



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

CAMBIOS ESTRUCTURALES EN LOS ASFALTENOS  
DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO CATALITICO  
DE CRUDOS PESADOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA**

INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A :

**FERNANDO TREJO ZARRAGA**

TUTOR:

**DR. JORGE ANCHEYTA JUAREZ**

2006





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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera  
Secretario: Dr. Jorge Ancheyta Juárez  
1<sup>er</sup> Vocal: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís  
2<sup>do</sup> Vocal: Dr. Mohan Singh Rana  
3<sup>er</sup> Vocal: Dr. Sergio Ramírez Amador  
1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Carlos Lira Galeana  
2<sup>do</sup> Suplente: Dr. Samir Kumar Maity

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Química  
Instituto Mexicano del Petróleo

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

---

Firma

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado durante la realización de este trabajo de tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química por permitirme ser parte de su comunidad.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades recibidas para la realización del presente trabajo, particularmente al Programa de Procesos y Reactores. Muy en especial al Dr. Jorge Ancheyta Juárez porque siempre me brindó su apoyo y a quien guardo un profundo respeto por todas sus enseñanzas.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera quien siempre me orientó de la mejor manera en todas mis dudas. Agradezco todos los apoyos y orientación recibidos.

Al Dr. Ernesto Mariaca Domínguez por todos sus comentarios valiosos y su disposición en todo momento.

A los M. en C. Guillermo Centeno Nolasco, Gustavo Marroquín Sánchez y Fernando Alonso Martínez por su apoyo durante la etapa experimental de este trabajo.

## **DEDICATORIAS**

A mis padres, por creer en mí y apoyarme siempre incondicionalmente. Este trabajo más que mío, es de ustedes.

A mis hermanos por animarme y estar conmigo en todo momento.

A todos mis amigos del Laboratorio de Síntesis e Hidrotratamiento: Lupita, Martha, Consuelo, Lucy, Bertha, Armando, Fabián, Sergio, Víctor Hugo, José Guadalupe (Lupillo), Miguel Angel, Daniel, Vicky. A todos aquellos amigos que también pasaron por este laboratorio: Fabiola, Luz, Gladys, Anna, Liliana, Ana, Verónica, Luis, Alberto, Toño. A todos ustedes les agradezco su amistad, su confianza y todos los buenos momentos que compartimos. En mí tendrán siempre a un amigo.

## CONTENIDO

	Página
Introducción	1
Resumen	3
Abstract	5
Objetivos	7
Capítulo 1	
Definición de asfaltenos	9
1.1 Definición de asfaltenos	9
1.1.1 Estructura de los asfaltenos	11
1.1.2 Factores que afectan la precipitación de asfaltenos	17
a) Tipo de precipitante	17
b) Relación precipitante/carga	18
c) Tiempo de contacto	18
d) Temperatura de precipitación	19
e) Naturaleza del crudo	19
1.2 Solubilidad de los asfaltenos	20
1.3 Pruebas analíticas para la caracterización de asfaltenos	21
1.3.1 Análisis elemental	22
1.3.2 Absorción atómica	23
1.3.3 Osmometría de presión de vapor	23
1.3.4 Cromatografía de permeación en gel	28
1.3.5 Espectrometría de masas por desorción láser	30
1.3.6 Desorción/ionización con láser asistida con matriz	31
1.3.7 Difracción de rayos X	33
1.3.8 Resonancia magnética nuclear	34
1.4 Fraccionamiento de los asfaltenos	36
1.5 Conclusiones	40
Capítulo 2	
Hidrodesintegración de asfaltenos	41
2.1 Hidrotratamiento de crudos pesados	41
2.2 Variables de operación	43
2.2.1 Presión de reacción	43
2.2.2 Temperatura de reacción	44
2.2.3 Relación hidrógeno/hidrocarburo (H/HC)	44
2.2.4 Espacio-velocidad (LHSV: Liquid Hourly Space Velocity)	45
2.3 Catalizadores	46
2.4 Reacciones comunes de los asfaltenos	49
2.5 Hidrodesintegración de asfaltenos	53
2.5.1 Cambios estructurales de los asfaltenos	53
2.5.2 Cinética de la hidrodesintegración de asfaltenos	57
a) Desintegración térmica y catalítica de asfaltenos puros	57
b) Estudios con crudos hidrotratados	63
2.6 Conclusiones	64
Capítulo 3	

Experimentación	65
3.1 Materias primas	65
3.1.1 Crudo	65
3.1.2 Catalizador	65
3.1.3 Disolventes	66
3.2 Equipo experimental	66
3.2.1 Planta piloto de HDT	66
3.2.2 Equipo de precipitación de asfaltenos	68
3.2.3 Equipo de fraccionamiento de asfaltenos	69
3.3 Pruebas experimentales	70
3.3.1 Precipitación de asfaltenos	70
3.3.2 Fraccionamiento de asfaltenos	72
3.3.3 Cargado y activación del catalizador	74
3.3.4 Pruebas de isothermicidad del reactor	75
3.3.5 Pruebas de repetibilidad	75
3.3.6 Gradientes de difusión	76
a) Gradientes de difusión interna	76
b) Gradientes de difusión externa	77
3.3.7 Experimentos para la obtención de productos hidrotratados y recuperación de asfaltenos	80
3.4 Técnicas de caracterización de asfaltenos	81
3.4.1 Análisis elemental	81
3.4.2 Espectrometría de absorción atómica	82
3.4.3 Peso molecular	82
a) Osmometría de presión de vapor (VPO)	83
b) Cromatografía de permeación en gel (GPC)	83
c) Espectrometría de masas por desorción láser (LDMS)	83
d) Espectrometría de masas por desorción/ionización láser asistida con matriz (MALDI)	84
3.4.4 Difracción de rayos X (XRD)	84
3.4.5 Resonancia magnética nuclear (NMR)	84
Capítulo 4	
Resultados experimentales y discusión	85
4.1 Pruebas preliminares	85
4.1.1 Pruebas de repetibilidad y definición de condiciones en la precipitación de asfaltenos	85
4.1.2 Pruebas de isothermicidad en el reactor de hidrotratamiento	89
4.1.3 Gradientes de difusión interna	91
4.1.4 Gradientes de difusión externa	92
4.1.5 Análisis del patrón de flujo	93
4.2 Caracterización de asfaltenos	94
4.2.1 Análisis elemental y contenido de metales	94
4.2.2 Peso molecular mediante VPO	99
4.2.3 Distribución de pesos moleculares obtenida mediante GPC	101
4.2.4 Distribución de pesos moleculares obtenida mediante LDMS	104
4.2.5 Distribución de pesos moleculares obtenida por MALDI	107
4.2.6 Resonancia magnética nuclear	110
4.2.7 Difracción de rayos X	112
4.3 Efecto de las condiciones de reacción	116

4.3.1	Efecto de la temperatura	117
4.3.2	Efecto de la presión	117
4.3.3	Efecto del espacio-velocidad	118
4.4	Fraccionamiento de los asfaltenos	120
4.4.1	Contenido de metales y análisis elemental	122
4.4.2	Distribución de pesos moleculares mediante la técnica MALDI	126
a)	Efecto de la presión en los asfaltenos fraccionados	130
b)	Efecto de la temperatura en los asfaltenos fraccionados	131
c)	Efecto del espacio-velocidad en los asfaltenos fraccionados	131
4.5	Modelación cinética de la hidrogenación de asfaltenos	132
4.5.1	Experimentos de hidrotreamiento catalítico	132
4.5.2	Modelos cinéticos y ecuaciones básicas	134
a)	Descripción de los modelos	134
b)	Funciones objetivo	137
c)	Estimación de parámetros	139
4.5.3	Fraccionamiento de asfaltenos utilizando los datos de GPC	144
4.6	Perspectivas	154
5	Conclusiones	159
6	Recomendaciones y trabajo futuro	161
7	Bibliografía	162
8	Anexos	171
8.1	Programa en Fortran para el ajuste de datos mediante el modelo sencillo de ley de potencias	171
8.2	Programa en Fortran para el ajuste de datos mediante el modelo que considera a los asfaltenos como moléculas más reactivas y menos reactivas	171
8.3	Programa en Matlab para el ajuste de datos del fraccionamiento de asfaltenos mediante GPC	174
a)	Programa principal para la minimización de los parámetros cinéticos	174
b)	Programa que contiene los valores experimentales	174
c)	Función objetivo que se minimizará	175
8.4	Artículos publicados como resultado de esta tesis	175

## INDICE DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.1.</b> Composición de diferentes tipos de crudos (Speight, 1994)	10
<b>Tabla 1.2.</b> Composición elemental de asfaltenos obtenidos con distintos agentes precipitantes (Speight y Moschopedis, 1979)	11
<b>Tabla 1.3.</b> Análisis elemental de los asfaltenos provenientes de crudos árabes (Shirokoff y col., 1997)	22
<b>Tabla 1.4.</b> Composición elemental de asfaltenos de diferentes lugares geográficos (Speight, 1999a)	24
<b>Tabla 1.5.</b> Composición elemental de asfaltenos (Andersen, 1990)	24
<b>Tabla 1.6.</b> Análisis elemental de dos tipos de asfaltenos (Bansal y col., 2004)	25
<b>Tabla 1.7.</b> Análisis elemental de asfaltenos hidrotratados a distintas condiciones de severidad (Ancheyta y col., 2003)	25
<b>Tabla 1.8.</b> Resonancia magnética nuclear aplicada a asfaltenos provenientes de crudos árabes (Shirokoff y col., 1997)	35
<b>Tabla 1.9.</b> Análisis elemental y propiedades físicas de los asfaltenos obtenidos a partir del aceite crudo Maya (Miller y col., 1998)	38
<b>Tabla 1.10.</b> Peso molecular de asfaltenos y sus fracciones (Nalwaya y col., 1999)	38
<b>Tabla 1.11.</b> Contenido de Fe, Ni y V para la fracción más polar y la menos polar obtenida a partir del crudo Mobil (Nalwaya y col., 1999)	39
<b>Tabla 1.12.</b> Análisis de asfaltenos fraccionados (Tojima y col., 1998)	39
<b>Tabla 1.13.</b> Propiedades de los asfaltenos y sus fracciones (Trejo y col., 2004)	40

<b>Tabla 2.1.</b> Condiciones típicas para el hidrotreamiento (Schuit y Gates, 1973)	45
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades de catalizadores usados para lecho fijo (Kasztelan y col., 1997)	48
<b>Tabla 2.3.</b> Propiedades de los asfaltenos en la alimentación y en residuo hidrotreamido del crudo Hondo (Ware y Dolbear, 1990)	54
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades de asfaltenos y resinas durante la HDM (Seki y Kumata, 2000)	55
<b>Tabla 2.5.</b> Composición química de los asfaltenos (Bartholdy y Andersen, 2000)	56
<b>Tabla 2.6.</b> Rutas principales y productos obtenidos a partir de la desintegración térmica de compuestos modelo similares a los asfaltenos (Chakma, 2000)	59
<b>Tabla 2.7.</b> Parámetros cinéticos obtenidos para los compuestos modelo presentes en asfaltenos sometidos a pirólisis (Chakma, 2000)	61
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades del crudo Maya	65
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades físicas y químicas del catalizador usado	65
<b>Tabla 3.3.</b> Diseño de experimentos para la precipitación de asfaltenos en un sistema agitado y con presión	71
<b>Tabla 3.4.</b> Condiciones de operación para la determinación de la isothermicidad del reactor	75
<b>Tabla 3.5.</b> Condiciones de operación con LHSV constante para la determinación de gradientes externos	79
<b>Tabla 3.6.</b> Condiciones de operación con LHSV variable para la determinación de gradientes externos	80
<b>Tabla 3.7.</b> Pruebas experimentales para la obtención de productos hidrotreamidos	81
<b>Tabla 3.8.</b> Flujos de hidrógeno y crudo Maya	81

<b>Tabla 4.1.</b> Cantidad de asfaltenos precipitada en el sistema presurizado con nitrógeno	87
<b>Tabla 4.2.</b> Composición elemental de los asfaltenos obtenidos en el sistema presurizado con nitrógeno	88
<b>Tabla 4.3.</b> Composición elemental de los asfaltenos obtenidos con el método estándar	89
<b>Tabla 4.4.</b> Comparación de propiedades de asfaltenos obtenidos por dos métodos distintos	89
<b>Tabla 4.5.</b> Condiciones de reacción para la determinación de los perfiles de temperatura en el lecho catalítico	90
<b>Tabla 4.6.</b> Contenido elemental de los asfaltenos provenientes del crudo Maya hidrotratado	96
<b>Tabla 4.7.</b> Peso molecular agregado determinado por VPO en muestras seleccionadas de asfaltenos	101
<b>Tabla 4.8.</b> Parámetros estructurales obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ para los asfaltenos del crudo Maya y productos hidrotratados	111
<b>Tabla 4.9.</b> Parámetros cristalinos de los asfaltenos y productos hidrotratados	113
<b>Tabla 4.10.</b> Fracciones de peso molecular de los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados y sin hidrotratar	147
<b>Tabla 4.11.</b> Constantes obtenidas en la hidrodésintegración de las fracciones pesadas	150
<b>Tabla 4.12.</b> Costos de operación de distintas plantas de procesamiento de cargas pesadas (Refining Processes 1996, 2002)	158

## INDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1.</b> Fraccionamiento del petróleo en 6 fracciones (Speight, 1999a, b)	9
<b>Figura 1.2.</b> Estructura hipotética de los asfaltenos (Beaton y Bertolacini, 1991)	14
<b>Figura 1.3.</b> Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya (Altamirano y col., 1986)	14
<b>Figura 1.4.</b> Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (Speight y Moschopedis, 1979)	15
<b>Figura 1.5.</b> Estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de a) California y b) Venezuela (Speight y Moschopedis, 1979)	15
<b>Figura 1.6.</b> Efecto del número de carbonos del precipitante sobre la concentración de asfaltenos del crudo Árabe Ligero (Corbett y Petrossi, 1978)	18
<b>Figura 1.7.</b> Variación en la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extrapesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo ( <i>n</i> -pentano) usado (Speight y Moschopedis, 1981)	19
<b>Figura 2.1.</b> Secuencia probable con la que se destruyen las micelas de asfaltenos durante la hidrodesintegración (Takeuchi y col., 1983)	51
<b>Figura 2.2.</b> Ruptura de una porfirina (Furimsky y Masoth, 1999)	52
<b>Figura 2.3.</b> Rutas de reacción representativas de la pirólisis de compuestos modelo presentes en los asfaltenos agrupados como alquil-aromáticos, alquil-tetralinas, alquil-naftenos, parafinas y olefinas (Chakma, 2000)	61
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de la planta piloto de HDT	67
<b>Figura 3.2.</b> Reactor de la planta piloto de HDT	68

<b>Figura 3.3.</b> Equipo para la obtención de asfaltenos. (a) Precipitación de asfaltenos, (b) Filtración de asfaltenos, (c) Fraccionamiento de asfaltenos	69
<b>Figura 3.4.</b> Equipo a presión utilizado para la precipitación de asfaltenos	70
<b>Figura 3.5.</b> Esquema del fraccionamiento de asfaltenos	73
<b>Figura 3.6.</b> Influencia del tamaño de partícula del catalizador ( $dp$ ) sobre la conversión (Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999)	77
<b>Figura 3.7.</b> Pruebas de determinación de gradientes externos de transferencia de masa a LHSV constante (Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999)	78
<b>Figura 3.8.</b> Pruebas de determinación de gradientes externos de transferencia de masa a LHSV variable (Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999)	78
<b>Figura 4.1.</b> Pruebas de repetibilidad en la obtención de asfaltenos	86
<b>Figura 4.2.</b> Cantidad de asfaltenos obtenidos como función del tiempo de reflujo	86
<b>Figura 4.3.</b> Perfiles de temperatura sobre el lecho del reactor	90
<b>Figura 4.4.</b> Variación en el contenido de asfaltenos a distintas temperaturas como función del tamaño de partícula y del LHSV. (●) LHSV=0.33 h <sup>-1</sup> , (▲) LHSV=1.0 h <sup>-1</sup>	91
<b>Figura 4.5.</b> Variación en el contenido de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador. (●) 420°C, 0.33 h <sup>-1</sup> , (▲) 420°C, 1.0 h <sup>-1</sup> , (■) 360°C, 0.33 h <sup>-1</sup> , (◆) 360°C, 1.0 h <sup>-1</sup>	92
<b>Figura 4.6.</b> Determinación del flujo volumétrico para minimizar los gradientes de difusión externa. (◆) 360°C, (■) 420°C	93
<b>Figura 4.7.</b> Patrón de flujo en el reactor de hidrotratamiento a distintas condiciones de reacción	94

