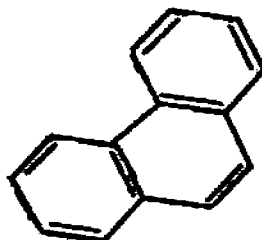


TOLUENO

- O mediante la unión de uno o más anillos a una o más posiciones del anillo aromático progenitor, formándose los derivados aromáticos polinucleares.



NAFTALENO



FENANTRENO

c) Resinas

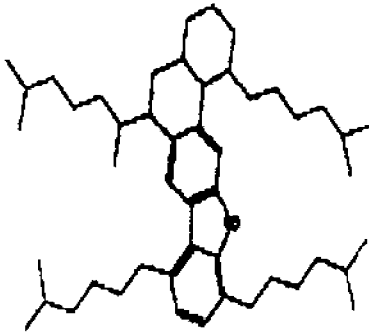
Las resinas (o polar aromáticos) son cuerpos de alto peso molecular, semisólidos, traslúcidos, muy adherentes, viscosos, su composición varía de acuerdo con el precipitante empleado. Desde el punto de vista cromatográfico las resinas son la fracción soluble en *n*-heptano que no es desorbida de sílice o arcillas con *n*-heptano [2].

Son considerados dentro del petróleo como la fracción que contiene compuestos aromáticos y grupos polares en su estructura.

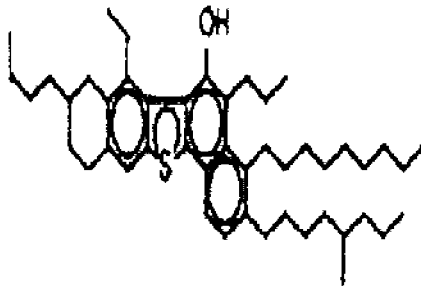
A través de varios estudios se ha llegado al razonamiento de que posiblemente son un paso intermedio en la transformación de los aceites no polares a los asfaltenos altamente polares [1].

d) Asfalteno

Son compuestos tan complejos como el petróleo mismo, Speight y Long [2] proponen una definición de los asfaltenos a través de modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones (Figura 4), en donde a la fracción insoluble en *n*-heptano (o *n*-pentano) pero soluble en tolueno o benceno, se le conoce como asfalteno.



Suzuki et al., (1982)



Murgich et al.,(1996)

Figura 3. Modelos de la estructura molecular de las resinas [2].

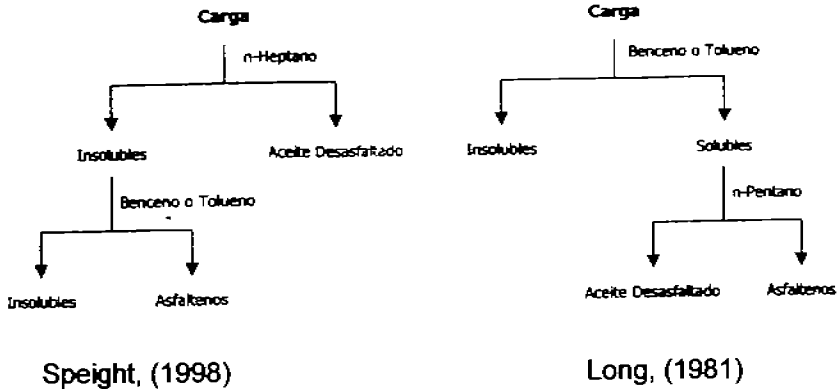


Figura 4. Fraccionamiento simplificado del petróleo [17]

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color se encuentra desde negro hasta el café oscuro, se obtiene a través del tratamiento del petróleo, residuo del petróleo o materiales bituminosos, empleando disolventes parafínicos de bajo peso molecular como el *n*-pentano y *n*-heptano; son solubles en tolueno y otros disolventes aromáticos, así como también disulfuro de carbono y cloroformo (u otros disolventes de hidrocarburos clorados) y no tienen un punto de fusión definido [17].

Dentro de las fracciones del petróleo es considerada como la que contiene los compuestos de mayor peso molecular.

Existen diferentes propuestas estructurales para el asfalteno entre las cuales están las siguientes [1].

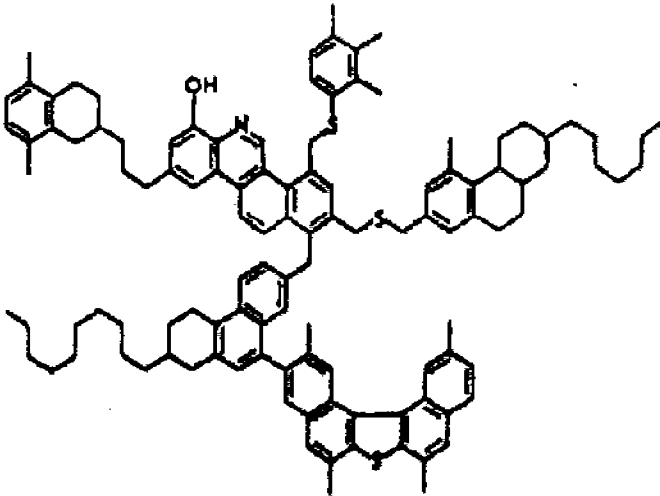


Figura 5. Asfalteno de bajo peso molecular y alta polaridad (Speight, 1994)

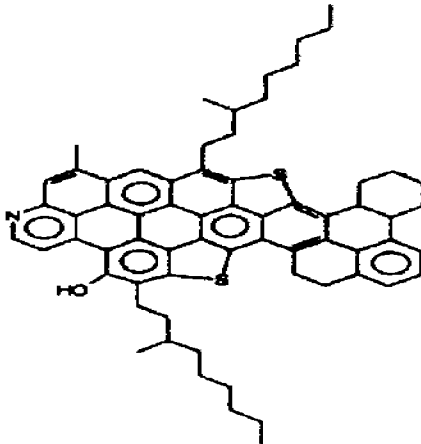


Figura 6. Asfalteno (Zajac, 1994)

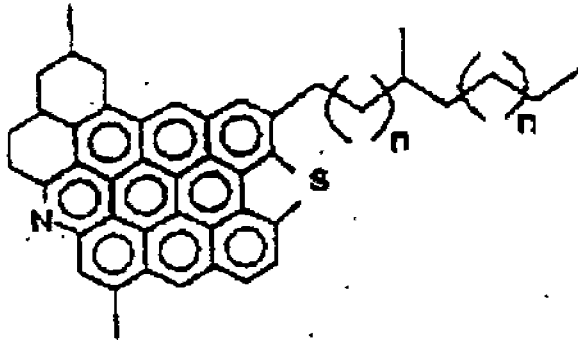


Figura 7. Asfalteno de Crudo Maya
(García-Martínez et al., 2002)

e) Pirólisis o Termólisis

La definición de pirólisis es la degradación térmica de una sustancia a altas temperaturas en ausencia de oxígeno o con una limitada cantidad de éste, en donde como productos se obtiene gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas coque [20], el objeto de utilizar la pirólisis en este estudio es someter el aceite desasfaltado a temperaturas relativamente elevadas y observar los cambios de composición de la muestra, así como la generación de asfalteno y coque debido al aumento de la temperatura.

La pirólisis como modelo es una representación de lo que se conoce como craqueo térmico utilizado en la industria petrolera, que tiene por objeto fraccionar las grandes moléculas de los hidrocarburos de peso molecular elevado en otras de menor peso molecular.

f) Métodos de separación de las fracciones del petróleo crudo

Al paso del tiempo la industria petrolera ha evolucionado y con ella se han desarrollado muchos métodos estándar para fraccionar el petróleo en el laboratorio, el objeto es obtener fracciones cada vez más puras y con esto generar mejores resultados en las investigaciones a las que son sometidas dichas fracciones.

Entre los métodos más usados están el ASTM D-893, ASTM D-3279, ASTM D-2006, ASTM D-2007, ASTM D-4124, IP 143, etc. Donde el recurso más empleado para separar el asfalteno es la precipitación de éste en presencia de un disolvente no polar como el *n*-pentano o el *n*-heptano [1, 3, 5, 8, 16, 23].

En general los métodos ASTM utilizan como disolvente *n*-heptano para remover el asfalteno.

Para fraccionar el aceite desasfaltado por lo regular se utiliza la adsorción cromatográfica [16], en la cual se emplea un sólido como alúmina, arcilla o sílice donde la fracción de resinas queda atrapada, haciendo posible separar los aceites (mezcla de compuestos aromáticos y saturados) al ser arrastrados por un disolvente a través de la columna, que después son separados en saturados y aromáticos en otra columna igual pero con disolvente diferente.

Lo anterior es ilustrado de manera esquemática de la figura 9 a la 12 donde se presentan algunos métodos utilizados para separar el petróleo en sus fracciones [1].

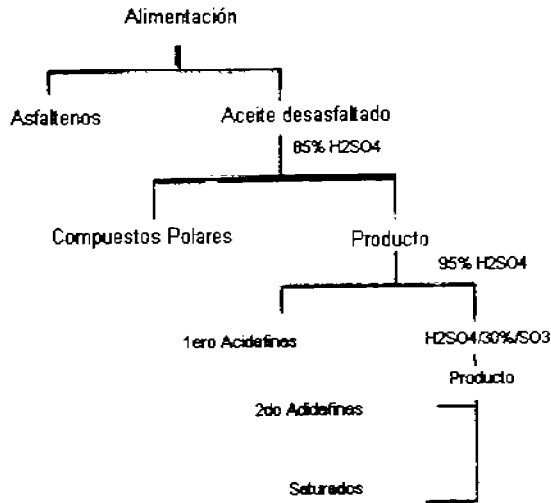


Figura 8. Método ASTM-2006 para fraccionar el petróleo

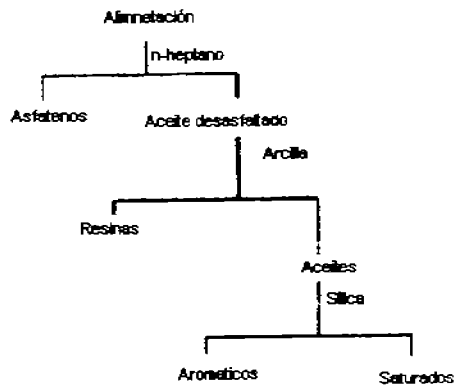


Figura 9. Método ASTM-2007 para fraccionar el petróleo

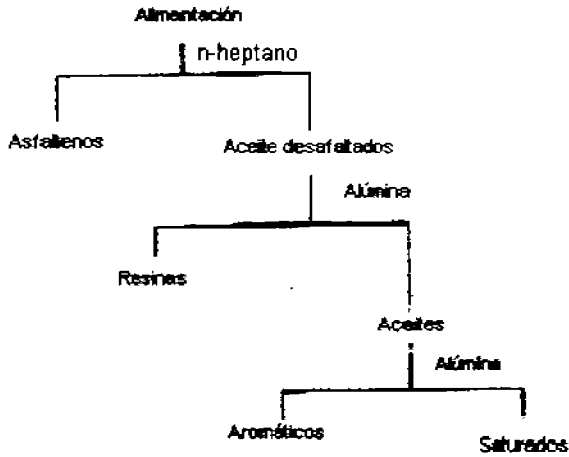


Figura 10. Método ASTM-D4124 para fraccionar el petróleo

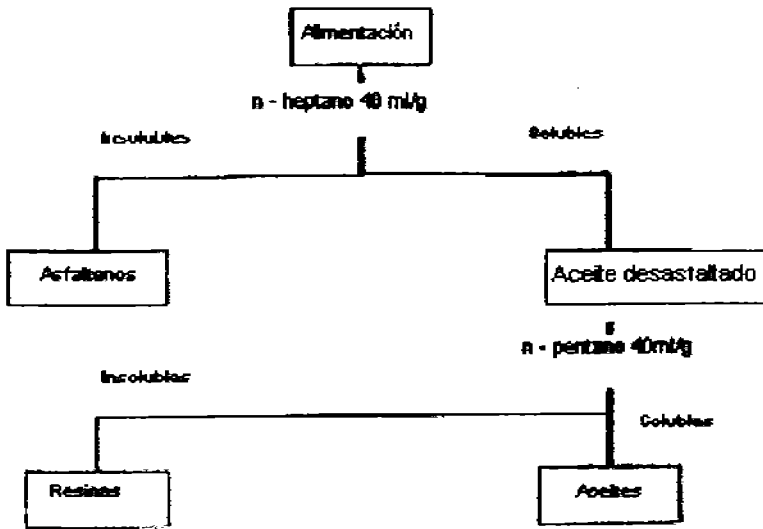


Figura 11. Método IP 143 modificado para fraccionar el petróleo

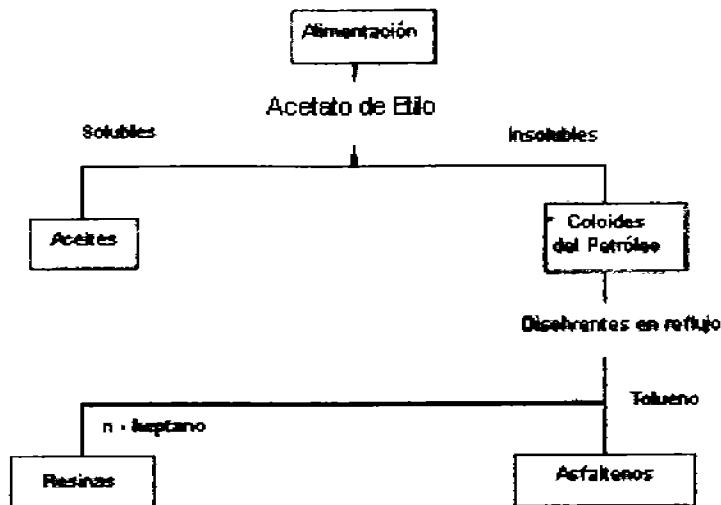


Figura 12. Método alemán para fraccionar el petróleo

Debido a que no hay una metodología universal para el fraccionamiento de petróleo y debido a que cada autor podría sugerir un método propio utilizando las metodologías anteriores u otras reportadas en la literatura, en este estudio se utiliza como base para la separación del petróleo el método ASTM D4124 [1, 4, 17, 23] en el cual la precipitación del asfalteno se realiza con *n*-heptano, así como el fraccionamiento del aceite desasfaltado se lleva a cabo por columna abierta y donde se modificó la cantidad de *n*-heptano utilizada para la precipitación de asfaltenos de 100 a 40 ml, ya que se generan muy pocos asfaltenos durante el proceso, además solo se utiliza la columna abierta para separar las resinas producto de pirólisis del aceite desasfaltado, donde la fase estacionaria fue sílice en vez de alúmina y donde la mezcla de saturados y aromáticos fue arrastrada con tolueno a través de la columna, que después fue separada por un método HPLC [5].

1.2 Separaciones cromatográficas

La cromatografía es una técnica que permite separar, aislar o identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos que pueden ser desde simples iones inorgánicos hasta complejas macromoléculas. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria.

a) Cromatografía de columna

En la cromatografía de columna las moléculas de una mezcla son separadas con base en la afinidad de las moléculas por la fase estacionaria o por la fase móvil. Si una molécula A tiene más afinidad por la fase estacionaria que la B, B bajará más rápido que A [6].

La fase estacionaria es un adsorbente que se halla en el interior de una columna de vidrio, metal o plástico y puede ser utilizado para la separación de una gran variedad de materiales, los adsorbentes más comunes son la sílice y la alúmina aunque en otras ocasiones se han usado materiales como carbón vegetal, arcilla, tierra de diatomeas, celulosa, almidón e incluso azúcar.

El tamaño de la columna depende de la cantidad total de adsorbente requerido para efectuar una separación en particular, así también la cantidad de adsorbente requerido dependerá de la

cantidad de muestra a separar. Convencionalmente se utiliza por cada gramo de muestra 20 g de adsorbente [6]

b) Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Desde hace 10 años la importancia de la cromatografía de líquidos de alta resolución se ha incrementado considerablemente en muchas de las áreas del análisis tanto a nivel industrial como a nivel investigación. Las técnicas de HPLC son aplicadas al control de calidad de alimentos, fármacos, aditivos y contaminantes.

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica de separación que utiliza una fase móvil líquida [6, 15], es ideal para la separación de macromoléculas, ya que no depende de la volatilidad o estabilidad térmica de componentes solo de su solubilidad en la fase móvil, hay que tomar en cuenta que los compuestos se adsorben en menor o mayor medida en la fase estacionaria que se encuentra dentro de una columna y que gracias a las altas presiones con las que se mueve la fase móvil, se puede obtener una rápida separación de los componentes de una mezcla.

En la industria del petróleo el uso de la cromatografía de líquidos de alta resolución [1, 3, 5, 16, 19] ha sido aplicada al fraccionamiento de muestras de todo tipo, entre ellas está la separación de muestras que contienen compuestos saturados o aromáticos así como mezclas entre éstos.

1.3 Espectrometría de Masas

Las técnicas espectroscópicas constituyen en la actualidad la herramienta más valiosa para el análisis estructural de los compuestos orgánicos, cuya utilización ha desplazado muy ventajosamente al análisis químico tradicional [14].

Cada tipo de espectroscopia se caracteriza por la naturaleza de la radiación que utiliza. Las espectroscopias ultravioleta, visible e infrarroja son consecuencia de la acción de la radiación de diferentes zonas del espectro electromagnético. La resonancia magnética nuclear lo es de la acción simultánea de una radiación y de un campo magnético, y la espectrometría de masas de la acción de un haz de electrones acelerados.

Un espectrómetro de masas es un instrumento que funciona a alto vacío (10^{-5} a 10^{-6} mmHg) permitiendo la ionización de una muestra en fase vapor y detectando los iones formados, de acuerdo con su masa y carga (m/z). Clásicamente el equipo está formado por un sistema introductor de muestras el cual permite el paso de la muestra vaporizada hasta la cámara de ionización del instrumento. En la cámara, los vapores de muestra se someten al impacto de electrones procedentes de un filamento incandescente. Los iones formados están cargados positivamente (cationes) debido a que el impacto expulsa un electrón de las moléculas neutras, estos iones así formados son acelerados por un par de lentes cargados negativamente, formando un haz de partículas positivas que es forzado a penetrar en un campo magnético homogéneo. Por la acción de este campo magnético, los iones son separados acorde a

su valor m/z , así cada ion particular penetra al dispositivo detector donde se convierte la señal iónica en un impulso eléctrico que después de ser amplificado puede ser registrado en un potenciómetro convencional, en la actualidad se utiliza una unidad de cómputo.

El procesamiento de este tipo de datos se ha facilitado ya que la unidad de cómputo utilizada para este fin está acondicionada con un programa que permite generar los espectros, reportes así como identificación de algunos compuestos o grupos de ellos.

Un espectro de masas en esencia es un grafico que representa una serie de picos o líneas dispuestas a diferentes valores de m/z , cuya intensidad representa una medida de la población de iones en la cámara, así como una medida relativa de la estabilidad del ion particular [14] (ver figura 13).

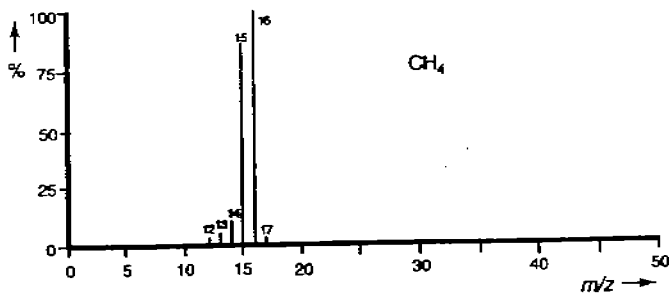


Figura 13. Espectro de masas del metano

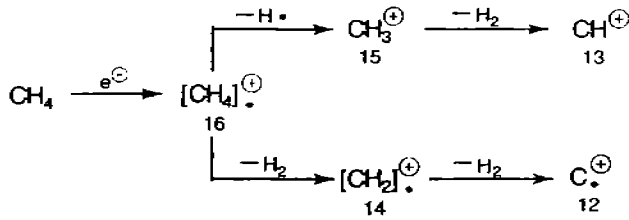


Figura 14. Fragmentación del metano y sus diferentes cationes de masas variables formados al perder hidrógeno

Sin embargo para compuestos simples el espectro generalmente contiene una variedad de picos de diferentes alturas debido a que las moléculas sometidas a la ionización siguen un proceso de fragmentación en cadena produciendo diferentes iones de masas variables (ver figura 14) al perder hidrógeno y carbono, debido a lo anterior la interpretación completa de un espectro raras veces o quizás nunca resulta posible (ver figura 15).

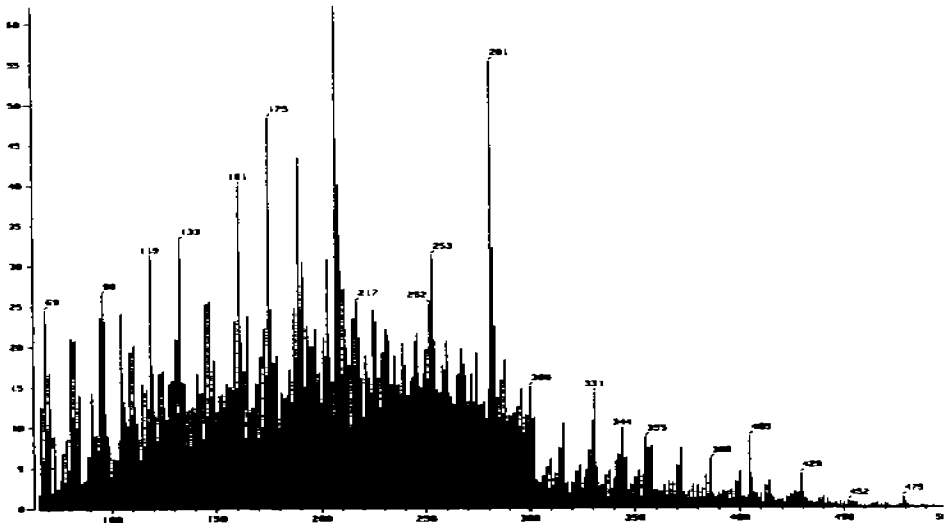


Figura 15. Espectro de masas de resinas aisladas del petróleo crudo Maya [5]

En la actualidad una forma muy de utilizar los espectros de masas en la industria es la identificación de moléculas por comparación con los espectros obtenidos de compuestos puros, pero debido a la naturaleza compleja de los productos del petróleo esta práctica no es muy recomendable en muestras de este tipo, ya el conocimiento de los tipos de compuestos presentes en las mezclas son a menudo más útiles durante los procesos de refinación que los componentes individuales [14].

El presente trabajo utiliza la espectrometría de masas con el fin de obtener información sobre la composición de las muestras (datos obtenidos por un programa de computadora) y no tanto explicar los espectros obtenidos de ella, ya dichos espectros contiene una infinidad de picos haciendo casi imposible su interpretación por inspección visual.

EXPERIMENTACIÓN

2.1 Materias primas

Para llevar a cabo la pirólisis se utilizó aceite desasfaltado de crudo Maya proporcionado por el Instituto Mexicano del petróleo (IMP), ya que en nuestro país, este es el petróleo con características de crudo pesado. Durante el proceso de recuperación, separación y fraccionamiento de los productos de pirólisis se utilizaron tolueno, *n*-heptano, cloruro de metileno, benceno y metanol con una pureza del 99.0% de la marca Tecsiquim grado HPLC, así como, *n*-hexano con una pureza del 99.0% de la marca J.T Baker grado HPLC.

2.2 Equipo Experimental

La experimentación fue realizada con los siguientes equipos:

a) Equipo para llevar a cabo la pirólisis

El equipo para llevar a cabo la pirólisis consta de un reactor de cuarzo de 30 mm de diámetro y 0.65 m de longitud el cual está instalado en un horno eléctrico de modelo Thermolyne 79300 marca Tube Furnace con temperatura controlada por sistema digital, también cuenta con una entrada de vidrio para gas nitrógeno, trampas de hielo y agua para coleccionar productos de diseño IMP (Ver figura 16).

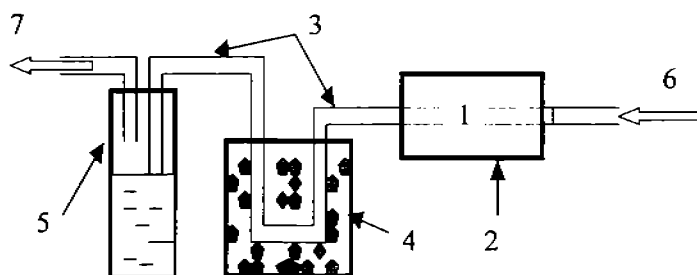


Figura 16. Equipo para pirólisis de diseño IMP (1) reactor de cuarzo, (2) horno, (3) tubo de salida, (4) trampa de hielo, (5) trampa de agua, (6) entrada de gas nitrógeno y (7) salida de gas.

b) Equipo para la separación de los productos de la pirólisis

Como resultado de la pirólisis de aceite desasfaltado se obtiene como producto principal aceite desasfaltado expuesto a temperatura y como subproductos coque, asfalteno y gas.