**Figura 4.8.** Concentración de níquel en los asfaltenos en función de las condiciones de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

98

**Figura 4.9.** Concentración de vanadio en los asfaltenos en función de las condiciones de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

99

**Figura 4.10.** Relación atómica H/C de los asfaltenos obtenidos a partir de los productos de reacción en función de las condiciones de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

100

**Figura 4.11.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>. (a) 70 kg/cm<sup>2</sup>, (b) 85 kg/cm<sup>2</sup>, (c) 100 kg/cm<sup>2</sup>

102

**Figura 4.12.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 70 kg/cm<sup>2</sup>, 1.0 h<sup>-1</sup>. (a) 380°C, (b) 400°C, (c) 420°C

102

**Figura 4.13.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 100 kg/cm<sup>2</sup>. (a) 1.5 h<sup>-1</sup>, (b) 1.0 h<sup>-1</sup>, (c) 0.33 h<sup>-1</sup>

103

**Figura 4.14.** Espectros de LDMS de asfaltenos del crudo Maya

104

**Figura 4.15.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>

105

**Figura 4.16.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 100 kg/cm<sup>2</sup>, 1.0 h<sup>-1</sup>

105

**Figura 4.17.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 100 kg/cm<sup>2</sup>

106

**Figura 4.18.** Espectros de MALDI de asfaltenos del crudo Maya

107

**Figura 4.19.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>

108

**Figura 4.20.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción:  $100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $1.0 \text{ h}^{-1}$

108

**Figura 4.21.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción:  $400^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ kg/cm}^2$

109

**Figura 4.22.** Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ . (A) Asfaltenos del crudo Maya; (B)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=70 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (C)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=85 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (D)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.5$ ; (E)  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (F)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (G)  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (H)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=0.33$

111

**Figura 4.23.** Difractogramas de rayos X. (A) Asfaltenos del crudo Maya; (B)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=70 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (C)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=85 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (D)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.5$ ; (E)  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (F)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (G)  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (H)  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=0.33$

112

**Figura 4.24.** Efecto de la temperatura en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$

118

**Figura 4.25.** Efecto de la presión en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$

119

**Figura 4.26.** Efecto del espacio-velocidad en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$

120

**Figura 4.27.** Concentración de asfaltenos en función del %volumen de *n*-heptano en una mezcla *n*-heptano/tolueno

122

**Figura 4.28.** Contenido de vanadio en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C

123

**Figura 4.29.** Contenido de níquel en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C

124

**Figura 4.30.** Relación atómica H/C en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C

124

- Figura 4.31a.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=70 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  126
- Figura 4.31b.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=85 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  127
- Figura 4.31c.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.5 \text{ h}^{-1}$  127
- Figura 4.31d.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  128
- Figura 4.31e.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=0.33 \text{ h}^{-1}$  128
- Figura 4.31f.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  129
- Figura 4.31g.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  129
- Figura 4.32.** Contenido de asfaltenos como función del espacio-velocidad, presión y temperatura. (◆)  $380^\circ\text{C}$ ; (■)  $400^\circ\text{C}$ ; (▲)  $420^\circ\text{C}$  133
- Figura 4.33.** Contenido de metales en los productos hidrotratados en función de la conversión de asfaltenos. (◆)  $380^\circ\text{C}$ ; (■)  $400^\circ\text{C}$ ; (▲)  $420^\circ\text{C}$  134
- Figura 4.34.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 1. (◆)  $380^\circ\text{C}$ ; (■)  $400^\circ\text{C}$ ; (▲)  $420^\circ\text{C}$  140
- Figura 4.35.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 2. (◆)  $380^\circ\text{C}$ ; (■)  $400^\circ\text{C}$ ; (▲)  $420^\circ\text{C}$  141
- Figura 4.36.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 3. (◆)  $380^\circ\text{C}$ ; (■)  $400^\circ\text{C}$ ; (▲)  $420^\circ\text{C}$  142

**Figura 4.37.** Distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados y no hidrotratados

145

**Figura 4.38.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 70 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ , (▲) Fracción  $y_2$ , (●) Fracción  $y_3$ , (—) Resultados del modelo

148

**Figura 4.39.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 85 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ , (▲) Fracción  $y_2$ , (●) Fracción  $y_3$ , (—) Resultados del modelo

149

**Figura 4.40.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 100 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ , (▲) Fracción  $y_2$ , (●) Fracción  $y_3$ , (—) Resultados del modelo

150

**Figura 4.41.** Peso molecular de las fracciones de asfaltenos de los crudos hidrotratados a distintas condiciones de reacción. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ; (●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo

152

**Figura 4.42.** Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos hidrotratados a 380°C y 70 kg/cm<sup>2</sup>. (—) Crudo Maya; (O) LHSV=1.25 h<sup>-1</sup>; (●) LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>; (□) LHSV=0.75 h<sup>-1</sup>

155

**Figura 4.43.** Efecto de la temperatura en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Presión: 100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>

156

**Figura 4.44.** Efecto de la presión en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Temperatura: 400°C, LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>

156

**Figura 4.45.** Efecto del espacio-velocidad en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Presión: 100 kg/cm<sup>2</sup>, T=400°C

156

**Figura 4.46.** Comparación del crecimiento del número de plantas para el procesamiento de cargas pesadas (**Refining Processes 1996, 2002**)

157

## INTRODUCCION

En los últimos años el procesamiento de crudos ligeros ha provocado que sus reservas disminuyen y que se tenga que recurrir cada vez más al procesamiento de crudos pesados y de sus residuos obtenidos a partir de la destilación. De acuerdo con **Kumar y col. (1999)**, al menos el 85% de las reservas petroleras probadas contienen una gran cantidad de material pesado que es difícil de procesar.

Los asfaltenos son la fracción más pesada presente en el crudo y son la causa de problemas de operación ocasionados durante el mejoramiento del crudo y sus residuos. **Ware y Dolbear (1990)** determinaron que los asfaltenos son la fracción más difícil de procesar. Durante el hidrotreamiento, la estabilidad de los productos puede cambiar significativamente ocasionando la precipitación de asfaltenos y la formación de depósitos de coque sobre el catalizador.

Una propiedad importante de los asfaltenos es su peso molecular. La difusión de los asfaltenos en el poro del catalizador depende del tamaño de la molécula, el cual es una función de su peso molecular. Entre las técnicas más ampliamente usadas para la determinación del peso molecular se encuentran la osmometría de presión de vapor y la cromatografía de permeación en gel. Sin embargo, recientemente se han usado otras técnicas para cuantificar el peso molecular, tales como la espectroscopía de masas por desorción láser y la desorción/ionización láser asistida con matriz. Además del peso molecular, otras propiedades que se determinan en los asfaltenos son: análisis elemental (C, H, N, S) y contenido de metales por absorción atómica (Ni y V); la resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos X que permiten determinar parámetros estructurales y cristalinos de las moléculas.

En los primeros estudios de caracterización de asfaltenos se reportaron estructuras de hasta 20 anillos aromáticos fusionados y enlazados a otros núcleos aromáticos mediante cadenas alquílicas o enlaces de azufre. Los datos más recientes sugieren que los asfaltenos son moléculas más pequeñas que incluyen entre 4 y 10 anillos aromáticos fusionados (**Badre y col., 2006**).

Los cambios en la estructura de los asfaltenos durante el hidrotratamiento dependen de las condiciones de reacción. Bajo condiciones severas comúnmente ocurren reacciones de rompimiento de cadenas alquílicas y el factor de aromaticidad aumenta.

Las pérdidas económicas que origina la precipitación de asfaltenos incluyen la desactivación de catalizadores, bajas conversiones hacia destilados intermedios y en el peor de los casos provocan el paro de la planta. Para solucionar los problemas ocasionados por los asfaltenos y para mejorar el diseño de catalizadores es necesario comprender el papel de los asfaltenos durante los procesos de refinación del crudo, por lo que una caracterización detallada permitirá un mejor entendimiento a nivel molecular de la estructura de los asfaltenos.

## RESUMEN

En este trabajo se efectuó el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya en un reactor de lecho fijo variando la presión, la temperatura y el espacio-velocidad, manteniendo constante la relación hidrógeno/hidrocarburo en 5000 ft<sup>3</sup>/bbl. La presión se estudió en el intervalo de 70-100 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura entre 380-420°C y el LHSV entre 0.33 y 1.5 h<sup>-1</sup>. Los experimentos se efectuaron con distintos tamaños de partícula del catalizador encontrándose que con 0.25 mm la reacción se efectuó bajo régimen cinético.

La conversión de asfaltenos fue cercana al 90% bajo las condiciones de reacción más severas y mediante resonancia magnética nuclear, se observó que la reacción de desalquilación juega un papel importante debido a que el número promedio de carbonos en cadenas alquílicas disminuyó cuando la severidad de la reacción aumentó. La reducción del número promedio de carbonos alquílicos favoreció el aumento de la aromaticidad de los asfaltenos y también provocó la reducción de su peso molecular.

Se usaron tres técnicas para determinar la distribución de pesos moleculares: cromatografía de permeación en gel, espectrometría de masas por desorción láser y por desorción/ionización láser asistida con matriz, observándose una buena correspondencia entre las tres técnicas. Con la técnica de osmometría de presión de vapor se estimaron valores de pesos moleculares agregados en lugar de distribuciones y los resultados obtenidos permitieron comprobar que ocurren reacciones de hidrodeseintegración en los asfaltenos a temperaturas y presiones altas y espacios-velocidad bajos.

Las moléculas de asfaltenos son de tamaño variable y por ello se pueden dividir en grupos que presentan propiedades de solubilidad similares entre sí al usar una técnica de fraccionamiento con disolventes como *n*-heptano y tolueno. De este modo se separaron los asfaltenos más aromáticos con mayor contenido de metales de los menos aromáticos con menor contenido de metales. Puede esperarse que los asfaltenos no presenten la misma reactividad debido a que su composición es variable y existan por ello fuerzas de enlace C-C y C-H que son demandantes de energía. Esto último puede ser la causa de que la energía de activación obtenida al aplicar modelos del tipo de ley de potencias y la ecuación de Arrhenius presente valores bajos.

Tomando en consideración lo anterior, se usó un modelo modificado de ley de potencias que considera una fracción más reactiva y otra menos reactiva de asfaltenos que proporcionó buenos ajustes de los datos de concentración experimental de asfaltenos e hidrógeno. La diferencia en reactividades se puede deber a la polidispersidad de los asfaltenos y a que algunas moléculas contienen mayor cantidad de metales que otras.

## ABSTRACT

Catalytic hydrotreating of Maya crude oil was carried out in this work in a fixed-bed reactor at different pressure, temperature, and space-velocity, keeping constant the hydrogen-to-oil ratio at 5000 scf/bbl. Pressure was varied between 70-100 kg/cm<sup>2</sup>, temperature between 380-420°C and LHSV between 0.33 and 1.5 h<sup>-1</sup>. Experiments were done with different catalyst particle sizes and it was found that with 0.25 mm, the reaction was performed under kinetic regime.

Asphaltenes conversion was close to 90% at the most severe reaction conditions. By means of nuclear magnetic resonance, it was observed that dealkylation reaction plays an important role due to the shortening of the average number of carbons in alkyl side chains as the reaction severity was increased. The reduction of the average number of carbons in alkyl side chains favored the increase of the aromaticity factor of asphaltenes and the reduction of molecular weight.

Three different techniques were employed for determining the molecular weight distribution of asphaltenes such as gel permeation chromatography, laser desorption mass spectrometry and matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. A good correspondence was observed between the three techniques. With vapor pressure osmometry aggregate molecular weights were estimated instead of molecular weight distributions and the results allowed to corroborate that hydrocracking reactions of asphaltenes are occurring at high temperature and pressure and low space-velocity.

Asphaltenes molecules possess different sizes and this characteristic can be used for separating them into groups with similar solubility properties by employing a solvent fractionation technique with *n*-heptane and toluene. More aromatic asphaltenes with higher metal content were separated from the less aromatic and metal content asphaltenes. It can be expected that asphaltenes exhibit different reactivities since their chemical composition is not the same and originate that energy-demanding reactions have diverse C-C and C-H bond-breaking energies. This can be the reason for which the activation energy obtained by using power-law models and the Arrhenius' equation shows low values.

Taking into account the aforementioned considerations, a modified power-law model considering a more reactive fraction and a less reactive fraction of asphaltenes was employed, which gave us a good experimental data correlation. Different reactivities can be originated by polydispersity of asphaltenes and it is influenced by the metals content in their molecules.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Analizar el efecto del hidrotratamiento catalítico del crudo Maya bajo diferentes condiciones de reacción en el contenido y propiedades de los asfaltenos y estudiar los cambios estructurales que presentan.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

Hidrotratar el crudo Maya en un reactor de lecho fijo a distintas condiciones de operación empleando un catalizador comercial.

Caracterizar los asfaltenos precipitados a partir del crudo hidrotratado mediante diferentes técnicas como son: análisis elemental, absorción atómica, osmometría de presión de vapor, cromatografía de permeación en gel, espectroscopía de masas por desorción láser, espectroscopía de masas mediante desorción/ionización asistida con matriz, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X.

Proponer un modelo cinético de la hidrodésintegración de los asfaltenos que represente el comportamiento de los datos de concentración de asfaltenos y de hidrógeno a distintas condiciones de reacción.

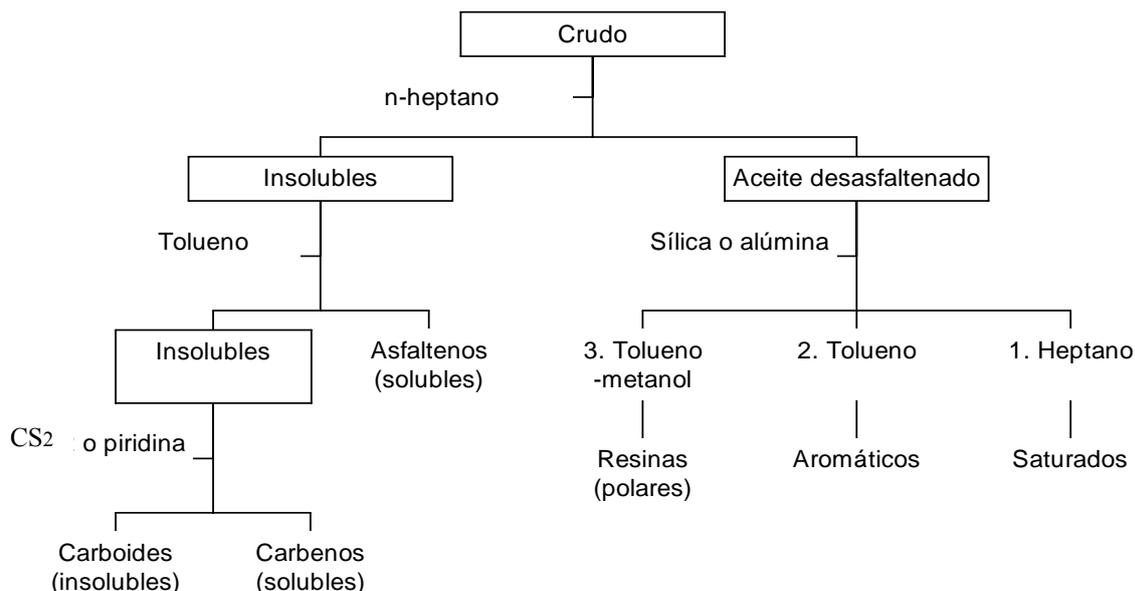
Estudiar la forma en que varía la distribución del peso molecular de los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico utilizando los cromatogramas obtenidos mediante GPC.

# CAPITULO 1

## DEFINICION DE ASFALTENOS

### 1.1 Definición de asfaltenos

El petróleo crudo se puede separar en 6 fracciones como propuso **Speight (1999a, b)**. En la **Figura 1.1** se muestra un ejemplo de dicho fraccionamiento para una alimentación dada.