La separación de producto y subproductos se llevó a cabo por filtración en un embudo Büchner, papel filtro Whatman del N° 2, matraz Kitasato para filtrar a vacío y adaptador de hule para ajustar el embudo sobre el matraz, en la figura 17 se muestra el equipo.

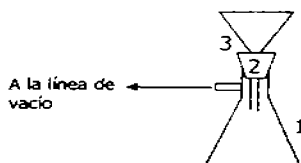


Figura 17. Equipo para filtración a vacío (1) Matraz Kitasato, (2) Adaptador de hule y (3) Embudo Büchner

c) Equipo para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis

El aceite desasfaltado está compuesto por tres fracciones que son resinas, saturados y aromáticos. Para obtener la fracción de resinas se utilizó un método por columna abierta y para separar los saturados y aromáticos fue por medio de HPLC.

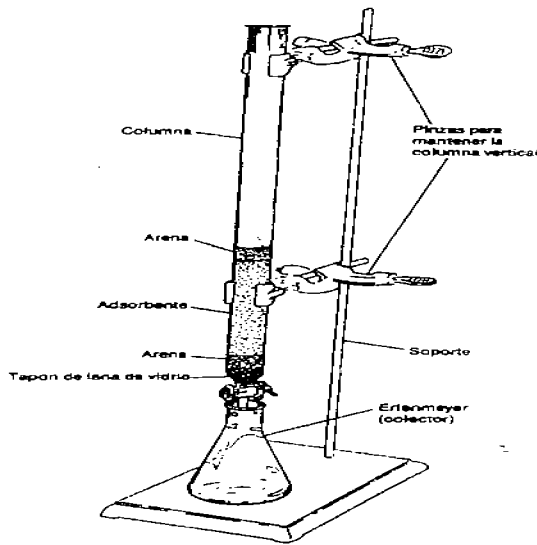


Figura 18. Equipo para llevar a cabo cromatografía en columna [6]

c.1) Equipo para la obtención de la fracción de resinas en la muestra sometida a pirólisis

Para obtener la fracción de resinas se utilizó una columna para cromatografía, un soporte universal, pinzas y nueces para sujetar la columna al soporte, además de vasos de precipitados, uno para

recuperar la mezcla de saturados y aromáticos conocida como aceites y otro para la fracción de resinas (ver figura 18).

c.2) Equipo para la obtención de las fracciones de compuestos saturados y aromáticos de la muestra sometida a pirólisis

La separación por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se efectuó en un sistema modular, compuesto de un inyector manual Rheodyne 7725i, un controlador de gradiente automático modelo 600S(Waters), conectado a una bomba modelo 616(Waters) y un detector de índice de refracción (RI) modelo 416(Waters). La separación se efectuó con dos columnas conectadas en serie de 7.8 x 300 mm, la primera de sílica-NH₂ (μ Bobadapak-NH₂) y la segunda sílica (μ Porasil) [5]. La inversión de flujo se hizo con una válvula Rheodyne modelo 7001. El control de la temperatura en las columnas se efectuó por medio de un módulo de calentamiento de columnas (Waters), el equipo se presenta en la figura 19.

c) Equipo adicional

Como equipo adicional durante la experimentación se utilizó una balanza analítica para tomar el peso de la muestra que sería llevada a pirólisis, así como también tomar las mediciones de peso requeridas durante toda la experimentación. Para la agitación y secado de productos de pirólisis se utilizó una parrilla de calentamiento. También se utilizaron vasos de precipitados, espátula y pinzas para manipular, recuperar y cuantificar los productos.

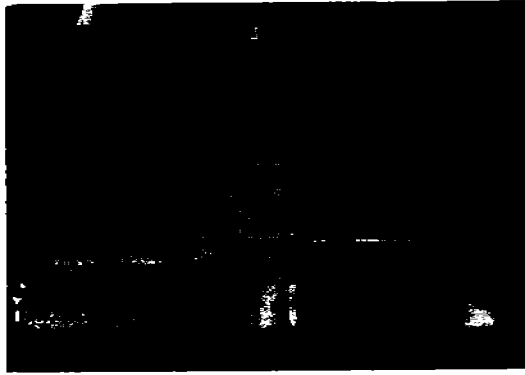


Figura 19. Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

2.3 Condiciones de operación

Las condiciones de temperatura a las cuales operó el equipo de pirólisis son 350, 400 y 450 °C para cada experimento, manteniendo constante un flujo de 140 ml/min de nitrógeno a una presión normal, durante un tiempo de 30 min.

Para llevar a cabo la separación y lavado de coque así como del asfalteno se empleó un sistema de filtración a vacío (ya antes mencionado) el cual es adaptado a la red de los laboratorios teniendo ésta un vacío aproximado de 175 mmHg.

Durante el secado de los productos, la evaporación de tolueno y *n*-heptano fue realizada utilizando una parrilla de calentamiento la cual operó a 30 °C a presión atmosférica.

La obtención de la fracción de resinas en el equipo de cromatografía abierta se hizo a temperatura y presión ambiente.

El método HPLC utilizado para la obtención de las fracciones de saturados y aromáticos se efectuó utilizando las siguientes condiciones:

Dos columnas en serie de 7.8 x 300 mm, la primera de sílica-NH₂ (μ Bobadapak-NH₂) y la segunda sílica (μ Porasil).

Temperatura 35 °C

Presión mayor 3500 psi

Sistema de disolventes isocrático con *n*-hexano

A flujo de 3 ml/min

Inversión de flujo a los 10 min de empezada la corrida.

2.4 Desarrollo de la experimentación

La metodología experimental que se siguió en el estudio, se representa esquemáticamente en las figuras 20 y 21.

a) Obtención de la muestra de aceite desasfaltado del crudo Maya

La muestra de aceite desasfaltado de crudo Maya fue proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). El aceite desasfaltado se obtiene después de la precipitación de asfalteno provocada por la adición de una relación de 40:1 (vol/vol) de *n*-heptano. A esta suspensión se le agita durante 1 h en un agitador magnético y es filtrada con papel Whatman # 2 en un sistema a vacío. En promedio la cantidad precipitada de asfalteno del crudo Maya es del 9.5% [5].

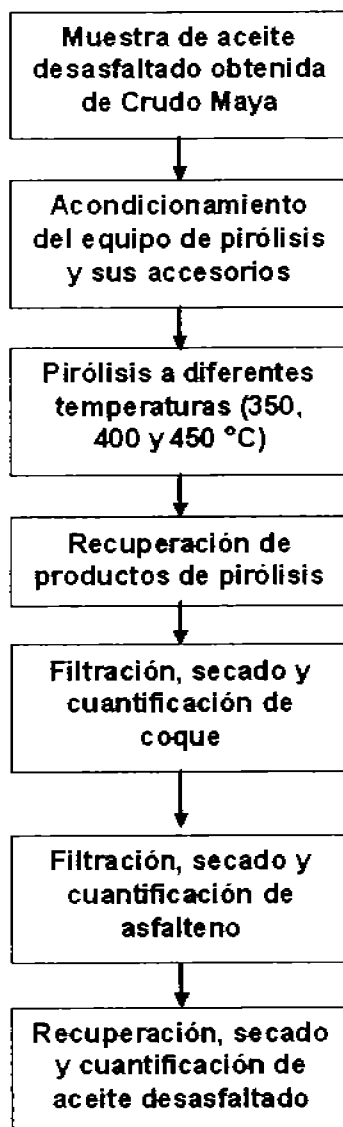


Figura 20. Separación de los productos de pirólisis

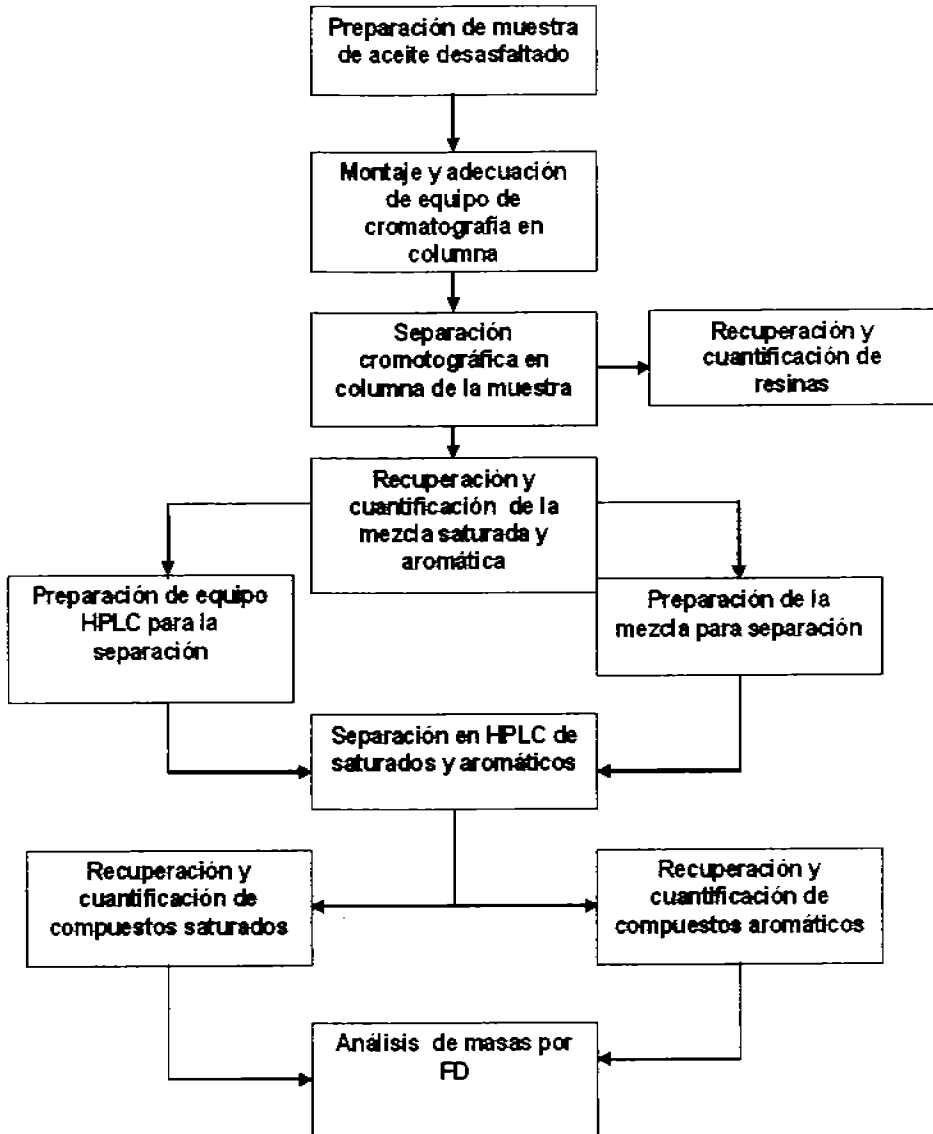


Figura 21. Fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis

b) Proceso experimental

El procedimiento de pirólisis se inició pesando 1 gramo \pm 0.1 de aceite desasfaltado obtenido del crudo Maya para cada experimento, se tomó la muestra y se colocó en un vial de cuarzo previamente pesado, se llevo a una balanza analítica para tomar el dato y por diferencia de pesos se obtiene la cantidad de muestra. Posteriormente el vial se introdujo en el equipo de pirólisis, específicamente el reactor de cuarzo, en seguida se verificó que cada accesorio esté perfectamente adaptado (entrada de gas nitrógeno, salida del mismo, trampa de hielo y trampa de agua).

Realizadas las actividades anteriores se puso en funcionamiento el equipo, se fijo la temperatura de trabajo (350, 400 y 450 °C), se inyectó el gas nitrógeno para generar una atmósfera inerte y después de alcanzar la temperatura de trabajo se mantuvo por 30 min.

Al paso de los 30 min la temperatura descendió y el producto se recogió a las 24 h de terminado el proceso.

La muestra se recuperó lavando el vial, el reactor, la línea de salida así como la trampa de hielo con tolueno. Cabe recordar que se genera gas el cual no se puede recuperar pero su porcentaje de rendimiento es obtenido por diferencia con respecto a los otros productos condensables y sólidos (aceite desasfaltado, asfalteno y coque) recuperados (ver anexo 1).

En el proceso de separación de la mezcla recuperada de la pirólisis se utilizó el sistema de filtración a vacío, con papel Whatman # 2 (previamente pesado) para cada subproducto (coque y asfalteno).

Durante la primera filtración se recuperó el coque que no es soluble en tolueno [5], antes de la filtración se agitó por el tiempo de 1 h, ya filtrado, se secó y se pesó el filtro, para que por diferencia de pesos se obtuviera el % en peso de coque (forma de cálculo en anexo 1).

Al líquido recuperado se le aplicó calentamiento para evaporar el tolueno, ya evaporado se le agregaron 40 ml de *n*-heptano y se agitó durante 1 h para precipitar la fracción de asfalteno y solubilizar por completo el aceite desasfaltado. El asfalteno precipitado es filtrado, secado y cuantificado de la misma forma que el coque (por diferencia de pesos).

La fracción líquida fue recuperada del sistema de filtración, colocándola en un vaso de precipitados (previamente pesado) para obtener su porcentaje en peso por diferencia, esto después de la volatilización del *n*-heptano.

El aceite desasfaltado producto de pirólisis es separado en sus 3 fracciones que lo componen resinas, saturados y aromáticos. La fracción de resinas es separada por cromatografía de columna abierta utilizando una columna de cromatografía de aproximadamente 50 mm de diámetro y 80 cm de largo, 15 g de sílica gel activada (60 (0.063-0.200 μ m) de la marca MERCK),

aproximadamente 180 ml de tolueno y 100 ml de una mezcla 1:1 de benceno-metanol.

Se disolvieron 300 mg del aceite desasfaltado recuperado en 10 ml de tolueno y se mezclaron con 3 g de alúmina neutra activada (90 (0.063-0.200 μ m) de la marca MERCK). La solución anterior se añade directamente por la boca de la columna, después de que la mezcla se introduce hasta quedar a nivel de la columna, se añade un poco de disolvente (tolueno) para que se infiltre poco a poco, ya realizado esto se inicia el fraccionamiento con tolueno y se recoge el eluato en un vaso de precipitados (previamente pesado).

El líquido colectado es una mezcla de compuestos saturados y aromáticos, ya que es colorido, la separación fue monitoreada observando la coloración, por lo anterior, cuando se observó que en la solución recuperada ya no había coloración se dio por concluida la recolección de dicha fracción y se prosiguió con la recuperación de la fracción retenida en la columna (resinas), para esto se utiliza un segundo vaso (previamente pesado) y se eluyó con la mezcla benceno-metanol 1:1 [23].

El porcentaje en peso de la fracción de resinas se obtiene dejando volatilizar el líquido y después tomado su peso (anexo 1).

En la separación de las fracciones de saturados se utiliza un método HPLC, el cual consiste en que cada una de las fracciones fluye a través de las columnas a diferentes tiempos, la fracción de saturados sale antes de los 10 min de iniciada la corrida y la fracción de aromáticos empiezan a salir a los 14 min.

Antes de iniciar las corridas se disuelve la mezcla obtenida de la separación anterior en *n*-hexano aforando la solución a 10 ml para después ser filtrada en con una membrana de 0.45 μm , todo esto siguiendo el método general para utilizar el HPLC de forma segura.

El equipo de HPLC fue puesto en funcionamiento y acondicionado de acuerdo a un apartado anterior, ya listo se procedió a la separación de las fracciones tomando 500 μl de la muestra con una jeringa, para después ser introducidos en la unidad de inyección del equipo (inicia la corrida).

La primera fracción (compuestos saturados) salió antes de 10 min de iniciada la corrida, a los 10 min se aplica la inversión de flujo para poder eluir la otra fracción (compuestos aromáticos), las dos fracciones son recuperadas en la línea de salida, para su cuantificación (por diferencia de pesos) y su posterior análisis. Se realizaron las corridas necesarias para separar toda la muestra preparada.

El análisis de compuestos aromáticos y saturados se llevó a cabo por la técnica de espectrometría de masas por el método de desorción de campo (FD).

Los espectros de ionización por desorción de campo (FD), fueron obtenidos con un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AXWA de doble enfoque equipado con una fuente de ionización EI/FI/FD modelo MS-FD09. Se emplearon emisores de alambre de

tungsteno con micropuntas de cristales de carbón, en donde se genera un campo electrostático alto ($10^7 - 10^8$ Volts/cm.), necesario para que se realice la ionización. Los espectros de masas fueron adquiridos por medio de una estación de trabajo HP modelo 715/64. El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones de parafínicas y aromáticas fue desarrollado por Nippon Oil Co., LTd.

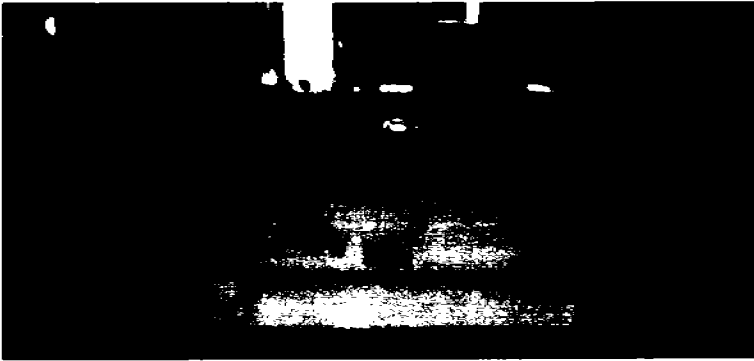


Figura 22. Espectrómetro de Masas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materias primas

Para cualquier estudio, es importante conocer la naturaleza química de la materia prima, en este caso el petróleo. Al ser separado y fraccionado en sus componentes químicos, los disolventes con los que se realizan estas actividades toman relevancia, ya que la distinción que se hace entre asfaltenos, resinas y aceites (saturados y aromáticos) no es absoluta ya que como se ha mencionado las fracciones tienen diferencias con respecto al disolvente utilizado para su separación, en especial los asfaltenos [8].

a) Aceite crudo Maya

Cada crudo tiene características diferentes y su calidad es de vital importancia para su aprovechamiento en la extracción y refinación.

Las propiedades físicas y químicas del crudo Maya son exclusivas del mismo. En la tabla 1 se presentan las propiedades más importantes, como se sabe es un crudo pesado con alto contenido de azufre, nitrógeno, metales (vanadio y níquel) y asfaltenos, además de una gravedad API mayor que los crudos ligeros.

La cantidad de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados es importante, ya que son las 4 fracciones principales que componen al petróleo crudo [8], tomando gran importancia los asfaltenos, ya que provocan muchos problemas durante su extracción y refinación.

Tabla 1. Características del aceite crudo Maya [8]

PROPIEDADES	ACEITE CRUDO MAYA
Peso Específico 20/4 °C	0.9220
Gravedad API	21.51
Asfaltenos:	
En n-C5, % peso	14.46
En n-C7, % peso	11.74
Análisis Elemental:	
Carbono, % peso	83.96
Hidrógeno, % peso	11.80
Oxígeno, % peso	0.36
Azufre Total, % peso	3.51
Nitrógeno Total, % peso	0.36
Metales:	
Níquel, ppm	52.98
Vanadio, ppm	292.11

Operacionalmente a los asfaltenos y resinas se les conoce como fracciones pesadas, siendo los asfaltenos la más pesada donde las cuales ocasionan taponamiento de equipos, disminución en la línea de extracción, decaimiento de rendimiento del pozo, así como de productos de valor comercial, además de ser los precursores de la formación del coque, el cual es un problema durante los procesos catalíticos de refinación del petróleo ya que desactiva los catalizadores [1].

Debido a lo anterior es importante el estudio de las fracciones que componen al aceite crudo Maya y el conocer los efectos de la temperatura sobre su composición, ya que durante la refinación se manejan temperaturas relativamente altas.

b) Disolventes

Los reactivos químicos empleados para la recuperación y fraccionamiento del aceite desasfaltado sometido a pirólisis se presentan en la tabla 2.

Todos los disolventes fueron seleccionados con respecto a estudios anteriores reportados en la literatura y su facilidad de manejo.

Tabla 2. Características de los disolventes utilizados:

Reactivo	Pureza, (%)	Grado	Densidad (g/cm ³)	Marca
tolueno	99.0	Reactivo	0.86	Tecsiquim
<i>n</i> -heptano	99.0	Reactivo	0.68	Tecsiquim
cloruro de metileno	99.0	Reactivo	1.32	Tecsiquim
benceno	99.0	Reactivo	0.82	Tecsiquim
metanol	99.0	Reactivo	0.79	Tecsiquim
<i>n</i> -hexano	99.0	HPLC	0.66	J.T Baker

3.2 Composición de la muestra sometida a pirólisis

Los datos obtenidos de la experimentación con aceite desasfaltado del crudo Maya se presentan en la tabla 3 y la figura 23.

El aceite desasfaltado en teoría contiene solo resinas, compuestos aromáticos y saturados[16] tomando en cuenta lo anterior y al observar la figura 23, ha temperatura de 350 °C aparecen dos compuestos más, el asfalteno y el coque aunque en mínimas cantidades, Andersen [1] indica una serie de factores que afectan e influyen aumentando o disminuyendo el contenido de asfaltenos, entre éstos está la presión y la temperatura indicando de manera explícita que al variar la temperatura de trabajo se observará un cambio en el contenido de asfaltenos de la muestra, con respecto a la existencia de gas y coque es normal su generación en los procesos de pirólisis [5,7].

Tabla 3. Composición del aceite desasfaltado de crudo Maya sometido a pirólisis a diferentes temperaturas (°C), recuperado con tolueno y separado con *n*-heptano

Productos de Pirólisis	350°C	400°C	450°C
Aceite desasfaltado (%P)	85.34	84.25	73.66
Asfaltenos (%P)	0.92	4.44	3.47
Coque (%P)	0.44	0.45	5.17
Gas (%P)	13.3	10.86	17.7

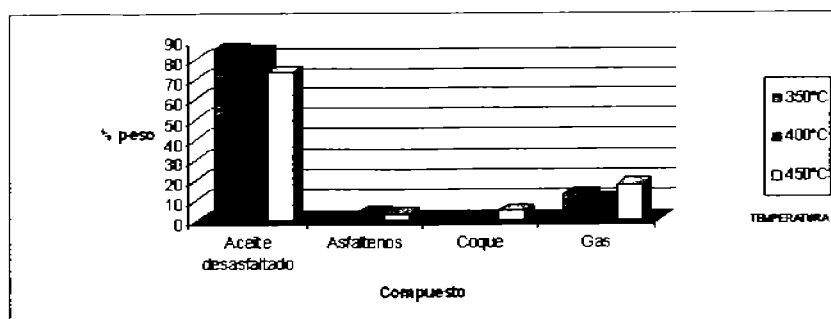


Figura 23.- Variación de la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya en función de temperatura de pirólisis

Las diferencias que presenta la composición del producto de pirólisis en el intervalo 350 - 400 °C son amplias, la presencia de asfaltenos a 350 °C son mínimas (0.92%), mientras que a 400 °C ya la cantidad es mucho mayor (4.44%), indicando que de alguna manera el aceite desasfaltado se transforma en asfalteno sometiendo el sistema a una descomposición térmica [5].

La descomposición térmica produce cambios en el comportamiento de los líquidos y gases contenidos en la muestra así como transformaciones, ya que a temperaturas relativamente elevadas existe una división de los enlaces C-H y C-C [20].

La composición varía mucho más en el intervalo de 400 - 450 °C, ya que la cantidad de aceite desasfaltado baja impresionantemente (más de un 7 %), observando el % de gas que se genera a 450 °C (17.7%) en comparación con el que se generó a 400 °C (10.86%), posiblemente una parte importante del aceite desasfaltado se volatilizó y la restante generó el asfalteno, que por lo que se puede

observar produjo ya a la temperatura de 450 °C mucho coque (5.17%); este comportamiento es muy similar al reportado por Yasar y Ttauth [21] donde se llevó a pirólisis una muestra de aceite desasfaltado ligero Árabe (425 °C) dicho artículo menciona que el orden de formación de asfalteno y coque es el siguiente:

Aceite desasfaltado \longrightarrow asfalteno \longrightarrow coque

Observando nuestros resultados y comparando con el orden de formación, la cantidad de aceite tiende a bajar mientras se forma el asfalteno (350-400°C), que después disminuye porque se degrada a coque (400-450°C), obviamente sigue la misma secuencia de formación encontrado en el estudio para aceite desasfaltado ligero Árabe a los intervalos de temperatura trabajados, demostrando de esta manera que la temperatura es un factor que afecta la composición del aceite desasfaltado ya sea de naturaleza ligera o pesada generando asfalteno y coque.