**Figura 1.1.** Fraccionamiento del petróleo en 6 fracciones (**Speight, 1999a, b**)

Los asfaltenos son una fracción presente en el crudo que se caracterizan por su naturaleza sólida. No poseen un punto de fusión definido y se degradan térmicamente dejando un residuo carbonoso como producto de su descomposición. Se obtienen mediante precipitación a partir del petróleo por la adición de un hidrocarburo no polar. La tensión superficial de los hidrocarburos que precipitan a los asfaltenos es menor de 25 dinas/cm a 25°C. Las sustancias que comúnmente funcionan como precipitantes son: éter, pentano, iso-pentano, hexano, heptano y otras parafinas lineales. Los asfaltenos se disuelven en sustancias que poseen una tensión superficial mayor de 25 dinas/cm, tales como piridina, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno y tolueno (**Mitchell y Speight, 1973**).

Los asfaltenos son por definición, una clase de compuestos que precipitan a partir del petróleo mediante la adición de un mínimo de 40 volúmenes de *n*-pentano o *n*-heptano por cada

volumen de crudo y son solubles en tolueno o benceno. Si se utiliza una cantidad insuficiente de precipitante, las resinas, que son materiales que rodean a los asfaltenos y que se encargan de solubilizarlos dentro del crudo, se adsorben sobre los asfaltenos (**Speight y Moschopedis, 1979**). Dada la complejidad de los mismos, no es posible definirlos con base en sus propiedades químicas, por ello se definen de acuerdo a sus propiedades de solubilidad. Están formados por una combinación de estructuras complejas de carácter aromático, polar, alto punto de ebullición y contenido elevado de metales (**Callejas y Martínez, 2000**). El aspecto físico de los asfaltenos puede variar desde un sólido amorfo de color café oscuro hasta un polvo fino de color negro. En algunos casos, el contenido de asfaltenos en distintas cargas varía desde menos de 0.1 hasta el 45% en peso como se puede ver en la **Tabla 1.1 (Speight, 1994)**.

**Tabla 1.1.** Composición de diferentes tipos de crudos (**Speight, 1994**)

Alimentación	Asfaltenos, % peso	Resinas, % peso	Aceites, % peso
Crudo ligero	<0.1-12	3-22	67-97
Crudo pesado	11-45	14-39	24-64
Residuo	11-29	29-39	<49

El contenido de asfaltenos no sólo influye directamente en el aumento de coque sino que también afecta la velocidad de ciertas reacciones, por ejemplo la hidrodesulfuración. El contenido de carbón Conradson, que es una medida de la tendencia hacia la formación de coque en las fracciones de petróleo, aumenta conforme se incrementa el contenido de asfaltenos. Los métodos aplicados en la refinación del petróleo y sus productos dependerán del contenido de asfaltenos en la carga.

La composición elemental de los asfaltenos aislados del crudo utilizando un volumen mayor de 40 partes de precipitante muestra que la cantidad de carbono e hidrógeno tiene muy poca variación y usualmente se reportan valores en el intervalo de  $82\pm 3\%$  de carbono y  $8.1\pm 0.7\%$  de hidrógeno, aunque también se han reportado valores que se encuentran fuera de estos intervalos. El uso de *n*-heptano como precipitante propicia que los asfaltenos obtenidos tengan una relación atómica H/C más baja que la que se obtiene al usar *n*-pentano como precipitante, indicando con ello un mayor grado de aromaticidad al usar *n*-heptano. En forma adicional, las relaciones atómicas N/C, O/C y S/C normalmente son más altas cuando se usa *n*-heptano ya que los asfaltenos obtenidos tienen un mayor contenido de heteroelementos. El empleo de uno u otro precipitante influye en las propiedades de los asfaltenos precipitados.

Usando *n*-heptano se obtienen asfaltenos de alto peso molecular y mayor polaridad, mientras que con *n*-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo aunque se precipita una mayor cantidad que con *n*-heptano (Andersen, 1990; Speight y Moschopedis, 1979). En la **Tabla 1.2** se muestra la composición elemental de los asfaltenos utilizando distintos agentes precipitantes (Speight y Moschopedis, 1979).

**Tabla 1.2.** Composición elemental de asfaltenos obtenidos con distintos agentes precipitantes (Speight y Moschopedis, 1979)

Fuente	Precipitante	Composición, % peso					Relación atómica			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	<i>n</i> -pentano	79.5	8.0	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	<i>n</i> -heptano	78.4	7.6	1.4	4.6	8.0	1.16	0.015	0.044	0.038
Irán	<i>n</i> -pentano	83.8	7.5	1.4	2.3	5.0	1.07	0.014	0.021	0.022
	<i>n</i> -heptano	84.2	7.0	1.6	1.4	5.8	1.00	0.016	0.012	0.026
Irak	<i>n</i> -pentano	81.7	7.9	0.8	1.1	8.5	1.16	0.008	0.010	0.039
	<i>n</i> -heptano	80.7	7.1	0.9	1.5	9.8	1.06	0.010	0.014	0.046
Kuwait	<i>n</i> -pentano	82.4	7.9	0.9	1.4	7.4	1.14	0.009	0.014	0.034
	<i>n</i> -heptano	82.0	7.3	1.0	1.9	7.8	1.07	0.010	0.017	0.036

La variación más notoria en la composición de los asfaltenos se observa en la distribución de azufre y oxígeno. En los asfaltenos precipitados con *n*-heptano, el oxígeno varía de 1.4 a 4.6% por lo que las relaciones atómicas O/C están comprendidas entre 0.012 y 0.044, mientras que el azufre varía de 5.8 a 9.8% y relaciones atómicas S/C están entre 0.026 y 0.046. El contenido de nitrógeno se mantiene sin cambios importantes en su concentración.

**Ware y Dolbear (1990)** estudiaron la química del hidrotreatmento de residuos de petróleo y concluyeron que los asfaltenos son la fracción más difícil de tratar. Durante el hidrotreatmento, la estabilidad de los productos puede cambiar significativamente dando como resultado la precipitación de los asfaltenos y un incremento en la cantidad de coque depositado sobre el catalizador.

### 1.1.1 Estructura de los asfaltenos

En la bibliografía se han reportado estructuras que poseen hasta 10 anillos aromáticos condensados y conectados con otras estructuras mediante enlaces con azufre o mediante cadenas alquílicas. Una molécula promedio puede contener entre 40 y 70 anillos aromáticos en los cuales se encuentran diversos heteroátomos como S, N, O, Ni y V principalmente. Los

metales como Ni y V se encuentran tanto en el crudo como en el interior de los asfaltenos. Ambos metales tienden a formar parte de complejos denominados porfirinas. La concentración de vanadilporfirinas en asfaltenos es de 3 a 5 veces mayor que en el crudo, pero el contenido de vanadio que forma parte de los asfaltenos representa sólo entre 6 y 10% del contenido total de vanadio en el crudo. El níquel en los asfaltenos está presente en su mayoría en estructuras de tipo no porfirínico.

Las porfirinas de vanadio se pueden distinguir al usar un espectrofotómetro en la región que comprende los 570 nm mientras que las porfirinas de níquel aparecen en la región de 550 nm (**Mejlholm, 2000**). Las porfirinas presentes en las moléculas de asfaltenos son estructuras muy difíciles de desintegrar debido a su alta estabilidad química (**Beaton y Bertolacini, 1991**).

Los asfaltenos provenientes de crudos pesados están constituidos por moléculas aromáticas polinucleares a las cuales se unen cadenas alquílicas (**Dickie y Yen, 1967**). Las moléculas de asfalto se van agrupando en capas de hasta 5 ó 6 unidades, las cuales se encuentran rodeadas por maltenos (que son todas aquellas estructuras distintas a los asfaltenos que se caracterizan por ser solubles en *n*-pentano o *n*-heptano). Los maltenos están formados por compuestos saturados, compuestos mono- y di-aromáticos y resinas, principalmente. En conjunto, todas estas estructuras se agrupan en solución dentro del petróleo crudo formando estructuras micelares que consisten de varias capas de asfaltenos rodeadas por maltenos, considerando este tipo de asociación como un arreglo macroestructural.

El tamaño de los arreglos macroestructurales depende del número de moléculas de asfaltenos que se apilen entre sí. Para asfaltenos de bajo peso molecular (hasta 1000 g/gmol), el arreglo consiste únicamente de anillos aromáticos, estructuras nafténicas y en la parte más externa se encuentran unidas cadenas alquílicas. Los asfaltenos de mayor peso molecular (superior a 1000 g/gmol) constan de varias estructuras asfálticas apiladas (**Chakma, 2000**).

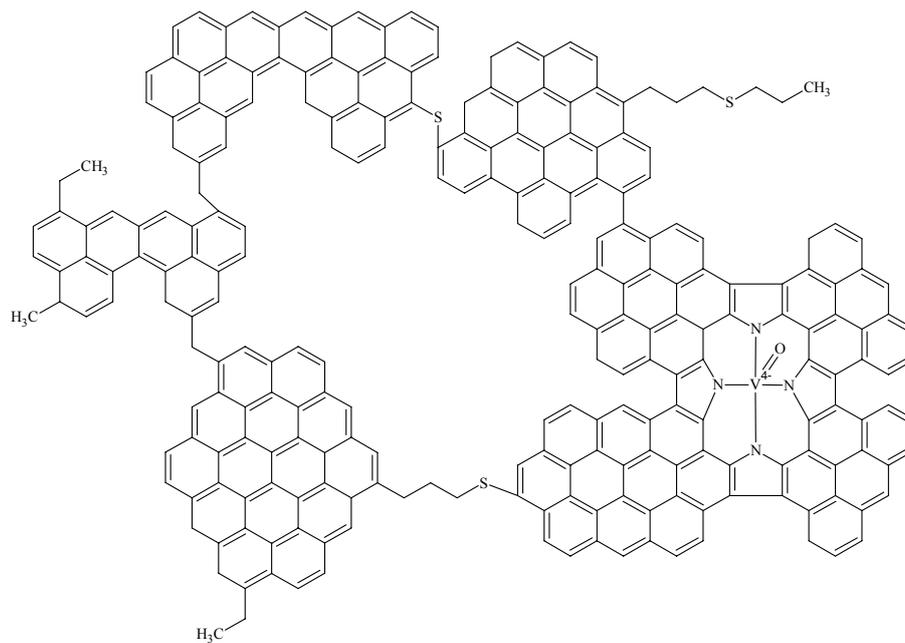
El núcleo de la molécula de asfalto es hidrofílico mientras que la parte más externa es hidrofóbica. Las moléculas pueden interactuar con el agua y formar interfases favorecidas por el núcleo polar hidrofílico, mientras que las moléculas que rodean el núcleo permanecen en la fase aceitosa no polar (**Gawrys, 2002**).

**Speight y Moschopedis (1981)** propusieron una estructura hipotética que constaba de 12 anillos aromáticos condensados para los asfaltenos provenientes del crudo extrapesado Athabasca. Dichas estructuras estaban unidas a cadenas alifáticas, estructuras nafténicas y presentaban enlaces con heteroátomos.

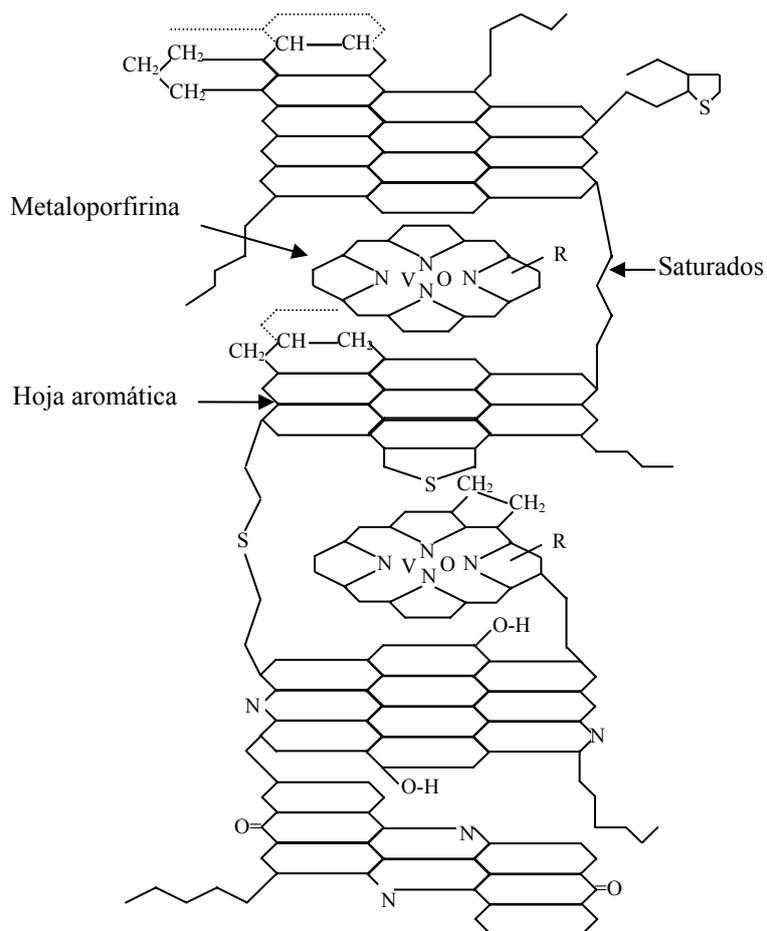
**Beaton y Bertolacini (1991)** propusieron otra estructura hipotética en la cual aparecen núcleos aromáticos enlazados mediante cadenas alquílicas laterales o puentes de azufre. Este modelo también involucra a las porfirinas, cuyo núcleo está formado por Ni ó V enlazándose con N. En la **Figura 1.2** se observa el modelo propuesto por estos autores.

La longitud de las cadenas alquílicas ha sido objeto de varios estudios. Mediante técnicas espectrométricas se determinó que la longitud de dichas cadenas variaba de 3 a 6 átomos de carbono (**Mojelsky y col., 1992**). Otros estudios realizados mediante reacciones de pirólisis de asfaltenos revelaron que la longitud de las cadenas alquílicas era de hasta 30 carbonos enlazadas en forma covalente al núcleo de la unidad asfálténica (**Speight, 1981; Savage y Klein, 1989**).

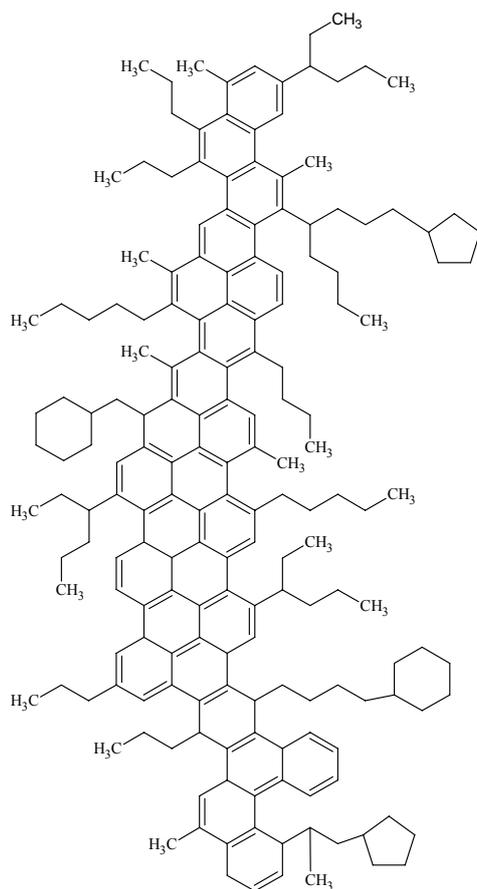
Los estudios efectuados para describir la estructura molecular de los asfaltenos se basan en técnicas analíticas de resonancia magnética nuclear y espectroscopía, de modo que resulta difícil establecer un modelo único. En la **Figura 1.3** se muestra una molécula hipotética de los asfaltenos del crudo Maya (**Altamirano y col., 1986**). En la **Figura 1.4** se muestra la estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak y en la **Figura 1.5** los provenientes de un crudo de California y de Venezuela (**Speight y Moschopedis, 1979**).



**Figura 1.2.** Estructura hipotética de los asfaltenos (Beaton y Bertolacini, 1991)

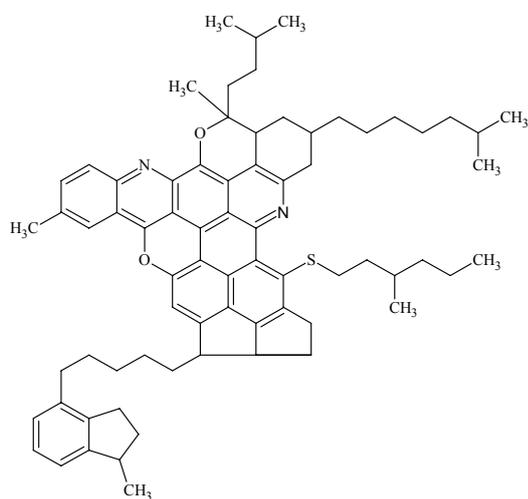


**Figura 1.3.** Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya (Altamirano y col., 1986)

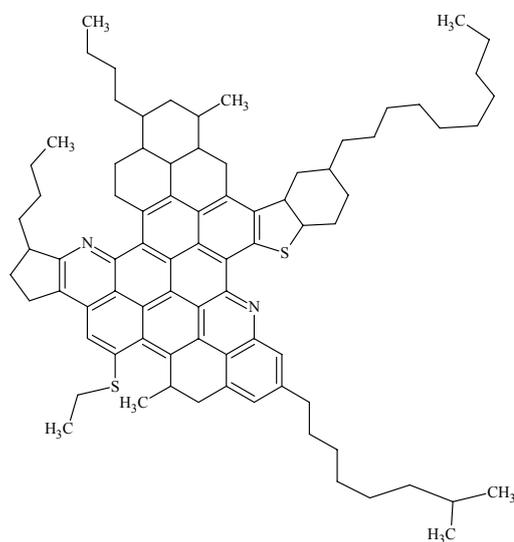


**Figura 1.4.** Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (**Speight y Moschopedis, 1979**)

a)



b)



**Figura 1.5.** Estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de a) California y b) Venezuela (**Speight y Moschopedis, 1979**)

**Bestougeff y Byramjee (1994)** establecieron que las características principales de los asfaltenos es su esqueleto formado por átomos de carbono e hidrógeno. De acuerdo con sus resultados, los asfaltenos están constituidos por un núcleo aromático, estructuras nafténicas y cadenas laterales. Toda molécula de asfaleno se caracteriza por presentar estos tres elementos estructurales en común.

**Mullins y Groenzin (1999)** estudiaron el tamaño de los asfaltenos mediante técnicas de despolarización fluorescente. El diámetro de las moléculas de asfaltenos estuvo comprendido entre 12 y 24 Å con un peso molecular estimado entre 500 y 1000 g/mol que corresponde a estructuras aromáticas con 7 anillos en su núcleo.

**Miller y col. (1998)**, mediante el uso de técnicas de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear, propusieron que la molécula de los asfaltenos posee en su núcleo 6 anillos aromáticos con grupos alquílicos unidos a él con una longitud de 8 carbonos. Aproximadamente el 25% de todo el azufre se encuentra en el núcleo aromático junto con la mayoría del nitrógeno y oxígeno. Los asfaltenos se asocian entre sí formando micelas.

**Shirokoff y col. (1997)** establecieron que los asfaltenos son estructuras poliaromáticas condensadas con constituyentes heteroatómicos, alquílicos y cicloalquílicos. Sus estudios mediante difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear mostraron que los asfaltenos tienden a apilarse entre sí. Los autores determinaron para el caso de los asfaltenos de crudos árabes, que el número de capas aromáticas apiladas en una micela fue de 8 aproximadamente. Los asfaltenos estudiados presentaron distintas relaciones atómicas H/C, los valores altos de esta relación indican la presencia de cadenas alquílicas lineales largas y de tipo alifático, mientras que un valor bajo indica la presencia de un gran número de anillos aromáticos y una carencia notoria de carbono alifático ya que predomina el de tipo aromático. El factor de aromaticidad es una buena medida de qué tan aromática es una estructura de asfaltenos y se define como la relación entre el número de carbonos aromáticos respecto al número total de carbonos.

### ***1.1.2 Factores que afectan la precipitación de asfaltenos***

La composición de los asfaltenos depende de la naturaleza del agente precipitante que se use, el tiempo de contacto entre el crudo y el precipitante, la temperatura de precipitación y la naturaleza del crudo (Speight, 1999a; Mejlholm, 2000).

#### ***a) Tipo de precipitante***

Los asfaltenos pueden precipitarse a partir del crudo mediante la adición de un hidrocarburo parafínico. Las sustancias que precipitan asfaltenos en mayor cantidad van de acuerdo al siguiente orden:

olefina terminal < *n*-parafinas < iso-parafinas

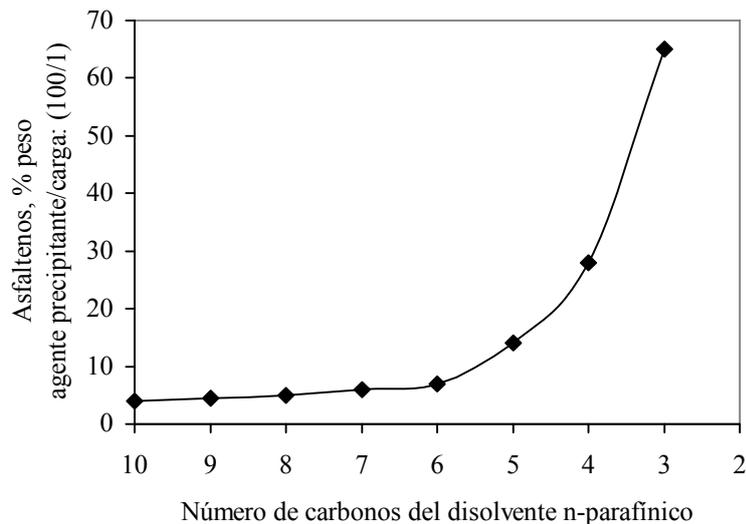
Las sustancias que disuelven a los asfaltenos tienen el siguiente orden:

cicloparafinas < aromáticos

Otros disolventes efectivos son: piridina, nitrobenzono, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono (Mitchell y Speight, 1973).

Debido a que el procedimiento de precipitación de los asfaltenos empleando *n*-heptano es fácil de llevar a cabo y se obtiene buena repetibilidad, se ha optado por utilizar *n*-heptano como precipitante (Tojima y col., 1998).

El tipo de precipitante empleado tiene un efecto importante en la concentración de los asfaltenos ya que ésta cambia dependiendo del número de carbonos que posee el precipitante, no habiendo una diferencia significativa en la concentración obtenida entre el *n*-heptano y los alcanos más pesados (Corbett y Petrossi, 1978; Alboudwarej y col., 2002). En la **Figura 1.6** se muestra la variación en la concentración de asfaltenos como función del número de carbonos del precipitante.



**Figura 1.6.** Efecto del número de carbonos del precipitante sobre la concentración de asfaltenos del crudo árabe ligero (**Corbett y Petrossi, 1978**)

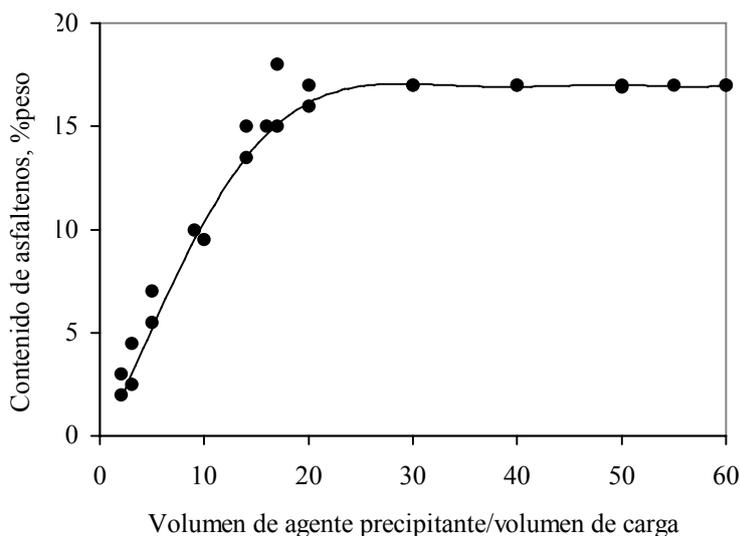
### ***b) Relación precipitante/carga***

La relación más comúnmente empleada para lograr una adecuada precipitación de los asfaltenos con el empleo de hidrocarburos líquidos de punto de ebullición bajo es de 40:1 (**Speight y Moschopedis, 1981**). En la **Figura 1.7** se muestra la variación en la concentración de asfaltenos respecto a la cantidad de hidrocarburo usado, en este caso *n*-pentano.

Como puede observarse para relaciones precipitante/carga superiores a 30:1 la concentración de asfaltenos prácticamente no varía, es por este motivo que se emplea la relación 40:1 para asegurar que la concentración de asfaltenos precipitados no cambie. La misma relación la recomiendan **Alboudwarej y col. (2002)**.

### ***c) Tiempo de contacto***

El tiempo de contacto entre el precipitante y el crudo es variable, ya que no existe un método único para la obtención de asfaltenos. Sin embargo, con base en el método ASTM-D-3279 (**1997**), el tiempo para lograr una adecuada precipitación de asfaltenos es de 15 a 20 minutos bajo condiciones de reflujo, ya que la temperatura favorece la precipitación y con ello se evita tener que realizarla empleando mayor tiempo a temperatura ambiente (**Alboudwarej y col., 2002**).



**Figura 1.7.** Variación en la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extrapesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo (*n*-pentano) usado (**Speight y Moschopedis, 1981**)

#### ***d) Temperatura de precipitación***

El uso de alcanos lineales en la determinación del contenido y estructura de asfaltenos se reporta comúnmente en la literatura, sin embargo, hay pocos estudios que muestran el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos (**Andersen y Birdi, 1991**).

Se ha demostrado que la solubilidad de los asfaltenos tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura, lo cual provoca que se afecte el equilibrio en el seno del crudo, originando con ello la precipitación de los mismos (**Speight y Moschopedis, 1981**).

La obtención de cantidades significativamente mayores de asfaltenos a temperaturas más altas se debe a que el calor de vaporización y la tensión superficial del precipitante disminuyen, originando que tenga menos resistencia para penetrar entre las moléculas, disolver los maltenos y precipitar a los asfaltenos (**Mitchell y Speight, 1973**).

#### ***e) Naturaleza del crudo***

La concentración de asfaltenos que se obtiene a partir de distintos crudos varía dependiendo del origen de los mismos, de la profundidad desde la que se extraen, de la gravedad específica que poseen (o la gravedad API del crudo) y del contenido de azufre. Las características

estructurales de los asfaltenos son casi constantes a pesar de que provengan de distintos crudos (**Speight y Moschopedis, 1981**).

## 1.2 Solubilidad de los asfaltenos

El petróleo es una mezcla compleja donde la solubilidad de una fracción frecuentemente depende de las otras fracciones. Por ejemplo, las resinas se asocian con los asfaltenos mediante interacciones por puentes de hidrógeno logrando dispersarlos adecuadamente. La precipitación o separación de los asfaltenos puede atribuirse a los cambios en las propiedades del crudo debido a variaciones en la temperatura o presión.

**Andersen y Speight (1999)** dividieron en tres categorías el proceso mediante el cual los asfaltenos se solubilizan:

- Distribución entre las fases líquida (1) y sólida (2)  
 $\text{Asfaltenos (1)} \leftrightarrow \text{Asfaltenos (2)}$
- Asociación de moléculas de asfaltenos  
 $A_1 + A_{i-1} \leftrightarrow A_i$
- Interacción con resinas y solubilización  
 $A + R \leftrightarrow A-R$

La asociación de asfaltenos con maltenos depende de la solubilidad de estos en el crudo o en el disolvente adicionado. Consecuentemente, el grado de solubilización de los asfaltenos disminuye al agregar ciertos alcanos líquidos en los cuales los maltenos son solubles pero los asfaltenos no (**Andersen y Birdi, 1991**).

Conforme el líquido que mantiene disperso a los asfaltenos se vuelve más parafínico (menos aromático) como producto de la desintegración de los asfaltenos, éstos llegan a ser más aromáticos y polares, de modo que la zona estable dentro del crudo empieza a disminuir al mismo tiempo que la zona inestable constituida por los asfaltenos, empieza a aumentar hasta el punto en que las especies más polares precipitan del seno del líquido (**Speight, 1994**). De acuerdo con **Mejlholm (2000)**, durante los procesos térmicos, el núcleo de los asfaltenos se vuelve más polar conforme los fragmentos parafínicos se separan de los anillos aromáticos a causa del rompimiento de los enlaces entre los átomos de carbono. El sistema aromático que

queda después del proceso térmico es menos soluble en el medio debido a que se torna más parafínico el ambiente que rodea a los asfaltenos.

### **1.3 Pruebas analíticas para la caracterización de asfaltenos**

En la caracterización de los asfaltenos, el peso molecular representa una de las propiedades más importantes de los mismos. La difusión de una molécula de asfalteno sobre los poros del catalizador depende de la relación que guarde el tamaño de la molécula respecto al diámetro de poro, lo cual está relacionado directamente con su peso molecular. Esta propiedad debe tomarse en cuenta en el diseño de catalizadores capaces de procesar cargas con contenidos de asfaltenos cada vez mayores (**Mejlholm, 2000**).

De acuerdo con **Yang y Guin (1998)**, existe una amplia variedad de técnicas experimentales para la determinación del peso molecular de asfaltenos, las más comunes son la osmometría de presión de vapor, la cromatografía por permeación en gel y la espectrometría de masas.

**Peramanu y col. (1999)** hicieron una distinción entre los métodos absolutos y relativos para determinar el peso molecular de los asfaltenos. Los métodos absolutos proporcionan el peso molecular absoluto sin el uso de algún estándar mientras que los métodos relativos requieren de la calibración con algún estándar de peso molecular conocido. Los métodos para la obtención del peso molecular se clasifican en aquéllos que proporcionan un valor promedio y los que proporcionan una distribución completa. En los métodos absolutos se encuentran clasificados la osmometría de membrana, crioscopia y mediciones basadas en la dispersión de luz que determinan el peso molecular promedio, mientras que la ultracentrifugación proporciona la distribución del peso molecular. En los métodos relativos se encuentra la osmometría de presión de vapor que determina el peso molecular promedio y la cromatografía de permeación en gel que determina la distribución del peso molecular.

Existe una variedad muy amplia de pesos moleculares de asfaltenos reportados en la literatura. La discrepancia depende del método aplicado y las condiciones experimentales tales como el disolvente, la concentración del soluto, la temperatura, el origen del crudo y las condiciones de tratamiento.

**Bestougeff y Byramjee (1994)** resumieron algunos intentos hechos para determinar el peso molecular de los asfaltenos, encontrando que los asfaltenos son unidades monoméricas en naturaleza y poseen pesos moleculares promedio entre 500 y 800 g/mol, mientras que en otros casos el peso molecular promedio es mayor de 1000 g/mol. **Yen y Chilangarian (1994)** reportaron que el peso molecular se encuentra entre 1000 y 10000 g/mol.

A continuación se describen las técnicas más comunes para la caracterización de los asfaltenos, mismas que sirvieron para analizar los asfaltenos obtenidos en este trabajo.

### 1.3.1 *Análisis elemental*

Con este método se cuantifica el contenido de C, H, N, S de una muestra orgánica. El fundamento de operación se basa en la combustión de la muestra que convierte sus componentes orgánicos a gases como son CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. La muestra primeramente se oxida en una atmósfera de oxígeno. Los halógenos que pudiera contener la muestra se reducen. Los gases resultantes se homogenizan, se despresurizan y se miden en condiciones controladas de presión, volumen y temperatura. Cada gas se cuantifica como una función de su conductividad térmica.

**Shirokoff y col. (1997)** analizaron distintos tipos de crudo provenientes de Arabia Saudita. En la **Tabla 1.3** se presentan los resultados obtenidos. Los valores bajos de la relación H/C se deben a que los asfaltenos poseen una menor longitud promedio de cadena alifática lineal teniendo un menor contenido de carbono no aromático, por lo que este elemento se encuentra distribuido en su mayoría en los anillos aromáticos que forman parte de la molécula.