Aceite desasfaltado \longrightarrow asfalteno \longrightarrow coque
 Δ Δ
 350-400°C 400-450°C

En comparación con lo anterior, existe un estudio de pirólisis realizado con asfalteno aislado del crudo Maya [5] los resultados muestran que definitivamente el asfalteno es precursor del coque, (tabla 4 y la figura 24.)

Comparando nuestro estudio con éste, es posible que el aceite proteja de la degradación térmica al asfalteno, ya que como se ve

en la figura 24, el asfalteno es degradado desde la temperatura de 350 °C y en nuestro estudio su transformación a coque comienza hasta después de 400°C (tabla 3).

Tabla 4. Composición del asfalteno aislado de crudo Maya sometido a pirólisis a diferentes temperaturas (°C) recuperado con tolueno y separado con n-heptano [5]

Productos de Pirólisis	350	400	450
Aceite desasfaltado (%P)	6.5	11.4	11.9
Asfaltenos (%P)	68.2	52.5	11.4
Coque (%P)	24.8	35.5	57.7
Gas (%P)	0.5	0.6	19.0

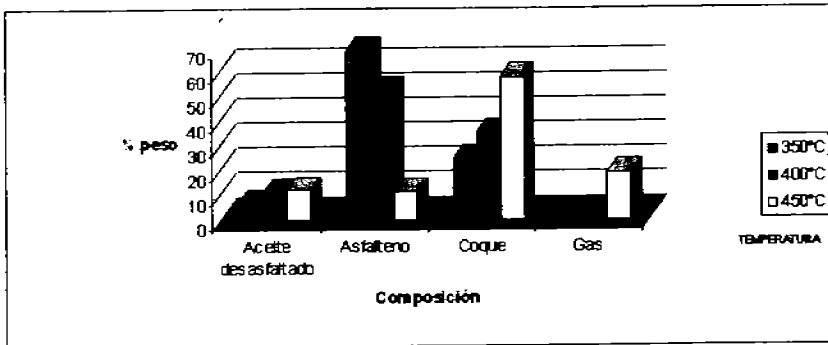
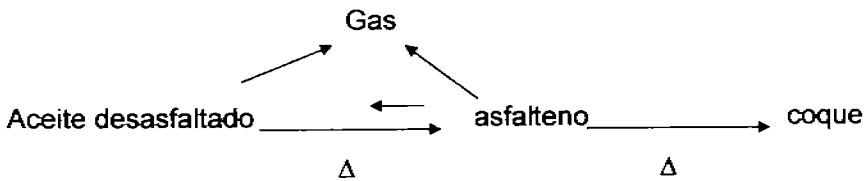


Figura 24. Variación de la composición del asfalteno aislado de crudo Maya en función de temperatura de pirólisis

Otro punto importante en el estudio realizado con asfalteno aislado de crudo Maya es la existencia de aceite desasfaltado en cantidades importantes como producto de pirólisis, lo que nos indica que la degradación de asfalteno no solo produce gas y forma coque sino que también desprende aceite desasfaltado.

Es posible que en nuestro estudio (pirólisis de aceite desasfaltado) también se libere aceite desasfaltado, pero como la cantidad de asfalteno generado fue mínima es de esperar que no se observe un cambio cuantitativo.

De esta manera podemos proponer un nuevo modelo de orden de formación que contemple también el desprendimiento del aceite desasfaltado en el proceso de pirólisis:



Esto es importante ya que no solo el estudio anterior demuestra esta tendencia sino también otras investigaciones [5,22]

Respecto al coque, es obvio que se genera desde la temperatura de 350°C, pero toma importancia cuantitativa hasta el intervalo de 400-450°C indicando que para llegar a la formación de coque posiblemente es necesario pasar por la etapa de asfalteno en muestras de este tipo.

3.3 Composición del aceite desasfaltado producto de pirólisis

El orden de formación que observamos en la separación de productos de pirólisis sólo nos habla de que el aceite desasfaltado se degrada a asfaltenos y éstos a coque, pero como se sabe el aceite desasfaltado está compuesto por 3 fracciones que son compuestos saturados, aromáticos y resinas, el objeto de fraccionar

el aceite desasfaltado producto de pirólisis es conocer cómo estas fracciones intervienen en el proceso de formación del asfalto.

Los valores obtenidos del fraccionamiento en columna abierta del aceite desasfaltado producto de pirólisis se muestran en la tabla 5 y en la figura 25.

Como puede verse en la figura 25 el incremento de la temperatura de 350 a 400 °C da como resultado la disminución de resinas así como incremento de los aceites (mezcla de compuestos saturados y aromáticos), mientras que en el intervalo de 400 – 450 °C los aceites disminuyen y las resinas aumentan.

Los experimentos de oxidación realizados por Moschopedis y Speiht indican que las resinas son los precursores del asfalto y que siguen un orden de formación como el que se presenta a continuación [16]:

Aceites → resinas → asfaltenos

Tabla 5. Composición del aceite desasfaltado de crudo Maya producto de pirólisis a diferentes temperaturas (°C) separado en columna abierta.

Temperatura (°C)	350	400	450
Resinas (%P)	13.93	9.91	10.90
Aceites (%P)	71.4	74.26	61.1
Aceite desasfaltado (%P)	85.34	84.25	73.66

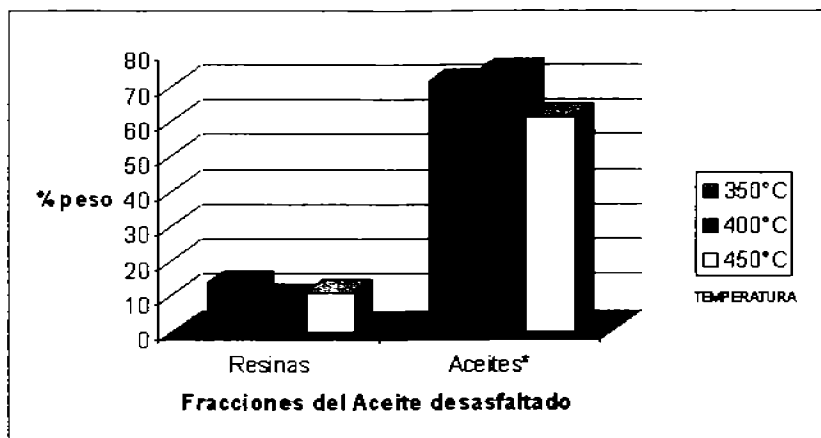


Figura 25. Variación de la composición del aceite desasfaltado de crudo Maya producto de pirólisis en función de temperatura

Al observar la figura 23 vemos que en el intervalo 350 a 400 °C se formó asfalteno y que de acuerdo con la secuencia anterior las resinas deben de disminuir en este intervalo, lo cual es verdad ya que al observar la figura 25 vemos una disminución de resinas en dicho intervalo, comprobando que las resinas son precursoras del asfalteno y que el proceso de pirólisis sigue la misma secuencia de formación que los experimentos de oxidación.

En la actualidad a los asfaltenos se les considera como productos de la maduración del petróleo más específicamente en las resinas, estos procesos de maduración involucran aromatización de los sistemas no aromáticos(naftenos) que son constituyentes de las resinas [1], sin embargo la forma de cómo se lleva a cabo este proceso todavía no es clara ya que se ha investigado muy poco acerca de la estructura de las resinas; sin embargo Buenrostro [2]

nos habla de que existe evidencia de la presencia de una gran variedad de moléculas distintas que van desde moléculas polares, no aromáticas de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ac. carboxílicos) ... hasta moléculas poliaromáticas polares y no polares con sustituciones alifáticas, muy semejantes a la clase de moléculas que pueden encontrarse en los asfaltenos, indicando de esta manera que dada su estructura no es sorprendente que sea la fracción dentro del aceite desasfaltado responsable de la formación de asfalteno [1].

Al observar el comportamiento de las resinas no podemos dejar de lado su importancia como una fracción pesada del petróleo y que posiblemente son un paso intermedio y de transición entre el aceite principalmente no polar de baja aromaticidad y el asfalteno altamente polar y muy aromático [2].

Ahora bien, siguiendo la secuencia de formación citada y nuestros resultados, también existe una discrepancia ya que el orden de formación indica que las resinas se forman a partir de los aceites, caso que se comprobaría si en nuestros resultados los aceites tuvieran una disminución, pero no es así, ya que a temperatura de 400 °C las resinas disminuyen y los aceites aumentan.

Una posible explicación de esta discrepancia es que al degradarse las resinas a asfaltenos en el intervalo de temperatura de 350 – 400 °C una parte se libera al medio en forma de aceites ya que se ha comprobado que al degradarse térmicamente las resinas generan asfaltenos y producen hidrocarburos que pueden ser destilados (saturados y aromáticos) [1].

Complementando lo anterior está el hecho de que al aumentar la temperatura, el proceso de volatilización de compuestos pesados en soluciones coloidales se dificulta, porque aumenta la viscosidad del medio debido a la pérdida de compuestos más ligeros, esto hace más complicado que escapen las moléculas de la solución, este fenómeno es muy probable ya que la cantidad de gas producida a temperatura de 350°C (13.3%) es más grande que la que se generó a 400°C(10.86%), demostrando que una parte de los compuestos que se volatilizaron a 350°C posiblemente todavía se encuentra en el aceite a 400°C .

Por lo que respecta a la composición del aceite, sólo contiene compuestos saturados y aromáticos [16], en la tabla 6 se presentan los datos obtenidos del fraccionamiento del aceite por el método HPLC.

Tabla 6. Composición del aceite producto de pirólisis fraccionado por el método HPLC.

Temperatura (°C)	350	400	450
Aromáticos (%P)	47.50	52.23	35.80
Saturados (%P)	23.90	22.03	26.30
Aceites (%P)	71.4	74.26	61.1

Como podemos observar en la tabla 6, la cantidad de saturados no varía mucho entre las temperaturas de pirólisis ($\pm 2\%$) en comparación con las cantidades de los compuestos aromáticos, por lo tanto es de esperar que los compuestos saturados de poca

reactividad se eliminen de la mezcla por volatilización, y que los que se generen (450 °C), sean producto del rompimiento de cadenas externas alifáticas de los compuestos aromáticos complejos, resinas y por supuesto asfaltenos durante su transformación y/o degradación [16].

Tomando en cuenta lo anterior los compuestos aromáticos posiblemente participan en el proceso de formación de las resinas al revelar variaciones importantes durante las diferentes temperaturas de pirólisis.

Integrando resultados generamos la tabla 7 con el objeto de observar el comportamiento de los compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones.

Al observar la figura 26 vemos que la tendencia que siguen los asfaltenos y los compuestos aromáticos es muy parecida, un incremento en el intervalo 350-400°C y una disminución en el intervalo 400-450°C, indicando que en el intervalo 350-400°C las resinas son más susceptibles a la degradación ya que generan asfalteno y posiblemente liberan compuestos aromáticos al medio

En el intervalo de 400 – 450°C la cantidad de compuestos aromáticos disminuye impresionantemente lo que indica que una parte se volatilizó y otra probablemente generó resinas que en este punto tiene un incremento.

Tabla 7. Variación de compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones presentes.

Temperatura (°C)	350	400	450
Aromáticos (%P)	47.50	52.23	35.80
Resinas (%P)	13.93	9.91	10.9
Asfalteno (%P)	0.92	4.44	3.47
Coque (%P)	0.44	0.45	5.17

El paso de los compuestos aromáticos a resinas durante los procesos de pirólisis no ha sido estudiado pero se especula que tiene que ver con cambios de polaridad, aumento de la aromaticidad y del peso molecular, al igual que la transformación de resinas a asfaltenos [1] (ver figura 27).