**Tabla 1.3.** Análisis elemental de los asfaltenos provenientes de crudos árabes (**Shirokoff y col., 1997**)

Análisis Elemental	Asfaltenos provenientes de crudos árabes			
	Berri	Ligero	Medio	Pesado
C, %peso	83.17	83.65	84.23	85.05
H, %peso	8.28	8.31	7.76	7.24
N, %peso	0.84	0.65	0.75	0.27
S, %peso	7.18	6.41	6.30	6.30
O, %peso	0.53	0.98	0.96	1.12
Relación H/C	1.19	1.18	1.10	1.02

Una relación H/C alta indica la presencia de compuestos con cadena lineal alifática de gran tamaño, por el contrario un valor bajo de ésta indica que el compuesto está formado por sistemas aromáticos.

Se ha observado que en los asfaltenos las relaciones atómicas N/C, S/C y O/C tienden a disminuir conforme el contenido de heteroátomos se reduce. Generalmente las relaciones N/C y S/C son muy cercanas entre sí, lo cual podría indicar que el azufre y el nitrógeno están presentes al mismo tiempo en que se lleva a cabo la precipitación de los asfaltenos en una proporción similar formando parte de la misma fracción insoluble (**Andersen, 1994**).

Las diferencias que existen en la composición elemental de los asfaltenos se deben a la naturaleza del aceite crudo. En la **Tabla 1.4** se presentan las propiedades típicas de los asfaltenos obtenidos a partir de distintos crudos (**Speight, 1999a**). Los intervalos más amplios de variación en la composición elemental se presentan en los crudos canadienses.

Los asfaltenos están formados por un gran número de constituyentes que poseen diferentes estructuras y funcionalidades. Aun cuando el origen del crudo sea diferente, los resultados del análisis elemental muestra valores parecidos como puede apreciarse en la **Tabla 1.5** (**Andersen, 1990**). El azufre, el oxígeno y en algunos casos el nitrógeno, son los elementos que presentan un intervalo más amplio en su contenido elemental.

### **1.3.2 Absorción atómica**

Con este método se determina el contenido de metales, que en los asfaltenos, son predominantemente Ni y V. El fundamento del método consiste en hacer incidir un haz luminoso de determinada longitud de onda sobre un átomo libre en estado fundamental, lo cual provoca que absorba energía y se excite y al regresar a su estado basal libere un fotón. El método mide la energía absorbida cuando el haz de luz pasa a través de una nube atómica que se forma al aplicar una cierta cantidad de energía térmica a una solución de la muestra para lograr disociar los compuestos químicos en átomos libres (**Bauer, 1978**).

**Tabla 1.4.** Composición elemental de asfaltenos de diferentes lugares geográficos (**Speight, 1999a**)

Origen	Composición elemental, % peso					Relación atómica			
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	79.0	8.0	1.0	3.9	8.1	1.21	0.011	0.037	0.038
	79.5	8.0	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	82.3	7.7	2.3	1.3	6.4	1.13	0.024	0.012	0.029
	86.8	10.2	1.3	1.1	0.6	1.41	0.013	0.010	0.003
	88.5	8.2	1.6	1.4	0.3	1.11	0.015	0.012	0.001
Irán	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	1.19	0.017	0.009	0.026
	83.8	7.5	1.4	2.3	5.0	1.07	0.014	0.021	0.022
Kuwait	81.8	8.1	0.9	1.7	7.5	1.18	0.017	0.009	0.026
	82.2	8.0	1.7	0.6	7.6	1.07	0.014	0.021	0.022
México	81.4	8.0	0.6	1.7	8.3	1.18	0.006	0.016	0.038
Estados Unidos	82.9	8.9	2.3	---	6.5	1.29	0.024	---	0.029
	84.5	7.4	0.8	1.7	5.6	1.05	0.008	0.015	0.025
	85.5	8.1	3.3	1.8	1.3	1.14	0.033	0.016	0.006
	88.2	8.1	1.7	1.3	0.6	1.10	0.017	0.011	0.003
	88.6	7.4	0.8	2.7	0.5	1.00	0.008	0.023	0.002
Venezuela	81.1	7.8	0.2	4.2	6.7	1.15	0.002	0.039	0.031
	81.2	7.9	2.0	2.0	6.9	1.17	0.021	0.018	0.032
	83.5	8.3	1.0	1.5	2.7	1.19	0.010	0.013	0.012
	84.7	8.0	0.9	1.0	5.5	1.13	0.009	0.009	0.024

**Tabla 1.5.** Composición elemental de asfaltenos (**Andersen, 1990**)

Elemento	Origen del crudo		
	Kuwait	Mar del Norte	Alemania
C, %peso	82.89	86.66	86.40
H, %peso	8.79	8.90	11.95
N, %peso	0.78	1.20	0.38
S, %peso	6.58	1.10	0.54
O, %peso	0.96	2.14	0.73

Los crudos más pesados poseen asfaltenos con mayor complejidad molecular. El contenido de metales varía dependiendo de la estructura de los asfaltenos. **Bansal y col. (2004)** examinaron los asfaltenos provenientes de dos distintos tipos de crudos, uno pesado al que denominaron A y uno más ligero al que denominaron B. Los resultados del análisis elemental completo de ambos tipos de asfaltenos se muestran en la **Tabla 1.6**.

**Tabla 1.6.** Análisis elemental de dos tipos de asfaltenos (**Bansal y col., 2004**)

Contenido	Asfaltenos A	Asfaltenos B
Elementos, %peso		
C	84.6	83.2
H	7.2	7.5
N	1.0	1.0
S	6.6	7.3
O	0.6	1.0
Metales, ppm		
V	384	387
Ni	131	106
Na	145	66
Fe	37	112
Al	<10	16
Ca	<10	20
Cr	<10	<10
Cu	<10	<10
Zn	<10	21

El contenido de metales tiende a incrementarse conforme las condiciones a las que se llevó a cabo la reacción fueron más severas. **Ancheyta y col. (2003)** realizaron reacciones variando la temperatura y estudiaron el efecto de la severidad de la reacción de hidrotratamiento de crudo Maya en las propiedades de los asfaltenos. En la **Tabla 1.7** se resumen los resultados del análisis elemental de los asfaltenos, donde puede observarse que los metales analizados por absorción atómica se concentran en la muestra y aumentan su contenido.

Se ha visto que la cantidad de Ni normalmente es menor comparada con la de V en los asfaltenos provenientes de distintos tipos de crudos y en el caso de los asfaltenos que se someten a hidrotratamiento se conserva dicha relación.

**Tabla 1.7.** Análisis elemental de asfaltenos hidrotratados a distintas condiciones de severidad (**Ancheyta y col., 2003**)

Elementos, %peso	Maya	Asfaltenos hidrotratados				Istmo
		380°C	400°C	420°C	440°C	
C	82.54	83.18	83.43	83.24	84.59	84.29
H	8.46	7.95	7.70	7.61	6.42	8.25
O	0.68	0.74	0.75	0.71	0.66	0.60
N	1.11	1.13	1.27	1.46	1.58	1.04
S	7.10	6.95	6.78	6.47	6.36	5.56
Metales, ppm						
V	320	302	362	378	474	180
Ni	1509	1609	1922	1893	1961	746

### ***1.3.3 Osmometría de presión de vapor***

La osmometría de presión de vapor (VPO: Vapor Pressure Osmometry) se usa en la determinación del peso molecular promedio. El método se basa en el principio de que la magnitud de la presión de vapor de una solución disminuye con la adición de soluto, lo cual se puede correlacionar con la ecuación de Clapeyron (**Peramanu y col., 1999**).

El equipo de medición consta de dos termistores que miden la temperatura en una cámara cerrada. Se coloca una gota de disolvente puro en una cámara mediante una jeringa y otra gota de la solución de asfaltenos se coloca en la otra cámara. La cámara se satura con el vapor del disolvente y la temperatura se controla cuidadosamente. Debido a que la solución tiene una presión de vapor más baja que el disolvente puro provocará que se condense este último sobre la cámara que contiene la muestra de la solución. La diferencia en la presión de vapor es proporcional a la concentración de la muestra. El calor de condensación provocará que la cámara que contiene la gota de la solución se vaya calentando hasta que su presión de vapor sea la misma que la de los alrededores estableciéndose el equilibrio en todo el sistema (**Mejlholm, 2000**).

La sensibilidad del método depende principalmente de la temperatura, el disolvente y la concentración del soluto. **Moschopedis y col. (1976)** encontraron que las determinaciones del peso molecular usando disolventes altamente disociantes a la temperatura de operación más alta y a la concentración de soluto más baja posibles, proporcionaba el peso molecular promedio de los asfaltenos en forma más confiable. En disolventes no polares como benceno y tolueno, los asfaltenos tienden a autoasociarse formando agregados de alto peso molecular.

**Storm y col. (1990)** utilizaron el método de VPO a una temperatura de 50°C empleando tolueno como disolvente para determinar el peso molecular de los asfaltenos provenientes de los crudos Ratawi y Alaska North Slope. Los valores obtenidos fueron muy altos debido a la agregación de las moléculas bajo las condiciones de operación. Los autores concluyeron que el peso molecular de los asfaltenos es menor de 2000 g/mol cuando las moléculas no se encuentran asociadas entre sí.

**Winans y Hunt (1999)** sugirieron que los asfaltenos están constituidos de moléculas pequeñas cuyo peso molecular es menor de 1500 g/mol. **Miller y col. (1998)** concluyeron que

el peso molecular de moléculas de asfaltenos no asociadas era menor de 1000 g/mol. Los autores reportaron valores de hasta 10000 g/mol y atribuyeron dichas mediciones a las atracciones intermoleculares fuertes entre las moléculas de asfaltenos que provocó la formación de agregados coloidales de gran tamaño dentro de la solución.

**Speight (1994)** recomendó que para minimizar los efectos de las condiciones de operación se realizaran tres mediciones a distintas concentraciones y cada una a tres distintas temperaturas. Los datos para cada temperatura se extrapolan a concentración cero y las concentraciones cero a cada temperatura se extrapolan a temperatura ambiente. Normalmente cuando los asfaltenos precipitan del seno del crudo, éstos llevan resinas adsorbidas. Cuando se remueven las resinas los asfaltenos se encuentran más puros y por ello el peso molecular observado tiende a aumentar comparado con los asfaltenos que contienen resinas ocluidas. Para obtener asfaltenos libres de resinas es recomendable realizar múltiples precipitaciones asegurándose con eso que las resinas se remuevan en su mayoría.

**Altgelt y Boduszynski (1994)** llevaron a cabo un estudio de los efectos del disolvente y la temperatura en la determinación del peso molecular mediante el método de VPO. Los disolventes utilizados y los intervalos de temperatura en los cuales se usaron fueron el benceno (37-60°C), clorobenceno (37-90°C), tetrahidrofurano (37-60°C) y nitrobenceno (90-120°C). Los pesos moleculares obtenidos estuvieron comprendidos entre 900 y 16000 g/mol. El grado de asociación fue alto cuando se utilizó benceno como disolvente y fue ligeramente más bajo en clorobenceno y tetrahidrofurano, mientras que en nitrobenceno a 120°C la agregación fue mínima, por lo que los autores concluyeron que el grado de asociación disminuye conforme aumentan las condiciones de severidad en la experimentación y confirmaron que el peso molecular promedio disminuye cuando se incrementan la temperatura y la polaridad del disolvente.

Un problema común que se presenta en las mediciones del peso molecular de asfaltenos es su tendencia a volverse más insolubles después de que se aíslan. Dentro del petróleo crudo los asfaltenos se mantienen en solución, sin embargo, después de que se precipitan, tienden a aglomerarse entre sí provocando que su disolución sea más difícil. Otra causa que puede originar que los asfaltenos se disuelvan más difícilmente después de que se aíslan es su susceptibilidad a oxidarse en el estado sólido, incrementando su polaridad y consecuentemente su grado de asociación (**Speight, 1994**).

**Nali y Manclossi (1995)** concluyeron que al utilizar nitrobenzeno a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C el peso molecular obtenido correspondía a moléculas de asfaltenos libres de asociación. Las mediciones realizadas con VPO resultan más confiables si se utiliza un disolvente altamente disociante como el nitrobenzeno, a alta temperatura y baja concentración de asfaltenos, pero podría haber incluso un cierto grado de asociación cuando los asfaltenos poseen un alto grado de aromaticidad y cadenas alquílicas cortas, ya que permiten interacciones más fuertes entre las moléculas sencillas.

**Wiehe (1992)** logró obtener resultados muy confiables para fracciones de petróleo usando o-diclorobenzeno a 130°C. A esa temperatura hubo pocos cambios en el peso molecular al cambiar la concentración de los asfaltenos en la solución, mientras que a 70°C el peso molecular aumentó linealmente conforme se incrementó la concentración de asfaltenos. El peso molecular fue mayor cuando se utilizó tolueno como disolvente y los resultados más bajos se obtuvieron con nitrobenzeno comparados con los obtenidos al usar o-diclorobenzeno. Los asfaltenos presentaron un grado mayor de asociación en tolueno.

#### **1.3.4 Cromatografía de Permeación en Gel**

La cromatografía de permeación en gel (GPC: Gel Permeation Chromatography) se basa en el principio de que las moléculas más grandes se separan de las más pequeñas dentro del material poroso que sirve de empaque, de modo que las moléculas son separadas de acuerdo a su forma y tamaño (**Peramanu y col., 1999**).

Para mezclas de moléculas de distintas formas pueden presentarse problemas en la separación (**Domin y col., 1999**). El peso molecular medido mediante la técnica de GPC depende básicamente de las condiciones a las que se lleve a cabo el análisis, por lo que la temperatura, los disolventes y el tipo de columna influyen directamente en la determinación (**Speight, 1999a**).

Las columnas utilizadas para la separación se rellenan con un material poroso como empaque. La muestra líquida constituye la fase móvil. La separación se lleva a cabo por el intercambio de las moléculas de soluto entre la fase móvil y el líquido estancado dentro de los poros del empaque. Dependiendo de la naturaleza de las moléculas, éstas van avanzando a lo largo de la columna a diferentes tiempos. Las moléculas más pequeñas se mueven más lentamente y

salen al final, mientras que las moléculas más grandes se mueven rápidamente y son las primeras en separarse y salir.

Los volúmenes obtenidos se identifican midiendo el índice de refracción del líquido o usando un detector ultravioleta obteniendo la concentración contra el tiempo de retención o volumen. Los perfiles obtenidos se convierten a distribuciones de peso molecular usando una curva de calibración. Cuando la muestra es muy polar se presentan algunas complicaciones como las siguientes:

- Interacciones soluto-soluto o soluto-disolvente
- Adsorción excesiva del soluto sobre el material poroso

Las interacciones entre el soluto y el disolvente ocasionan que la muestra salga rápidamente mientras que la adsorción excesiva propicia que la muestra se retenga demasiado tiempo. El uso de mezclas de disolventes que contengan pequeños volúmenes de sustancias fuertemente polares como la piridina puede evitar que el soluto se retenga en forma excesiva en el material poroso. Igualmente con una temperatura alta se minimiza la adsorción (**Altgelt y Boduszynski, 1994**).

**Altgelt y Boduszynski (1994)** encontraron que los valores obtenidos en soluciones preparadas recientemente y analizadas comparados con soluciones que habían sido preparadas con anterioridad, mostraron una diferencia notable al disminuir desde varios miles hasta aproximadamente 1000 g/mol para una misma muestra.

Debido a la naturaleza tan compleja de los asfaltenos es muy difícil encontrar un estándar de calibración que refleje su heterogeneidad. **Domin y col. (1999)** concluyeron que no existe algún material polimérico que pueda funcionar en forma completamente adecuada para el caso de los asfaltenos. A pesar de estos problemas, el estándar de calibración que más frecuentemente se usa es el poliestireno (**Altgelt y Boduszynski, 1994; Andersen, 1994; Nali y Manclossi, 1995; Peramanu y col., 1999**).

Los principales parámetros de operación al usar el método de GPC son la concentración del soluto y la temperatura de la columna. **Nali y Manclossi (1995)** encontraron que la concentración del soluto es relevante cuando las muestras presentan un alto grado de

aromaticidad y que incluso puede presentarse el fenómeno de asociación intermolecular en soluciones diluidas.