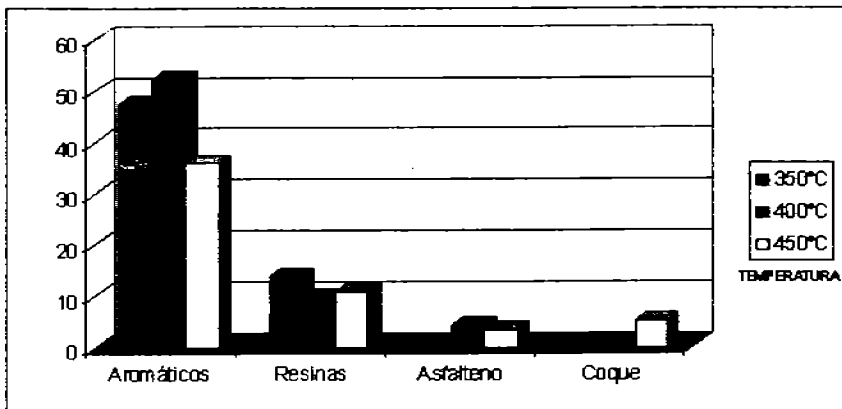


Figura 26. Variación de compuestos aromáticos en comparación con las otras fracciones presentes

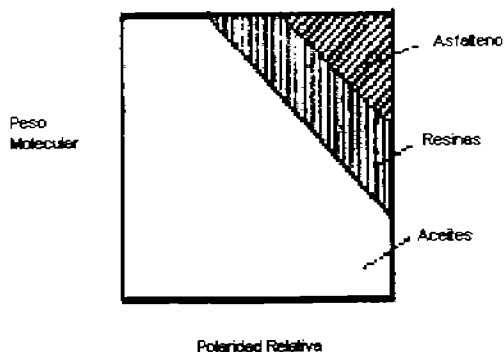


Figura 27. Diferencias de polaridad y peso molecular de las fracciones del petróleo [1].

Debido que existe una transformación de materia en los procesos de pirólisis y como producto final se obtiene coque, una posible explicación para el paso de compuestos aromáticos a resinas y éstas a asfaltenos, tal vez se encuentre en el proceso de formación de coque, García [7] considera dicho proceso es un conjunto de procesos individuales representativos de la mayoría de las reacciones involucradas:

1. El rompimiento de los enlaces C-H y C-C para formar radicales reactivos.
2. Rearreglo molecular.
3. Polimerización.
4. Condensación aromática.
5. Eliminación de las cadenas laterales y del hidrógeno.

El habla de que todos estos procesos pueden ocurrir paralelamente durante el proceso de pirólisis, pero pueden estudiarse por separado.

Por ejemplo: Cuando materiales aromáticos (compuestos aromáticos, resinas, asfaltenos) son sometidos a calentamiento en una atmósfera inerte bajo presión atmosférica (como en nuestro estudio), algunos de sus componentes sufren reacciones pirolíticas para producir fragmentos radicales. La pirólisis ocurre con una pérdida considerable de materia volátil (gas) y produce marcados cambios en las propiedades físicas del residuo de la pirólisis (coque).

Dos tipos de radicales pueden formarse del rompimiento de los enlaces de una molécula aromática. El radical σ es producido por el rompimiento de un enlace C-H aromático y es sumamente inestable. El otro tipo de radical formado es el radical π el cual es mucho más estable, con mucho menos energía requerida para romper el enlace C-H. Algunos de estos fragmentos radicales se descomponen para formar componentes más livianos (por ejemplo: compuestos saturados y aromáticos con bajo punto de ebullición), pero otros se recombinan con moléculas reactivas para producir moléculas más grandes (por ejemplo compuestos poliaromáticos, resinas y asfaltenos).

El rearrreglo térmico es otro paso importante en las fases tempranas del proceso de coquización, en el que por ejemplo, anillos aromáticos inestables de 5 carbonos se transforman en anillos de 6 carbonos. El anillo rearrreglado o el anillo inicial sirve de bloque para

la formación de compuestos más complejos. Uno de los factores que hace del proceso de formación de coque tan complejo, es la presencia de muchos posibles lugares de polimerización en una molécula aromática. Las reacciones iniciales de polimerización involucran la pérdida o redistribución de hidrógeno que muchas veces ocurre a través de una transferencia interna de hidrógeno, existe también generación de anillos debido a reacciones de condensación y pérdida de cadenas laterales debido al rompimiento de enlaces C-C.

Al observar el ejemplo de pirólisis y la cantidad de reacciones simultáneas ocurridas durante el proceso no resulta sorprendente que la generación de resinas, asfaltenos y coque aun no sea clara y siga siendo un problema para la industria, debido a la complejidad del petróleo y de la infinidad de factores que intervienen para la formación de fracciones pesadas y coque.

Sin embargo, la participación de las moléculas aromáticas en el proceso de formación de coque es clara, ya que para poder llegar estas moléculas a formar el coque, tienen que pasar por diferentes etapas y posiblemente en muestras de este tipo el siguiente paso sea su transformación a resinas.

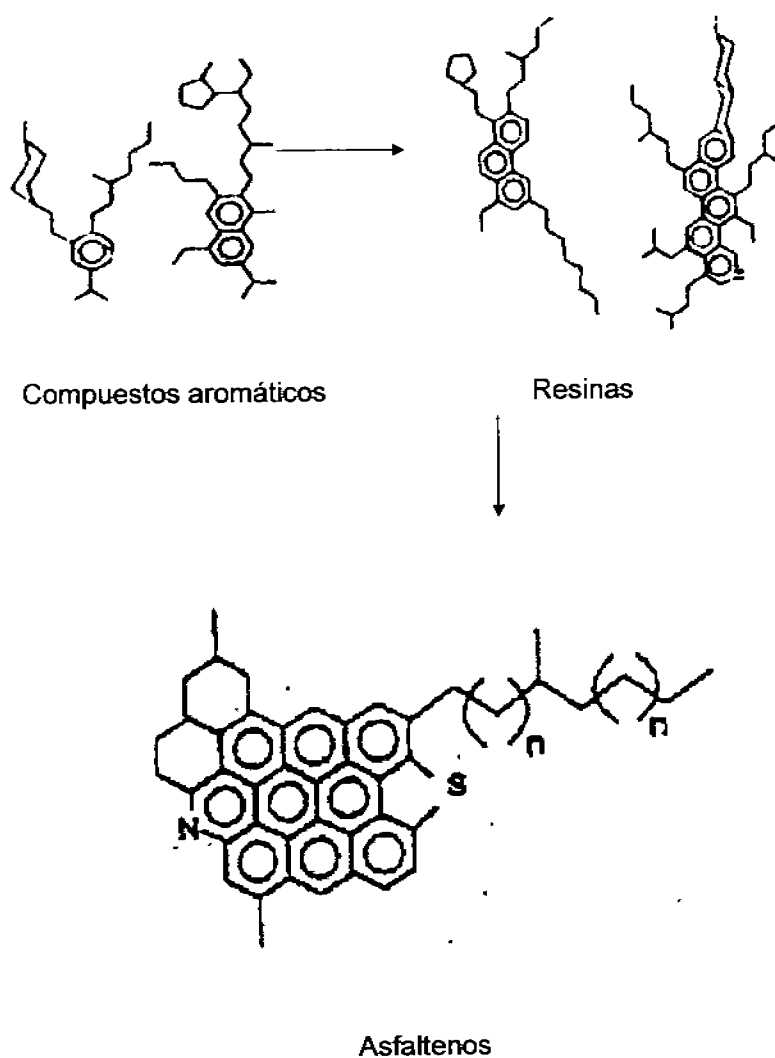


Figura 28. Posible paso de los compuestos aromáticos a resinas y luego a asfaltenos.

3.4 Análisis de compuestos saturados y aromáticos por espectrometría de masas

Los espectros de ionización por desorción de campo (FD), fueron obtenidos con un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AXWA de doble enfoque equipado con una fuente de ionización EI/FI/FD modelo MS-FD09. Los espectros de masas fueron adquiridos por medio de una estación de trabajo HP modelo 715/64. El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones parafínicas y aromáticas fue desarrollado por Nippon Oil Co., LTd.

En el anexo 2 se presentan los espectros de masas por el método de desorción de campo (FD) para la fracción de saturados a diferentes temperaturas de pirólisis.

La inspección visual de los espectros de masas revelan que los iones se extienden en diferentes rangos m/z resaltando que entre más alta es la temperatura de pirólisis, más amplio es el intervalo en el que se distribuyen los mismos, por ejemplo para 350°C el intervalo es de 170 a 400 m/z y para 450°C es de 50 a 800 m/z .

El pico más alto para las tres temperaturas fue el encontrado a 282 m/z indicando que este ion es el más abundante dentro de las muestras sometidas a la ionización.

La mayor cantidad de iones se encuentra en el intervalo de 200 a 400 m/z para las tres temperaturas, donde los iones 282, 268 y 254

aparecen como posibles iones característicos de la fragmentación de compuestos saturados obtenidos de crudo Maya, ya que aparecen en todos los espectros.

Los resultados obtenidos sobre composición por el programa de cómputo desarrollado por Nippon Oil Co., LTd se encuentran graficados en la figura 29 (ver anexo 4).

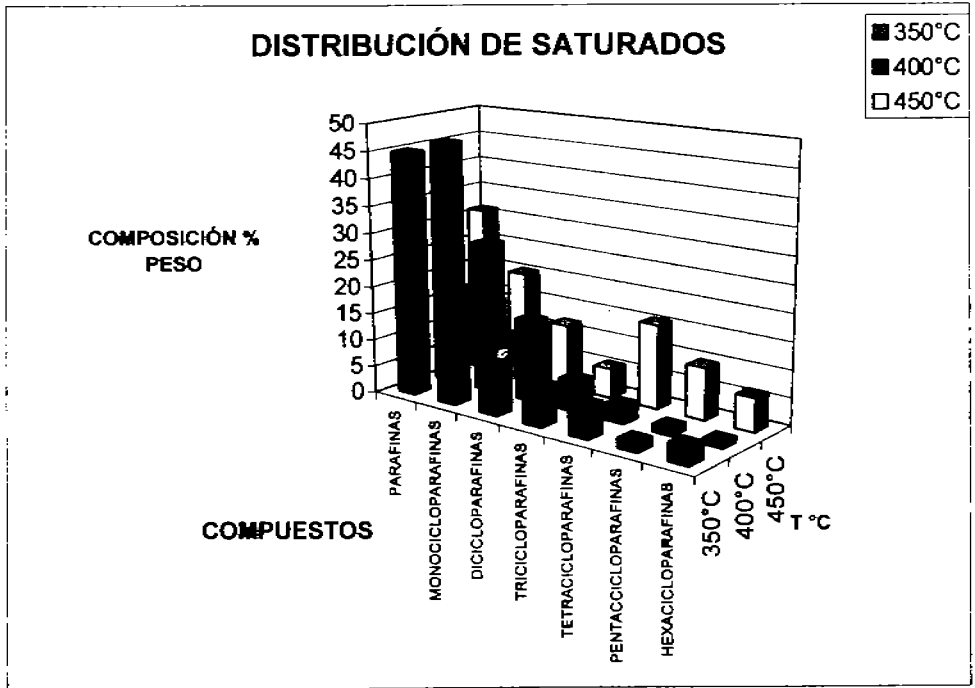


Figura 29. Gráfico de distribución de compuestos saturados

La gráfica de distribución de saturados nos presenta que la muestra contiene parafinas y cicloparafinas (mono, di, tri, tetra, penta, hexa), su composición varía a diferentes temperaturas de pirólisis lo cual indica que la mezcla cambia a cada temperatura.

Las tendencias se observan de manera sencilla entre la temperatura de 350–400°C, los compuestos más sencillos (las parafinas, mono y diciticloparafinas) tienen un incremento, mientras que los más complejos (las tetra, penta, hexacicloparafinas) tienen una disminución. Con respecto al intervalo de 400–450°C las parafinas, mono y diciticloparafinas(compuestos sencillos) tienen una disminución grande mientras que tetra, penta, hexacicloparafinas(compuestos complejos) se ven incrementadas de manera impresionante, un caso especial son las tricicloparafinas que disminuyeron muy poco durante las temperaturas de 400 y 450 °C en comparación con los otros compuestos.

Los resultados anteriores indican que entre más extrema la temperatura de pirólisis, la volatilización de compuestos ligeros es más sencilla, con lo que respecta al rompimiento de cadenas alifáticas de los compuestos aromáticos complejos, resinas y asfaltenos entre más alta la temperatura más largas pueden llegar a ser las cadenas.