**Peramanu y col. (1999)** compararon el peso molecular de los asfaltenos determinado por VPO y GPC. Los resultados obtenidos con GPC exhibieron pesos moleculares más bajos que los obtenidos mediante VPO. Los valores bajos se atribuyen al tipo de estándar usado, ya que los estándares de poliestireno tienden a subestimar el peso molecular de compuestos que contienen anillos poliaromáticos fusionados y no fusionados. Este efecto se acentúa más si existen heteroátomos unidos a las moléculas. Los valores de peso molecular obtenidos para los asfaltenos provenientes de los crudos Athabasca y Cold Lake fueron superiores en 11% y 6% respectivamente utilizando el método de VPO comparado con GPC.

### ***1.3.5 Espectrometría de Masas por Desorción Láser***

Otra técnica utilizada más recientemente para la obtención de pesos moleculares de asfaltenos es la espectrometría de masas por desorción láser (LDMS: Lasser Desorption Mass Spectrometry). Se considera que esta técnica proporciona valores confiables debido a que las micelas de asfaltenos no interfieren en la determinación del peso molecular (**Miller y col., 1998**).

Es un método alternativo a VPO y GPC que permite obtener la distribución de pesos moleculares así como el peso molecular promedio de los asfaltenos.

Estos tres métodos difieren fundamentalmente en el principio de medición que utilizan y que se ve reflejado en los resultados. El método de VPO se basa en las propiedades coligativas de las soluciones, por lo que los valores obtenidos resultan altos debido a la agregación molecular. El método de LDMS tiende a subestimar los pesos moleculares mientras que el de GPC proporciona valores intermedios (**Mejlholm, 2000**).

El método LDMS no fragmenta significativamente la muestra y provoca que la molécula quede intacta, excepto por un electrón que se removió a causa del impacto producido por el rayo láser. Las muestras de asfaltenos deben disolverse previamente en tolueno y la solución se introduce a una cámara donde se vaporiza bajo vacío. La muestra vaporizada se bombardea con un rayo láser y cuando un electrón o incluso más se remueven por efecto del impacto, se

produce un ión cargado positivamente. La potencia del láser así como el número de disparos efectuados, dependen de las características específicas de la muestra. Las moléculas ionizadas se separan y agrupan de acuerdo con la relación masa a carga ( $m/z$ ) y finalmente se miden en un detector.

**Domin y col. (1999)** concluyeron que para obtener pesos moleculares confiables al utilizar métodos espectrométricos se deben tener en consideración dos puntos importantes:

- Vaporizar toda la muestra
- Lograr que todas las moléculas se ionicen sin que se fragmenten

**Yang y Eser (1999)** reportaron que con LDMS existía poca fragmentación de las moléculas, por lo que el uso de este método resultaba confiable para determinar la distribución del peso molecular en los asfaltenos. Sin embargo, cuando los asfaltenos son muy polidispersos, el método LDMS favorece la observación de componentes de bajo peso molecular sin tomar en cuenta totalmente los componentes más pesados, por lo que en ese caso este método tiende a subestimar la distribución de pesos moleculares.

### ***1.3.6 Desorción/Ionización con Láser Asistida con Matriz***

Esta técnica (MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) fue presentada independientemente por **Spengler y col. (1988)** y por **Tanaka y col. (1988)** como una forma para convertir moléculas de gran tamaño a la fase gaseosa en forma de iones intactos. La técnica involucra la mezcla de la sustancia de interés de peso molecular desconocido con un exceso de un compuesto que sirve como matriz y que generalmente es un ácido orgánico. La mezcla se coloca en un portamuestras a vacío y se bombardea con un rayo láser ultravioleta de nitrógeno con una longitud de onda de 337 nm con pulsos de irradiación de 3 nanosegundos. Los compuestos usados comúnmente como matrices son los derivados de ácido benzoico y de ácido cinámico. Con este método se pueden obtener distribuciones de pesos moleculares de productos orgánicos y polímeros con valores de hasta 100 000 g/gmol.

El principio de este método es la ionización de las moléculas de la muestra, los iones generados se hacen circular a través de un campo eléctrico donde la velocidad de cada ión depende de su masa, o más específicamente, de su relación masa/carga ( $m/z$ ). La separación

de cada ión se logra con base en la velocidad que adquiere dentro de la zona del campo eléctrico y el tiempo que tardan los iones en pasar por esta sección se denomina tiempo de vuelo. Al igual que cualquier método que involucre la espectroscopia de masas como principio de medición, este método requiere que la muestra sea volatilizada primeramente, pero esto no siempre es fácil de realizar debido a que algunos compuestos presentan bajos niveles de volatilidad. El uso de este método causa una baja fragmentación de la muestra (**Chapman, 1993**).

**Parker y col. (1993, 1994), Lazaro y col. (1997) y Herod y col. (1998)** aplicaron este método a compuestos derivados del carbón con valores  $m/z$  superiores a 100 000. Debido al alto peso molecular de las muestras, se requirieron voltajes e intensidades de láser altos.

De acuerdo con **Millan y col. (2005)** en el caso donde la muestra por analizar es de muy alto peso molecular se requiere que la potencia del rayo láser sea alta para ionizar la muestra completamente, pero esto podría ocasionar la fragmentación de la molécula, por lo que se deben variar otros parámetros al mismo tiempo con el fin de ionizar la molécula y conservarla intacta. Los parámetros que pueden ajustarse para la obtención de mejores espectros son: voltaje de extracción de los iones, voltaje del detector y el uso del espejo reflector para detectar iones de bajo peso molecular. De acuerdo a los resultados obtenidos por los autores, al analizar muestras de alquitrán obtuvieron una distribución de peso molecular  $m/z$  hasta 6000 unidades, pero también observaron distribuciones de peso molecular menos intensas desde 10 000 hasta 100 000 unidades.

La comparación hecha entre varios métodos como fueron VPO, GPC, PDMS (Plasma Desorption Mass Spectrometry), MALDI y LDMS mostró que los métodos LDMS y MALDI proporcionaron buenos resultados. En el caso de fracciones pesadas del petróleo, los valores de distribuciones de pesos moleculares obtenidos por GPC y MALDI concuerdan muy bien unos con otros desde valores bajos hasta valores cercanos a los 3000 g/mol (**Karaca y col., 2004**).

El peso molecular de los asfaltenos también se puede determinar mediante una técnica analítica denominada despolarización fluorescente (FD: Fluorescence Depolarization). Con esta técnica se determinó que el peso molecular promedio de los asfaltenos de petróleo es de ~750 g/mol con una distribución de pesos comprendida entre 500 y 1000 g/mol (**Groenzin y**

**Mullins, 1999; 2000; Groenzin y col., 2003**). El número de anillos aromáticos fusionados correspondientes son 4-10 (**Badre y col., 2006**) con un tamaño promedio de 17.5 Å (**Buenrostro-Gonzalez y col., 2001**). La polidispersidad de los asfaltenos ocasiona su tendencia hacia la formación de micelas debido a la propensión de los anillos aromáticos a apilarse entre sí mediante enlaces  $\pi$ - $\pi$  (**Joshi y col., 2001**).

### 1.3.7 Difracción de Rayos X

Los rayos X se generan al bombardear la materia con partículas de alta energía tales como electrones o partículas  $\alpha$ . Cuando un átomo se bombardea, un electrón se desprende de las capas más internas del átomo. La vacancia se llena inmediatamente con un electrón de un nivel energético mayor creando una nueva vacancia que se llena con otro electrón de un nivel energético superior. Cada vacancia nueva se llena hasta que el átomo excitado regresa a su estado basal. Cada transición electrónica genera una emisión característica del espectro de rayos X. Las líneas espectrales se designan con símbolos como Ni  $K\alpha_1$ , Sn  $L\alpha_1$  ó U  $M\alpha_1$ . El primer símbolo representa el elemento químico, las notaciones K, L ó M indican la capa de donde se remueve el electrón y la letra griega representa la subcapa del electrón externo involucrado en la transición y finalmente el número que sigue al símbolo griego indica la intensidad de la fuerza de cada línea, así por ejemplo,  $K\alpha_1$  es mayor que  $K\alpha_2$  (**Bauer, 1978**).

La difracción de rayos X (XRD: X-Ray Diffraction) es una técnica útil para estudiar los agregados cristalinos de asfaltenos. Para determinar la distancia entre hojas aromáticas ( $d_m$ ) se usa la relación de Bragg como se muestra a continuación (**Shirokoff y col., 1997; Siddiqui y col., 2002**):

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde  $d_m$  está dada en Angstroms. La altura promedio del apilamiento de hojas aromáticas perpendicular al plano del agregado molecular ( $L_c$ ) se calcula con la siguiente relación:

$$L_c = \frac{\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

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

**Tanaka y col. (2004)** estudiaron los parámetros cristalinos de los asfaltenos de los crudos Maya, Khafji e Irán mediante difracción de rayos X encontrando que a 30°C el valor de  $d_m$  fue  $\sim 3.53 \text{ \AA}$  en todos los casos, mientras que a 300°C el valor  $d_m$  fue de 3.60, 3.59 y 3.62  $\text{\AA}$  respectivamente. Con el aumento de temperatura, la altura promedio de las hojas aromáticas disminuyó aproximadamente de 26  $\text{\AA}$  a 16  $\text{\AA}$ , lo cual implicó una reducción de 8 a 5 capas de moléculas en todos los casos. Los parámetros cristalinos dependen en gran parte de la forma en que se extrajeron los asfaltenos. Los resultados obtenidos establecen que los agregados de asfaltenos a temperatura ambiente tienen aspecto elipsoidal mientras que a temperaturas altas tienden a asociarse en forma esférica en algunos disolventes.

### **1.3.8 Resonancia Magnética Nuclear**

El fenómeno de resonancia magnética está basado en la absorción de ondas de radio por algunos núcleos de moléculas cuando se someten a la acción de un campo magnético intenso. No todos los núcleos de los elementos son susceptibles al fenómeno de la resonancia ya que para que estos la presenten sus núcleos deben tener un espín nuclear, el cual es el movimiento rotacional de éste en un eje imaginario dando como resultado un momento magnético. Los núcleos completamente esféricos tienen una distribución de carga uniforme y no presentan espín nuclear, en cambio los núcleos que no son esféricos sí presentan espín nuclear ya que la carga no está uniformemente distribuida.

Todos los núcleos con número atómico no independientemente de su número de carga, presentarán señal de resonancia:  ${}^1_1\text{H}^1$ ,  ${}^{13}_6\text{C}^{13}$ ,  ${}^{15}_7\text{N}^{15}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}^{17}$ . Los números con masa par y carga no también presentarán señal de resonancia, por ejemplo:  ${}^1_1\text{H}^1$ ,  ${}^{10}_5\text{B}^{10}$ ,  ${}^{14}_7\text{N}^{14}$ . Los núcleos con masa par y carga par no presentan señal en la resonancia (**Bauer, 1978**).

La resonancia magnética nuclear del  ${}^{13}\text{C}$  muestra que los asfaltenos del petróleo tienen aproximadamente entre 40 y 50% de carbonos aromáticos, esto significa que casi la mitad del carbono total forma parte de anillos aromáticos. **Shirokoff y col. (1997)** reportaron que los asfaltenos tienden a apilarse y a formar agregados moleculares al agruparse moléculas entre sí. Combinando las técnicas de difracción de rayos-X y de resonancia magnética nuclear de  ${}^{13}\text{C}$  aplicadas a los asfaltenos provenientes de crudos árabes, determinaron que la separación media entre moléculas es 3.6  $\text{\AA}$ , el número de moléculas que se apilan entre sí está comprendido entre 7.4 y 8. El diámetro promedio de los agregados de asfaltenos está entre

11.9 y 13 Å. En la **Tabla 1.8** se observan los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear.

**Tabla 1.8.** Resonancia magnética nuclear aplicada a asfaltenos provenientes de crudos árabes (**Shirokoff y col., 1997**)

Parámetro	Asfaltenos provenientes de crudos árabes			
	Pesado	Medio	Ligero	Berri
H aromático, %	5.3	11.2	14.2	15.4
C saturado, %	45.3	39.3	35.6	25.4
C aromático, %	54.7	60.7	64.4	74.6
Longitud promedio de cadena lineal	19.2	20.0	13.6	16.3
Factor de aromaticidad	0.55	0.65	0.64	0.74

**Artok y col. (1999)** analizaron los asfaltenos provenientes de un residuo de vacío de una mezcla de crudos árabes (80% ligero y 20% medio) obteniendo un factor de aromaticidad ( $f_a$ ), que es la fracción de carbonos aromáticos respecto al contenido de carbonos totales, de 0.566. El valor de la relación atómica H/C fue 1.08, lo cual indica que la molécula está constituida en su mayor parte por estructuras aromáticas. El factor de aromaticidad comprobó dicho resultado.

Por su parte, **León y col. (2000)** encontraron que los crudos pesados son más inestables y tienen una carencia mayor de hidrógeno, siendo más aromáticos que los que provienen de crudos ligeros que son más estables.

De acuerdo con **Calemma y col. (1995, 1998)**, las ecuaciones que se usan en NMR para calcular distintos parámetros estructurales son las siguientes ( $f_a$  : factor de aromaticidad;  $n$  : longitud promedio de las cadenas alquílicas laterales;  $A_s$  : porcentaje de anillos aromáticos sustituidos;  $R_a$  : número de anillos aromáticos):

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} \quad (Ec. 1.3)$$

$$n = \frac{C_{al}}{C_{sub}} \quad (Ec. 1.4)$$

$$A_s = 100 \left( \frac{\text{porcentaje de carbono aromático sustituido}}{\text{porcentaje de carbono aromático no puenteado}} \right) \quad (Ec. 1.5)$$

$$R_a = \frac{C_{ar} - C_p}{2} - 1 \quad (Ec. 1.6)$$

## 1.4 Fraccionamiento de asfaltenos

Debido a que los asfaltenos están constituidos por varias especies químicas las cuales poseen un intervalo amplio de solubilidades, es posible que se aprovechen dichas propiedades para fraccionarlos y separarlos con base en su solubilidad en algunos disolventes (**Alboudwarej y col., 2002**).

El fraccionamiento de asfaltenos se ha realizado con distintas técnicas tales como adsorción y cromatografía de intercambio iónico, cromatografía de permeación en gel, fraccionamiento por membranas y mediante precipitación diferencial con el empleo de disolventes (**Gutiérrez y col., 2001**).

El fraccionamiento es útil para separar los componentes de alto peso molecular, que en la mayoría de los casos, están presentes en menor proporción comparados con los de menor peso molecular y que tienden a enmascarar los resultados cuando se aplican algunos métodos de análisis, como el de GPC. De acuerdo con **Herod y col. (2003)** un procedimiento útil para fraccionar muestras de alta polidispersidad antes de analizarlas mediante GPC es mediante la aplicación de técnicas como la cromatografía de capa fina, la cromatografía en columna y mediante solubilidad en diferentes disolventes. El disolvente que utilizaron durante los análisis con GPC fue 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). De acuerdo con sus resultados, todas las muestras analizadas muestran dos picos prominentes, el primero localizado entre 8 y 13 minutos de tiempo de retención corresponde a material excluido de la columna de alto peso molecular, el segundo pico comprendido entre 15 y 22 minutos de tiempo de retención correspondió a moléculas de menor peso molecular. Entre los 13 y 15 minutos de tiempo de retención la intensidad de la señal fue cero. La diferencia entre ambos picos obtenidos de acuerdo con los autores se debe a un posible arreglo de las moléculas, cambiando de una estructura plana o casi plana en el material retenido a una estructura tridimensional en el material excluido. **Li y col. (2004)** obtuvieron resultados semejantes al analizar muestras de carbón y residuos de vacío provenientes de un crudo de una región en Chile. En el caso del fraccionamiento usando acetonitrilo y piridina, las sustancias solubles en acetonitrilo son las más ligeras, los insolubles en acetonitrilo pero solubles en piridina son sustancias de peso molecular intermedio y los insolubles en piridina corresponden a las sustancias más pesadas y de moléculas más grandes.