En el anexo 3 se presentan los espectros de masas por el método de desorción de campo (FD) para la fracción de aromáticos a diferentes temperaturas de pirólisis.

La inspección visual de los espectros de masas revelan que los iones se extienden en el mismo rango m/z para las tres temperaturas de pirólisis (200–680 m/z).

El pico más alto varía para cada temperatura de pirólisis (302, 456, 288 m/z respectivamente para 350, 400, 450°C), al observar los

espectros de masas no podemos dejar de mencionar que los espectros son muy distintos entre ellos demostrando que la fracción de aromáticos cambia durante los procesos de pirólisis.

Para las muestras de aromáticos la cantidad de picos es muy grande haciendo imposible la identificación de iones característicos de la fragmentación, concluyendo que para trabajar con estas muestras hay que fraccionarlas mucho más.

Los resultados obtenidos sobre composición por el programa de cómputo desarrollado por Nippon Oil Co., Ltd se encuentran graficados en la figura 30.

Las gráficas de distribución de aromáticos nos dicen que la muestra contiene benceno y naftenbenceno (mono, di, tri, tetra, penta, hexa) donde las variaciones de composición no son tan amplias como en los compuestos saturados.

Al observar los gráficos y las tendencias de cada uno de los compuestos, existe la posibilidad de que los compuestos aromáticos complejos participen en la formación de resinas, ya que a temperatura de 400°C existe un aumento de compuestos complejos (penta y hexanaftenbenceno) y una disminución de compuestos sencillos (benceno y mononaftenbenceno), caso contrario a lo que sucede a 450°C ya que aquí los compuestos aromáticos complejos (hexanaftenbenceno) disminuyen, en contraste, en dicho intervalo las resinas aumentan, indicando que posiblemente el primer paso para la generación de resinas es la producción de compuestos aromáticos complejos, posiblemente

seguido de una serie de reacciones y que culminarán en la formación de compuestos pesados (resinas y asfaltenos) y coque.

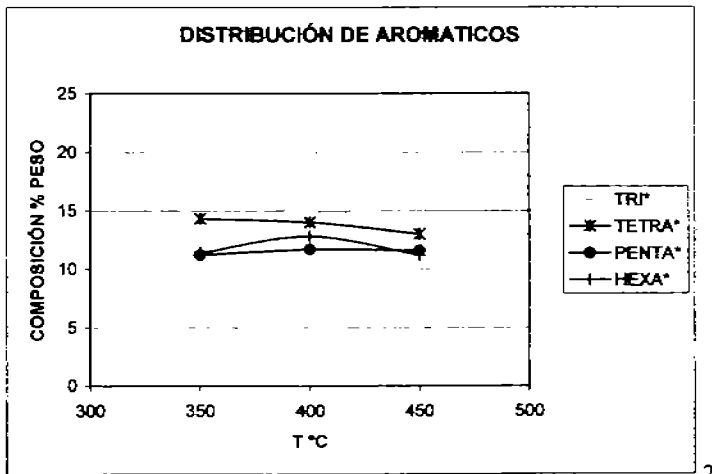
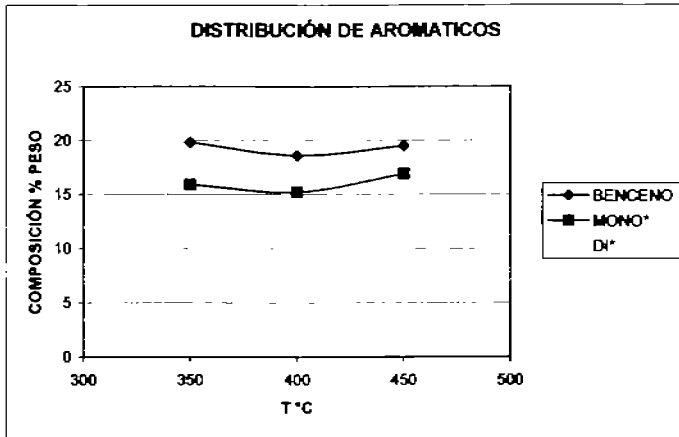


Figura 30. Gráficos 1 y 2 de distribución de compuestos aromáticos (*NAFTENBENCENO)

Sin embargo a pesar todos los esfuerzos realizados por los investigadores la forma de cómo se generan las fracciones pesadas no es clara, ya que por lo que se ha visto es muy complicado

separar y estudiar el petróleo debido a su complejidad y por el hecho de que no existen fronteras definidas entre las fases que constituyen las fracciones del mismo, sino que todos sus componentes se ordenan en una transición gradual que va desde los aceites más ligeros a los asfaltenos más pesados.

Resaltando el hecho de que conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de una fracción de petróleo, así como su polaridad y aromaticidad, también aumenta la complejidad de las moléculas, haciendo más difícil su estudio y separación [16] (ver figura 31).

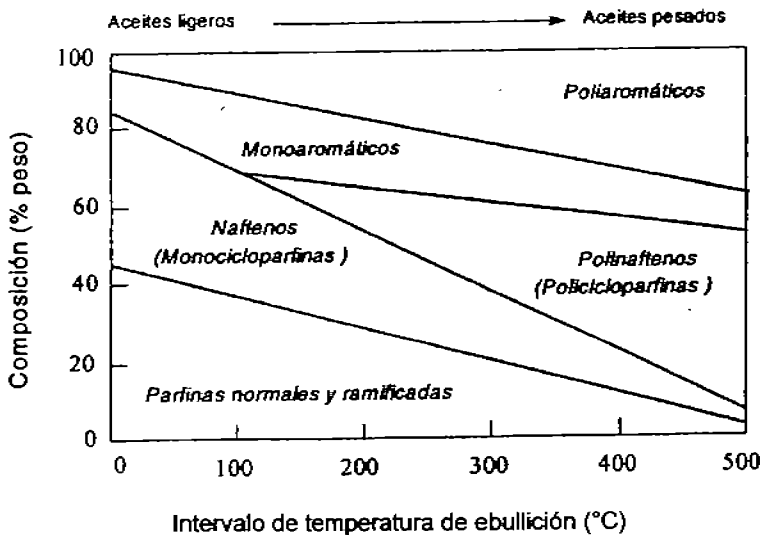


Figura 31. Variación de la composición según intervalo de ebullición [15].

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos sobre los cambios de composición del aceite desasfaltado del crudo Maya durante los procesos de pirólisis se concluye lo siguiente:

- La separación del petróleo en sus fracciones principales se llevó a cabo de manera exitosa utilizando el método propuesto donde se usaron las técnicas: precipitación, cromatografía en columna abierta y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) para separar respectivamente asfaltenos, resinas, compuestos aromáticos y saturados.
- Se confirmó que el aceite desasfaltado de crudo Maya genera asfaleno y éste coque.
- Se confirmó que la temperatura es un factor que afecta la composición del aceite desasfaltado de acuerdo con las fracciones separadas.
- Para llegar a la formación de coque es necesario pasar por la etapa de asfaleno en muestras de este tipo, demostrando que el asfaleno sí es precursor del coque.
- El orden de formación de los productos de pirólisis sigue la misma secuencia que en los experimentos de oxidación con respecto a que las resinas son responsables de la formación del asfaleno.

Resinas → Asfaltenos

- La forma de cómo intervienen las fracciones del petróleo en la formación de asfaltenos y el coque no es del todo clara, pero entre las fracciones que componen al aceite desasfaltado, las resinas toman gran importancia porque son un paso de transición entre el aceite principalmente no polar de baja aromaticidad y el asfaltano altamente polar y muy aromático.
- La participación de compuestos aromáticos en la formación de resinas es muy probable sin embargo la forma cómo se da este fenómeno no ha sido estudiada.
- La espectrometría de masas por el método de desorción de campo (FD) fue exitosamente aplicado a las fracciones de saturados y aromáticos, encontrando que para los compuestos saturados según su espectro, los iones que podrían caracterizar la fragmentación de esta fracción del petróleo serían 282, 268 y 254 m/z ya que aunque la muestra fue sometida a diferentes temperaturas de pirólisis estos iones aparecen en cada uno de los espectros, con respecto a la fracción de aromáticos, sus espectros son muy distintos entre sí, demostrando que los compuestos de esta fracción del petróleo sufren transformaciones durante el proceso de pirólisis y debido a la gran cantidad de señales presentes en los

espectros es imposible la identificación de iones característicos de la fragmentación.

- El programa de cómputo para obtener la composición por el método FD del ion padre, para las fracciones parafínicas y aromáticas desarrollado por Nippon Oil Co., LTd dió como resultado que para compuestos saturados la muestra contiene parafinas y cicloparafinas (mono, di, tri, tetra, penta, hexa) mientras que para compuestos aromáticos contiene benceno y naftabenceno(mono, di, tri, tetra, penta, hexa) todos estos compuestos en diferentes proporciones para cada temperatura demostrando que la temperatura altera la composición de la muestra.

BIBLIOGRAFIA

1. - ANDERSEN S. I. et al.,(2001), "Petroleum resins: separation, character and role in petroleum" *Petroleum science and technology*, 19(1 and 2), 1-34
2. - BUENROSTRO G. E. (2002), *Caracterización y modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos*, UNAM, México D.F.
- 3.- CHAFFIN M. J. et al., (1996), "The use of HPLC to dereminate the saturate content of heavy petroleum products" , *J. Lid. Chrom and Rel. Technol.*, 19(10), 1669-1682.
- 4.- CHANG S. H et al., (1991), " On-Line Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry for Heavy Hydrocarbon Characterization " *Energy and Fuels*, 5, 395-398.
- 5.- DOUDA J. et al., (2003), "Pyrolysis applied to study of a Maya asphaltene", *J Anal Appl. Pyrolysis*,1658, 1-12
- 6.- DURST, H.D et al. (1985), *Química Orgánica Experimental*, Reverté, México D. F., 592
- 7.- GARCIA, S. et all., "Efecto de la fracción de asfaltenos en la formación y crecimiento de la mesofase" http://liq.cooord.usb.ve/pdf/miniproyecto/arb-jul2001/garcia_rodriguez/pdf
- 8.- MARTINEZ A. C., (2003), *Precipitación y caracterización de asfaltenos en un sistema a presión a partir del petróleo crudo Maya*, UAM, México D.F.
- 9.- MOSCHOPEDIS, S.E. et al., (1976), *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, 45,78
- 10.- NALI M. et al., (1993), "Pyrolysis/Gas Chromatography/ Mass Spectrometry in the Analysis of Asphaltenes" *Rapit Comm. Mass Spectro...*, 7, 684-687
- 11- PASADANSKI N. et al., (2000), "A novel approach for the quantitation of the hydrocarbon groups in heavy petroleum fractions by HPLC- Ri Analysis", *Energy and Fuels*, 3 – 6

- 12- SAROWHA S.L.S., et al. (1996), "HPLC quantitation of hydrocarbon class types in cracked products ", Fuel, 75(15),1743-1747
- 13-SHEU, E.Y. et al., (1995), "Asphaltenes (Fundamentals and applications) ", Plenum Press, ISBN 0-306-45191-3, New York, Chapters 1 y 2
- 14- SKOOG, D. A et al (1994), Análisis Instrumental, McGraw-Hill, España, 935
- 15 SOTO, J. L, Química Orgánica Vol. II Hidrocarburos y sus derivados halogenados, Síntesis, España
- 16- SPEIGHT J.G.(1999). The Chemistry and Technology of Petroleum, 3^{ra} Ed, Marcel Dekker, New York US Chapters 8, 9, 10 y 11.
- 17-TREJO Z. F. (2002), Precipitación, fraccionamiento y caracterización de asfaltenos de diferentes crudos. IPN, Mexico D.F.
- 18- VALIENTE B. A. (1990), Diccionario de Ingeniería Química, Addison Wesley Longman, UNAM, Mexico D.F.
- 19- VELASQUEZ M.(1961), Asfalto, Dossat S.A. Madrid España, 12-24
- 20-VIDA, O. A. (1996), Introducción a la Química Industrial, 2^{da} Ed, Reverté, España, 293 – 337
- 21- WILHELMS. A., et al., (1993), " Characterization of asphaltenes by pyrolysis – field ionization mass spectrometry – some observations", Org. Geochem, 20(7), 1049-1062.
- 22- YASAR M., et al.,(2001) . Energy Fuels, 15, 504-509
- 23.-ASTM Standards:
D 2007 - 98 Standar Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method

D 2549 – 91 Standar Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High – Boiling by Elution Chromatography

D 4124 – 91 Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions

Anexo 1

a) Cálculos del porcentaje de masa de la fracción separada aplicado a la metodología para la separación de productos de pirólisis:

$$\%F = (A/B) \times 100$$

Donde:

%F = es el porcentaje de masas de la fracción separada (coque (C), asfalteno (AF) y aceite desasfaltado(AD))

A = masa de la fracción

B = masa de la muestra

$$\%G = 100 - (C+AF+AD)$$

Donde:

%G= es el porcentaje de gas generado durante la pirólisis

b) Cálculos del porcentaje de masa de la fracción separada aplicado a la metodología para el fraccionamiento del aceite desasfaltado producto de pirólisis:

$$\%FAD = A (\%AD/B)$$

Donde:

%FAD = es el porcentaje de masas de la fracción separada (resinas (R), aromáticos (AR) y saturados (S)).

A = masa de la fracción

B = masa de la muestra

Anexo 2

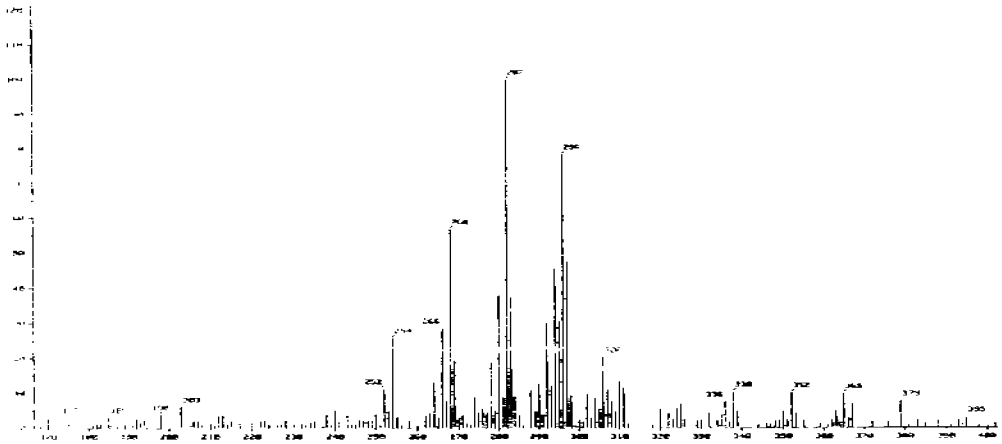


Figura 29. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados obtenida de aceite desafaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

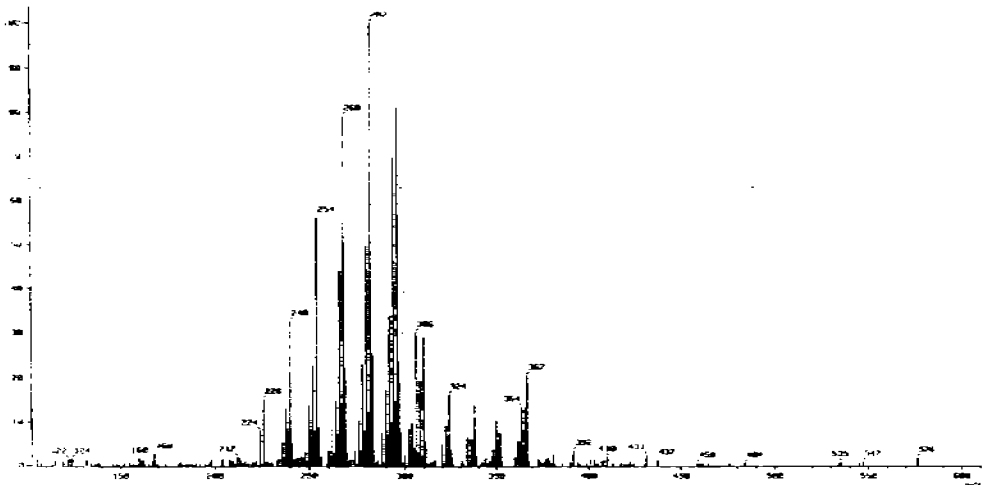


Figura 30 Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados separa de aceite desafaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 400°C por 30 min

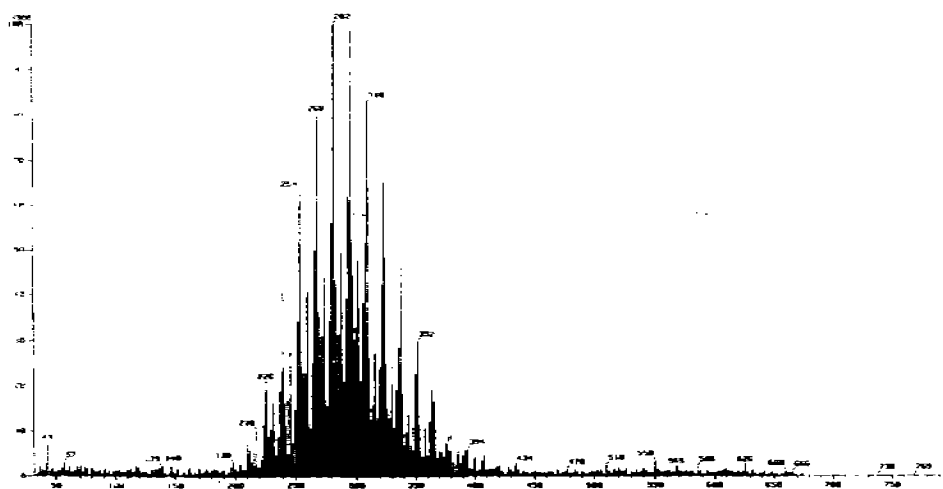


Figura 31. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos saturados obtenida de aceite desasfaltado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 450°C por 30 min

Anexo 3

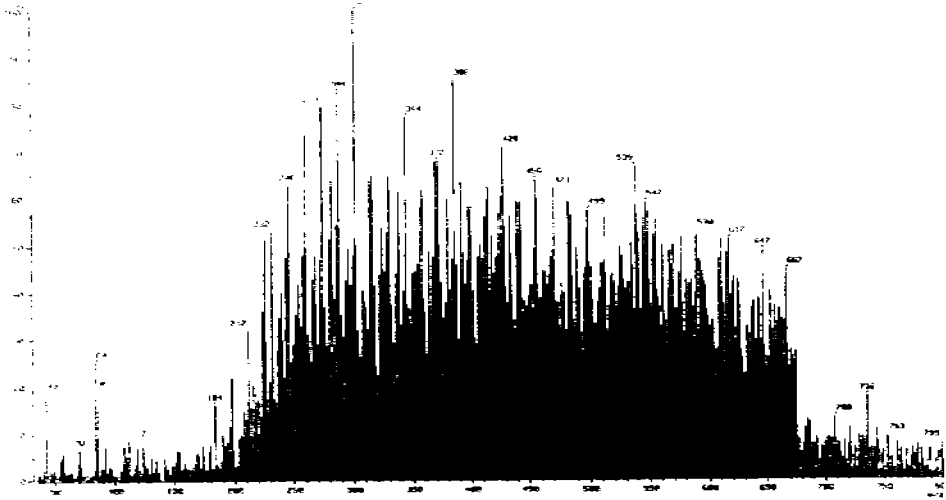


Figura 33. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos obtenida de aceite desulfurado de crudo Maya expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

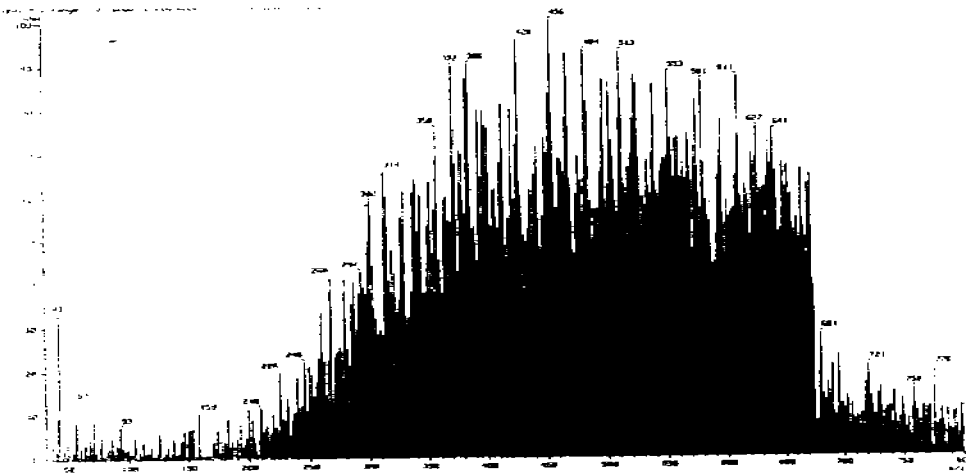


Figura 34. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos separada de aceite desulfurado de crudo Mara expuesto a pirólisis de 350°C por 30 min

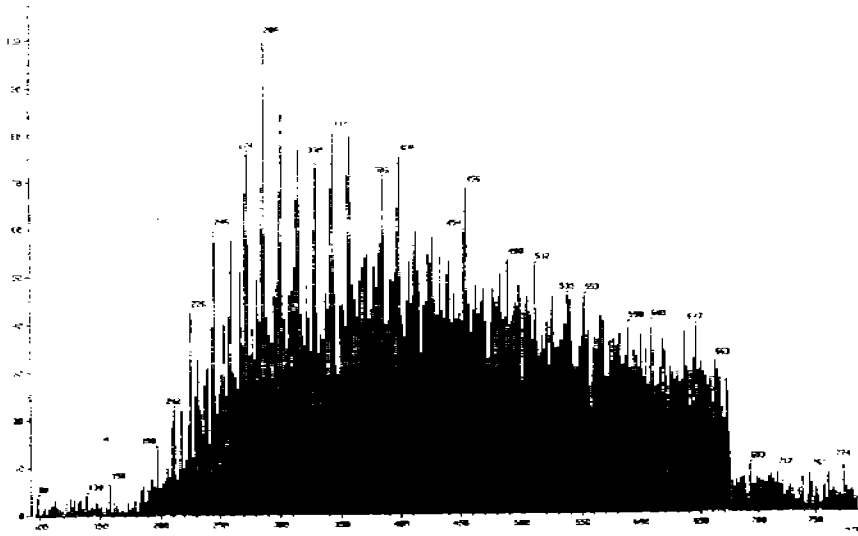


Figura 35. Espectro de masas por método desorción de campo (FD) para la fracción de compuestos aromáticos obtenida de aceite desfaltado crudo Maya expuesto a pirólisis de 450°C por 30 min

Anexo 4

Distribución de saturados productos de pirólisis de aceite desasfaltado a diferentes temperaturas

Clase de compuestos	I	II	III	IV	V	VI	VII	Total
% en peso de saturados 350 °C	44.9	21.6	15.0	7.3	6.0	1.9	3.4	100
% en peso de saturados 400 °C	45.4	27.8	15.0	5.8	3.2	1.5	1.2	100
% en peso de saturados 450 °C	31.1	20.2	11.9	5.5	15.5	9.6	6.2	100

Clases y fórmulas empíricas, I: $C_nH(2n+2)$, parafinas; II: $C_nH(2n)$, monocicloparafinas; III: $C_nH(2n-2)$, diciclo-parafinas; IV: $C_nH(2n-4)$, triciclo-parafinas; V: $C_nH(2n-6)$, tetraciclo-parafinas; VI: $C_nH(2n-8)$, pentaciclo-parafinas, VII: $C_nH(2n-10)$, hexaciclo-parafinas.

Distribución de aromáticos productos de pirólisis de aceite desasfaltado a diferentes temperaturas

Clase de compuestos	I	II	III	IV	V	VI	VII	Total
% en peso de aromáticos 350 °C	19.8	15.9	11.8	15.7	14.3	11.2	11.4	100
% en peso de aromáticos 400 °C	18.6	15.2	12.8	14.9	14.0	11.7	12.8	100
% en peso de aromáticos 450 °C	19.5	16.9	13.0	14.6	13.0	11.6	11.2	100

Clases y fórmulas empíricas, I: $C_nH(2n-6)$, benceno; II: $C_nH(2n-8)$, mononaftenbenceno; III: $C_nH(2n-10)$, dinaftenbenceno; IV: $C_nH(2n-12)$, trinaftenbenceno; V: $C_nH(2n-14)$, tetraaftenbenceno; VI: $C_nH(2n-16)$, pentaftenbenceno, VII: $C_nH(2n-18)$, hexaaftenbenceno