**Koinuma y col. (1997)** utilizaron el método de GPC para fraccionar asfaltenos provenientes de un residuo atmosférico del crudo Khafji. Las fracciones se tomaron a ciertos intervalos de tiempo de retención y posteriormente se caracterizaron para estudiar la distribución de los distintos componentes. La distribución de V y Ni en los productos fue distinta comparada con la carga. Se observó que una concentración mayor de metales favorecía un peso molecular más alto. El azufre en cada una de las fracciones de asfaltenos obtenidas como producto no presenta un cambio notorio. El nitrógeno se mantiene casi constante sin importar el peso molecular, lo cual indica la dificultad para llevar a cabo la desnitrogenación.

**Miller y col. (1998)** fraccionaron aceite crudo Maya usando una relación de precipitante/crudo de 40:1. Los asfaltenos así obtenidos se sometieron a un reflujo en Soxhlet empleando *n*-heptano, obteniendo dos fracciones, la fracción que sí se pudo disolver y que denominaron asfaltenos no coloidales, los cuales tienen la propiedad de no asociarse entre sí en presencia de disolventes aromáticos cuando se disuelven en ellos; y la otra fracción obtenida y que no se disolvió en *n*-heptano, que denominaron asfaltenos coloidales, por su tendencia a asociarse en presencia de disolventes aromáticos. Posteriormente los autores analizaron la composición elemental, el contenido de metales, el peso molecular, el contenido de carbón Conradson y la fracción aromática presente en los asfaltenos, tanto de los que se fraccionaron en el equipo Soxhlet como aquellos que sólo se precipitaron sin someterse a reflujo en Soxhlet. El número promedio de anillos aromáticos en los asfaltenos no coloidales es de aproximadamente cinco, mientras que en los asfaltenos coloidales el promedio es de seis anillos. Los resultados del análisis se muestran en la **Tabla 1.9**.

Los asfaltenos coloidales incrementan su peso molecular debido a que estos se asocian entre sí. Los asfaltenos no coloidales poseen una mayor cantidad de hidrógeno, menor cantidad de azufre y metales y tienen una fracción de carbonos aromáticos menor que los asfaltenos coloidales.

**Nalwaya y col. (1999)** y **Kaminski y col. (2000)** emplearon otra técnica de fraccionamiento aplicada al crudo Mobil proveniente de Estados Unidos. Esta técnica se basa en las propiedades de polaridad de los asfaltenos y emplean para ello una mezcla de disolventes, uno polar (cloruro de metileno) con uno no polar (*n*-pentano).

**Tabla 1.9.** Análisis elemental y propiedades físicas de los asfaltenos obtenidos a partir del aceite crudo Maya (Miller y col., 1998)

Análisis	Asfaltenos sin fraccionar	Asfaltenos no coloidales	Asfaltenos coloidales
% peso	100	25	75
Análisis elemental, % peso			
Carbono	82.3	82.9	82.6
Hidrógeno	7.5	7.5	7.4
Azufre	7.9	7.3	7.7
Nitrógeno	1.4	1.4	1.4
Oxígeno	0.9	0.9	0.9
Relación molar H/C	1.09	1.09	1.09
Metales, ppm			
Ni	260	190	360
V	1500	1350	1750
Peso molecular (VPO)	2800	1050	10600
Carbón Conradson, % peso	0.53	0.58	0.55
Fracción aromática (RMN)	0.49	0.47	0.52

Conforme la proporción de cloruro de metileno es mayor (disolvente polar), la cantidad de asfaltenos que se fraccionarán será también mayor. La fracción asfáltica que precipita primero es la más polar, luego precipita la menos polar conforme se adiciona una mayor cantidad de *n*-pentano.

La técnica de fraccionamiento consistió en adicionar a los asfaltenos una mezcla de cloruro de metileno/*n*-pentano (30:70 en volumen) separando las fases mediante centrifugación. Al líquido sobrenadante recuperado se le adicionó la misma mezcla de disolventes en una relación 25:75 y se centrifugó. Dicha operación se repitió con relaciones 20:80 y 10:90. La fracción más polar se extrajo con una relación 30:70 y la menos polar con la relación 10:90. Los pesos moleculares obtenidos para las distintas fracciones se muestran en la **Tabla 1.10**. El contenido de metales como Ni, V y Fe está en mayor proporción en la fracción más polar como se muestra en la **Tabla 1.11**.

**Tabla 1.10.** Peso molecular de asfaltenos y sus fracciones (Nalwaya y col., 1999)

Tipo de muestra	Peso molecular, g/mol
Sin fraccionar	1410
Fracción 30:70	1410
Fracción 25:75	1430
Fracción 20:80	1500
Fracción 10:90	1450

**Tabla 1.11.** Contenido de Fe, Ni y V para la fracción más polar y la menos polar obtenida a partir del crudo Mobil (**Nalwaya y col., 1999**)

Tipo de muestra	Fe, ppm	Ni, ppm	V, ppm
Relación 30:70 (más polar)	600	345	578
Relación 10:90 (menos polar)	300	279	457

**Tojima y col. (1998)** propusieron un método para fraccionar asfaltenos a partir del residuo de vacío del Este Medio. Su técnica consistió en adicionar una mezcla de disolventes (tolueno/*n*-heptano) en proporción variable a fin de que sólo una parte de los asfaltenos aislados se separaran mediante ultracentrifugación. Utilizaron una relación de precipitante/carga de 15:1. El método de fraccionamiento consistió en adicionar 5 g de asfaltenos a 140 mL de tolueno y llevarlo a condiciones de reflujo para después adicionar 260 mL de *n*-heptano favoreciendo la precipitación de una cantidad de asfaltenos que se disolvió en el tolueno. La relación tolueno/*n*-heptano empleada en el primer paso del fraccionamiento fue 35/65. Después de enfriar a temperatura ambiente la fracción insoluble se precipitó del seno de la solución mediante ultracentrifugación. La solución restante se precipitó una vez más con la adición de disolventes con una relación volumétrica 25/75 (100 mL tolueno y 300 mL *n*-heptano). La misma operación se efectuó empleando una relación tolueno/*n*-heptano 18/82 (70 mL y 320 mL respectivamente), obteniendo así cuatro fracciones de asfaltenos las cuales se analizaron con distintas pruebas analíticas, los resultados se resumen en la **Tabla 1.12**.

La fracción A es la más pesada, el factor de aromaticidad indica que las primeras fracciones poseen un mayor número de anillos aromáticos en su estructura, lo cual también se refleja en los valores bajos de la relación H/C indicando que predominan los carbonos de tipo aromático.

**Tabla 1.12.** Análisis de asfaltenos fraccionados (**Tojima y col., 1998**)

Fracción	Peso molecular	Factor de aromaticidad	Relación H/C
A	17800	0.57	1.02
B	11100	0.55	1.04
C	10300	0.55	1.05
D	2530	0.52	1.12

**Trejo y col. (2004)** utilizaron una técnica de fraccionamiento basada en las propiedades de solubilidad que aplicaron **Tojima y col. (1998)**. Se empleó una mezcla binaria de disolventes *n*-heptano/tolueno y se obtuvieron tres fracciones con el mismo peso aproximadamente. La primera fracción se obtuvo al reflujar en un equipo Soxhlet durante 4 horas una mezcla con un 33% *n*-heptano y 67% tolueno. Los asfaltenos solubilizados se recuperaron por evaporación

del disolvente y se sometieron a reflujo nuevamente con una mezcla de 33% tolueno y 67% *n*-heptano. Los asfaltenos en solución se recuperaron igualmente por evaporación del disolvente. Algunos resultados obtenidos al analizar los asfaltenos se muestran en la **Tabla 1.13**.

**Tabla 1.13.** Propiedades de asfaltenos y sus fracciones (Trejo y col., 2004)

Elemento	Maya	Fracción			Istmo	Fracción		
		A	B	C		A	B	C
C, %peso	81.62	81.26	81.47	81.42	83.99	83.43	83.80	83.82
H, %peso	7.26	7.30	7.22	7.34	7.77	7.40	7.47	7.67
O, %peso	1.02	1.23	1.00	0.87	0.79	0.87	0.77	0.67
N, %peso	1.46	1.50	1.46	1.40	1.35	1.47	1.38	1.30
S, %peso	8.46	8.57	8.49	8.36	6.48	6.74	6.50	6.46
Relación H/C	1.067	1.066	1.081	1.145	1.043	1.064	1.069	1.098
Ni, %peso	0.032	0.045	0.038	0.033	0.018	0.020	0.020	0.017
V, %peso	0.151	0.193	0.185	0.145	0.074	0.074	0.071	0.066
n	6.8	10.4	7.6	8.6	5.0	6.5	7.5	8.5
f <sub>a</sub>	0.52	0.51	0.55	0.53	0.57	0.57	0.59	0.53
Peso molecular	5190	13326	5756	5678	3375	4448	3925	3034

De acuerdo con los resultados obtenidos, la fracción menos soluble (fracción A) es la más pesada y posee una estructura más compleja que las fracciones más solubles (fracciones B y C).

## 1.5 Conclusiones

La mayor parte de la información disponible sobre la estructura de los asfaltenos se ha obtenido al aplicar métodos espectroscópicos. Los datos recolectados soportan la idea de que los asfaltenos son estructuras aromáticas polinucleares a los que se unen cadenas alquílicas. El número de anillos aromáticos del núcleo puede llegar a ser menor de 6 en sistemas sencillos y hasta 15-30 en sistemas más complejos. El peso molecular alto es producto de la agregación de moléculas (Speight y Moschopedis, 1979).

## CAPITULO 2

### HIDRODESINTEGRACION DE ASFALTENOS

#### 2.1 Hidrotratamiento de crudos pesados

Los procesos que involucran la adición de hidrógeno se usan para mejorar la calidad de los productos del petróleo. El hidrógeno se adiciona en exceso para suprimir la formación de coque y evitar con ello la desactivación del catalizador. Los asfaltenos son muy importantes en esta etapa de mejoramiento del crudo, ya que poseen porcentajes altos de heterátomos y son precursores directos de la formación de coque (**Benito y col., 1997**). El hidrotratamiento es un proceso útil que se emplea en el mejoramiento de residuos y crudos pesados ya que se puede usar con distintos objetivos, como son: hidrodesulfuración, hidrodesintegración y pretratamiento (**Inoue y col., 1998**).

Los contenidos altos de metales y de asfaltenos hacen más difícil el proceso de hidrotratamiento. La presión parcial de hidrógeno necesaria para procesar dichas fracciones es considerablemente más alta mientras que la reactividad baja de las especies de azufre provoca que las dimensiones del reactor sean mayores para lograr niveles aceptables de conversión (**Bartholdy y Andersen, 2000**).

Las limitaciones en el procesamiento de crudos pesados y residuos dependen principalmente de la cantidad y calidad de los asfaltenos presentes en la alimentación, por ello, para incrementar la eficiencia de los catalizadores es necesaria una mejor comprensión de la estructura de los asfaltenos. De acuerdo con **Speight (1994)**, los asfaltenos son capaces de producir entre 40 y 70% peso de coque, comparado con las resinas, aromáticos y saturados.

La necesidad de procesar los residuos como parte de los procesos de mejoramiento del petróleo ha crecido significativamente en los últimos años. A continuación se resumen los objetivos de la mejora catalítica de crudos pesados y residuos (**Bhatia y col., 1998**):

- Convertir los residuos que poseen alto peso molecular en componentes destilables con intervalos de ebullición menores a 300°C.

- Incrementar la relación atómica H/C de los productos a valores cercanos a 1.8 con el fin de facilitar su transportación. El incremento en esta relación se logra mediante la hidrogenación y la hidrodesintegración catalítica.
- Remover los heteroátomos como azufre principalmente, con el fin de cumplir con normas ambientales.

Los catalizadores que se han desarrollado para este fin están hechos a base de Mo, W, Co y Ni. El grado de dispersión y el tamaño de las partículas del catalizador afectan fuertemente su actividad durante la reacción. Un catalizador debe prevenir la formación de radicales libres, que al reaccionar entre sí, favorecen la formación de coque.

El catalizador se desactiva gradualmente por la formación de coque y la deposición de compuestos metálicos presentes en la alimentación lo cual conlleva al taponamiento de los poros siendo los más pequeños los que se tapan más fácilmente.

La conversión de asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico es de gran importancia ya que la fracción asfáltica frecuentemente contiene los compuestos más refractarios o difíciles de transformar. El azufre es un contaminante que se encuentra presente tanto en el crudo como en los asfaltenos. El azufre asfáltico representa menos del 20% del azufre total contenido en el crudo, pero cuando el crudo se somete a hidrotratamiento, más del 60% del total del azufre presente puede ser de tipo asfáltico.

Los metales son otro tipo de contaminante presente tanto en el crudo o residuo como en los asfaltenos. En algunos casos, más del 90% de los metales (Ni+V) contenidos en el crudo o residuo se encuentran presentes en los asfaltenos, mientras que el resto de los metales se encuentran principalmente en las resinas. Debido a que los asfaltenos contienen la mayor parte de los metales presentes en la carga, la concentración de estos se incrementa conforme el resto de los metales disminuyen como consecuencia del hidrotratamiento, ya que los metales asfálticos son los menos reactivos de todos los metales presentes en el crudo.

## 2.2 Variables de operación

Durante el hidrotratamiento catalítico en reactores de lecho fijo es necesario controlar de la mejor manera las condiciones de operación para permitir que se alcancen los niveles adecuados de conversión. Las principales variables que se deben controlar son:

- Presión
- Temperatura
- Relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H/HC)
- Espacio-velocidad

### 2.2.1 Presión de reacción

Normalmente es posible aumentar la conversión de las reacciones de hidrotratamiento operando el reactor a presiones elevadas. Las variaciones que ocurren comúnmente en el flujo y en la presión de hidrógeno afectan la conversión y por lo tanto, la calidad de los productos.

Cuando la carga alimentada es de mayor peso molecular, se requiere un aumento de presión en el reactor al mismo tiempo que hay un incremento en la temperatura como consecuencia de las reacciones que se llevan a cabo y que son exotérmicas. Dependiendo de la temperatura a la cual se alimente la carga al reactor, la presión de operación puede ser de  $28 \text{ kg/cm}^2$  para cargas con cantidades bajas de contaminantes y hasta  $100 \text{ kg/cm}^2$  o mayores para cargas más pesadas. La presión de hidrógeno favorece que se genere menos coque durante la reacción y que los catalizadores se desactiven más lentamente.

La presión del reactor puede llegar incluso hasta  $170 \text{ kg/cm}^2$  en condiciones típicas de hidrotratamiento en procesos comerciales, absorbiéndose hasta 1.5% en peso de hidrógeno sobre la carga debido a la conversión de compuestos de nitrógeno y a la hidrogenación de compuestos aromáticos (**Speight, 1999b**).

De acuerdo con **Bartholdy y Andersen (2000)**, la presión parcial de hidrógeno debería ser la más alta posible para minimizar la formación de coque y favorecer mayores niveles de conversión durante el hidrotratamiento. Sin embargo, dadas las limitaciones de los equipos y

los costos de operación de los mismos, la presión parcial de hidrógeno difícilmente es superior a  $190 \text{ kg/cm}^2$ . Igualmente, si la temperatura de la reacción es superior a  $410^\circ\text{C}$ , se favorece la formación de sedimentos, mismos que conllevan a problemas de operación debidos al taponamiento de líneas.

### ***2.2.2 Temperatura de reacción***

El efecto de la temperatura es distinto para cada reacción y carga alimentada. Las reacciones que ocurren durante el hidrotratamiento catalítico son generalmente exotérmicas, pero sólo la saturación de olefinas y la descomposición de compuestos nitrogenados liberan grandes cantidades de calor durante la reacción. La descomposición de compuestos oxigenados requiere que la temperatura sea mayor que en el caso de la saturación de olefinas.

La saturación de olefinas es muy similar en naturaleza a la reacción de hidrodesulfuración, con la excepción de que en el primer caso, la velocidad de reacción permanece constante debido al equilibrio químico alcanzado a temperaturas mayores comparada con la hidrodesulfuración cuya velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura (**Ancheyta y col., 1999**).

**Hanson y Kim (1998)** investigaron el efecto de la temperatura, el espacio-velocidad y la presión sobre la conversión. Los efectos de la temperatura y el espacio-velocidad tienen mayor influencia que la presión sobre la conversión.

Durante el tiempo que dura la reacción, la temperatura se incrementa con el fin de compensar las pérdidas por desactivación y mantener la conversión constante. El aumento de temperatura favorece que en el crudo se lleven a cabo reacciones de hidrodesintegración que contribuyen a la formación de material insoluble que se deposita sobre los poros del catalizador provocando que éste se desactive.

### ***2.2.3 Relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H/HC)***

El consumo de hidrógeno dependerá del tipo de carga, del contenido de contaminantes que posea (metales, azufre y asfaltenos, principalmente), del tipo de catalizador, del número de

reacciones secundarias que se lleven a cabo y de las especificaciones del producto. Conforme la carga se vuelve más pesada, aumenta el consumo de hidrógeno.

Generalmente, cuando se procesan cargas ligeras, la relación  $H_2/H_c$  es de alrededor de 440  $ft^3/bbl$  de carga, mientras que la presión es de 20-30  $kg/cm^2$  y la temperatura es de 350°C. Cuando se trata de una carga de destilados intermedios, la relación  $H_2/H_c$  es de aproximadamente 1800  $ft^3/bbl$  de carga, con temperaturas situadas entre 350 y 380°C y presiones de 50-60  $kg/cm^2$ .

#### 2.2.4 Espacio-velocidad (LHSV: Liquid Hourly Space Velocity)

El espacio-velocidad se define como la relación entre el flujo volumétrico de la carga a la entrada del reactor y el volumen del lecho catalizador:

$$LHSV = \frac{ft^3 \text{ ó } m^3 / h}{ft^3 \text{ ó } m^3} \quad (Ec. 2.1)$$

El espacio-velocidad indica qué tan severa es una reacción. Cuando se tienen espacios-velocidad bajos (menores a  $1 h^{-1}$ ), generalmente la carga está más tiempo en contacto con el catalizador y la conversión es mayor. En el caso contrario, cuando se tienen espacios-velocidad altos, la conversión es menor.

En condiciones típicas de hidrotratamiento de cargas pesadas en procesos comerciales, la temperatura es cercana a los 400°C, con presiones de hasta 170  $kg/cm^2$ . Los espacios-velocidad que aseguran un buen contacto entre todas las fases están comprendidos entre 0.5 y  $1.5 h^{-1}$  (Speight, 1999b).

De acuerdo con Schuit y Gates (1973), las condiciones típicas para el hidrotratamiento catalítico se muestran en la **Tabla 2.1**.

**Tabla 2.1.** Condiciones típicas para el hidrotratamiento (Schuit y Gates, 1973)

Variable	Cargas ligeras	Cargas pesadas
Temperatura, °C	300-400	350-450
Presión, Mpa	1-10	3-20
Relación $H_2/H_c$ , std $m^3 H_2/m^3$ carga	50-250	300-1500
LHSV, $h^{-1}$	2-10	0.5-3

### 2.3 Catalizadores

Debido a que la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación son reacciones específicas dentro del hidrotratamiento, los catalizadores que se utilicen para estos procesos deben permitir altas conversiones para los compuestos de S y N presentes en la carga (**Speight, 1981**).

Los compuestos de nitrógeno básico presentes en la alimentación tienden a disminuir la actividad de los catalizadores de hidrodesintegración. Sin embargo, los catalizadores de tipo zeolítico pueden funcionar adecuadamente en presencia de amoníaco. Los catalizadores con soporte de sílice-alúmina se envenenan fácilmente en presencia de amoníaco liberado como producto de la hidrodesnitrogenación. Los catalizadores hechos a base de metales nobles también se envenenan fácilmente cuando la carga contiene una mayor cantidad de compuestos de azufre. La eliminación de azufre en la carga favorece la reacción de hidrodesulfuración manteniendo un buen nivel de actividad del catalizador.

Los catalizadores para hidrotratamiento son usualmente de cobalto-molibdeno y se usan tanto para la eliminación de nitrógeno como de azufre. Los catalizadores de óxido de molibdeno se promueven con óxido de cobalto o de níquel. Los catalizadores promovidos con cobalto se usan para la remoción de azufre, mientras que los catalizadores promovidos con níquel se usan para hidrogenar aromáticos y para remover nitrógeno (**Schuit y Gates, 1973; Delmon, 1977; Topsøe y Clausen, 1984**). Las reacciones de hidrodesintegración requieren que el catalizador sea de tipo dual, es decir, que posea actividad elevada hacia la desintegración y a la hidrogenación. La función de desintegración se efectúa en el soporte, el cual puede estar constituido a base de arcilla tratada con ácido o de sílice-alúmina. La función de hidrogenación la realiza el promotor, tal como níquel, tungsteno, platino y paladio. Este tipo de catalizadores altamente ácidos son sumamente sensibles a la presencia de compuestos que contienen nitrógeno en la alimentación, ya que el amoníaco desprendido neutraliza los sitios ácidos. Debido a que las cargas pesadas poseen un alto contenido de nitrógeno (hasta 2500 ppm aproximadamente), es necesario purificar la carga eliminando la mayor cantidad posible de nitrógeno y azufre usando catalizadores de cobalto-molibdeno o níquel-cobalto-molibdeno soportados en alúmina o sílica-alúmina (**Speight, 1999b**).

Debido a que los catalizadores empleados para hidrotratamiento se elaboran con metales promotores en forma de óxido, normalmente requieren de la activación mediante

presulfhidación con disulfuro de carbono, dimetil disulfuro o mercaptanos, ya que son sustancias que se descomponen fácilmente y liberan una gran cantidad de azufre. Esta reacción se logra a nivel industrial inyectando una corriente contaminada con azufre a la corriente de alimentación durante el arranque de la planta. La presulfhidación le confiere estabilidad al catalizador además de activarlo (**Ancheyta y col., 1996; Marroquín y col., 2004**).

Durante la sulfhidación del catalizador, los óxidos metálicos se transforman en sulfuros metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las reacciones anteriores se favorecen en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  o cualquier otro agente que libere azufre durante su descomposición. La sulfhidación se debe llevar a cabo en presencia de  $\text{H}_2$  para desplazar el  $\text{O}_2$  y formar  $\text{H}_2\text{O}$ , de lo contrario, la tendencia será hacia la formación de óxidos menores o metales puros (**Hallie, 1982; Anabtawi y Ali, 1991**).

Los catalizadores que se usan son extrudados con las siguientes dimensiones: 1/8"x1/8" ó 1/16"x1/8" (**Speight, 1999b**).

En el caso particular de los asfaltenos, de acuerdo con **Usui y col. (2004)**, los catalizadores elaborados a base de paladio y níquel soportados en zeolitas favorecen ampliamente las reacciones de hidrodésintegración de asfaltenos debido a la mayor hidrogenación que se produce a causa de la presencia del paladio. Un catalizador constituido por 6.4% peso de Pd y 2.3% peso de Ni produjo conversiones mayores del 70% a 425°C.

**Stanislaus y col. (1999)** estudiaron el comportamiento de varios tipos de catalizadores en el hidrotratamiento de residuos atmosféricos provenientes de un crudo de Kuwait en varias reacciones, como la hidrodésulfuración (HDS), hidrodésnitrogenación (HDN), conversión de asfaltenos (HDA<sub>sf</sub>) e hidrodésmetalización (HDM), dándole mayor importancia a la remoción de vanadio (HDV) y a la remoción de níquel (HDNi). La comparación de la actividad de los

catalizadores para las reacciones anteriores mostró el siguiente comportamiento para el caso de un residuo atmosférico:



Encontraron que un catalizador con poros grandes favorece las reacciones de HDM y la desintegración de asfaltenos, las cuales son limitadas por los fenómenos de difusión comparadas con las otras reacciones. La mayor actividad de los catalizadores hacia las reacciones de HDM y HDA<sub>sf</sub> se puede atribuir a que los poros más grandes facilitan la difusión de moléculas de gran tamaño hacia el interior de los poros del catalizador.

Los procesos de lecho fijo generalmente usan tres tipos de catalizadores, uno de ellos se usa para la HDM, otro es una mezcla entre catalizadores HDM/HDS y el último es un catalizador para HDS. El objetivo principal del catalizador para HDM, que se encuentra en la primera sección del reactor, es retener un porcentaje alto de metales sin perder estabilidad, lo cual se logra al tener un tamaño de poro adecuado y la acidez suficiente. La mezcla de catalizadores HDM/HDS se usa para retener los metales que no se pudieron eliminar en la primera sección del reactor al mismo tiempo que se desulfura la carga. Este catalizador tiene una porosidad especialmente diseñada para acumular una gran cantidad de metales y proveer buena actividad catalítica para la HDS. El catalizador para HDS se coloca en la tercera sección del reactor y sirve para desulfurar la carga que previamente se desmetalizó profundamente. En la **Tabla 2.2** se muestran las propiedades típicas de los catalizadores usados para lecho fijo (**Kasztelan y col., 1997**).

**Tabla 2.2.** Propiedades de catalizadores usados para lecho fijo (**Kasztelan y col., 1997**)

Propiedad	HDM	HDM/HDS	HDS
Forma	Esférico/extrudado	Esférico/extrudado	Esférico/extrudado
Tamaño, mm	1.2-6	0.8-1.6	0.8-1.6
Fase activa	Mo/NiMo	NiMo/CoMo	CoMo
Area superficial específica, m <sup>2</sup> /g	80-180	150-220	180-250
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.7-1.2	0.5-0.8	0.4-0.7
Diámetro de poro promedio, nm	20-100	10-20	8-12
Ni+V en el catalizador, ppm	>50	30-40	10-20
Actividad hacia HDM	Alta	Media	Baja
Actividad hacia HDS	Baja	Media	Alta
Catalizador cargado, % vol	30-60	10-40	30-60

## 2.4 Reacciones comunes de los asfaltenos

Debido a su complejidad, los asfaltenos dan origen a un gran número de reacciones bajo las condiciones usadas en los procesos de mejoramiento del crudo. La química actual de estas reacciones no se conoce completamente y los principales estudios se enfocan a conocer algunas rutas de reacción en la pirólisis de compuestos modelo que semejan parte de la estructura de los asfaltenos (compuestos aromáticos alquil-sustituídos y naftenos).

Bajo las condiciones típicas de los procesos de hidrotratamiento catalítico (temperatura y presión elevadas, relaciones  $H_2/H_c$  altas), ocurren varias reacciones de remoción, entre ellas las de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. Una gran parte de estos heteroátomos se encuentran presentes en los asfaltenos por lo que al eliminarlos se reduce el contenido de los heteroátomos (**Abdul-Halim y col., 1987**).

A bajas temperaturas de reacción, las reacciones más importantes son las de saturación de anillos aromáticos y remoción de heteroátomos, pero con el incremento de la temperatura se presentan también reacciones de hidrogenación (**Ware y Dolbear, 1990**).

Conforme las condiciones de severidad en la reacción aumentan, la relación atómica H/C tiende a disminuir, lo cual se atribuye a la reducción del peso molecular como producto de la hidrogenación. La conversión catalítica de los asfaltenos se debe a la ruptura de las cadenas laterales que contienen carbonos de tipo alquílico y también a la desintegración de naftenos mientras que la estructura aromática permanece sin cambios notables.

Las reacciones involucradas en la descomposición de los asfaltenos son: a) desalquilación, donde las cadenas alquílicas laterales son separadas del núcleo aromático y generan distintos tipos de productos dependiendo del punto donde se lleve a cabo la ruptura, b) aromatización, la cual se lleva a cabo mediante la deshidrogenación, y c) condensación, donde los compuestos aromáticos reaccionan con otros (**Speight, 1994**).

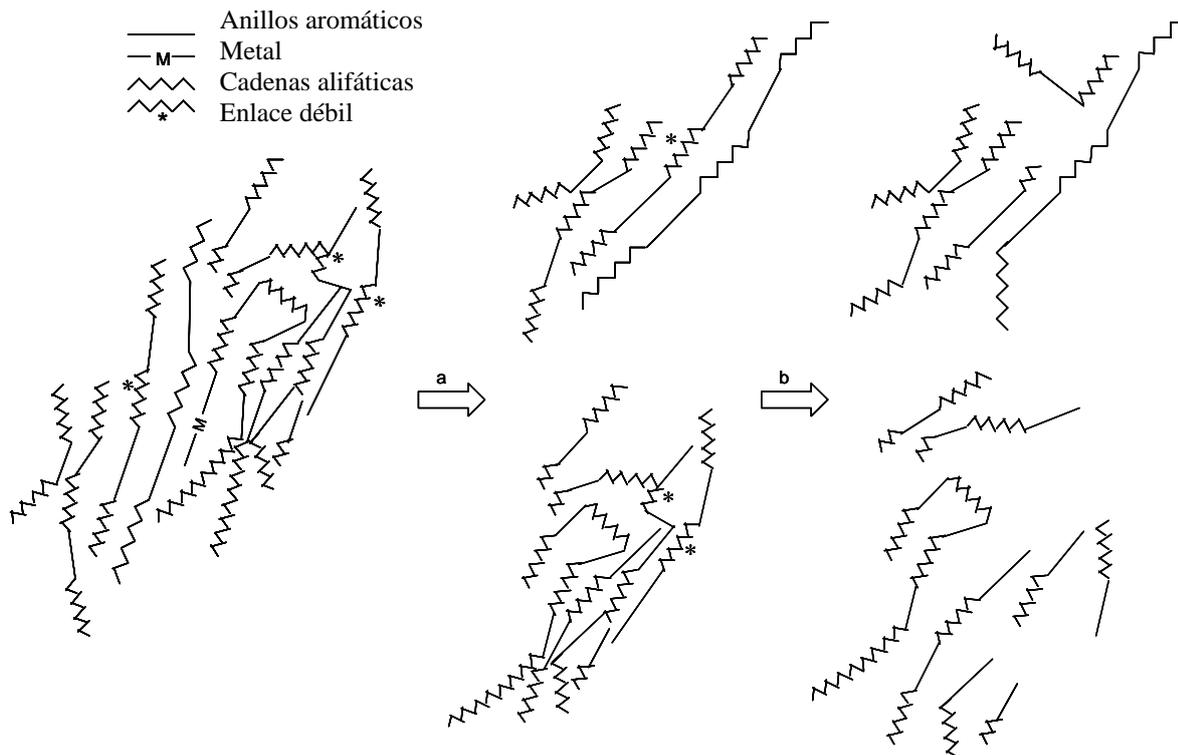
De acuerdo con **Zou y Liu (1994)**, las reacciones más importantes que ocurren durante la hidrogenación catalítica de los asfaltenos son: (a) el rompimiento de enlaces C-C y C-H, (b) rompimiento de enlaces entre metales y heteroátomos, (c) aromatización, (d) alquilación, (e) condensación y (f) hidrogenación-deshidrogenación. En estudios recientes de la

hidrodesintegración de asfaltenos contenidos en residuos de petróleo se observó que la hidrogenación y la desalquilación de anillos condensados poliaromáticos se suprimen por completo.

**Asaoka y col. (1983), Shiroto y col. (1983) y Takeuchi y col. (1983)** concluyeron que los asfaltenos se asocian dentro del crudo en forma de micelas, durante el hidrotratamiento ocurre la destrucción de dichas micelas causada por la remoción de vanadio y también ocurre la depolimerización de moléculas de asfaltenos ocasionadas por la eliminación de heteroátomos como el azufre, esta última reacción es sólo parcial y sucede en los anillos poliaromáticos enlazados entre sí débilmente con azufre. La contribución de estas dos reacciones sobre la hidrodesintegración de asfaltenos depende significativamente del tipo de carga utilizada, de la naturaleza de la carga y del nivel de contaminantes que posea. La destrucción de micelas de asfaltenos ocurre particularmente en los asfaltenos que poseen contenidos altos de vanadio mientras que la depolimerización predomina cuando la carga tiene un contenido bajo de vanadio.

La función de los metales como Ni y V es la de enlazar una estructura con otra, por ello, la eliminación de metales destruye la asociación de las micelas de asfaltenos. La continuación de la reacción ocasiona posteriormente que se rompan enlaces débiles fragmentando toda la estructura y disminuyendo el peso molecular de la misma. Dado que la eliminación de metales es una parte inherente a la desintegración de asfaltenos, su reactividad es aproximadamente proporcional a la de los metales.

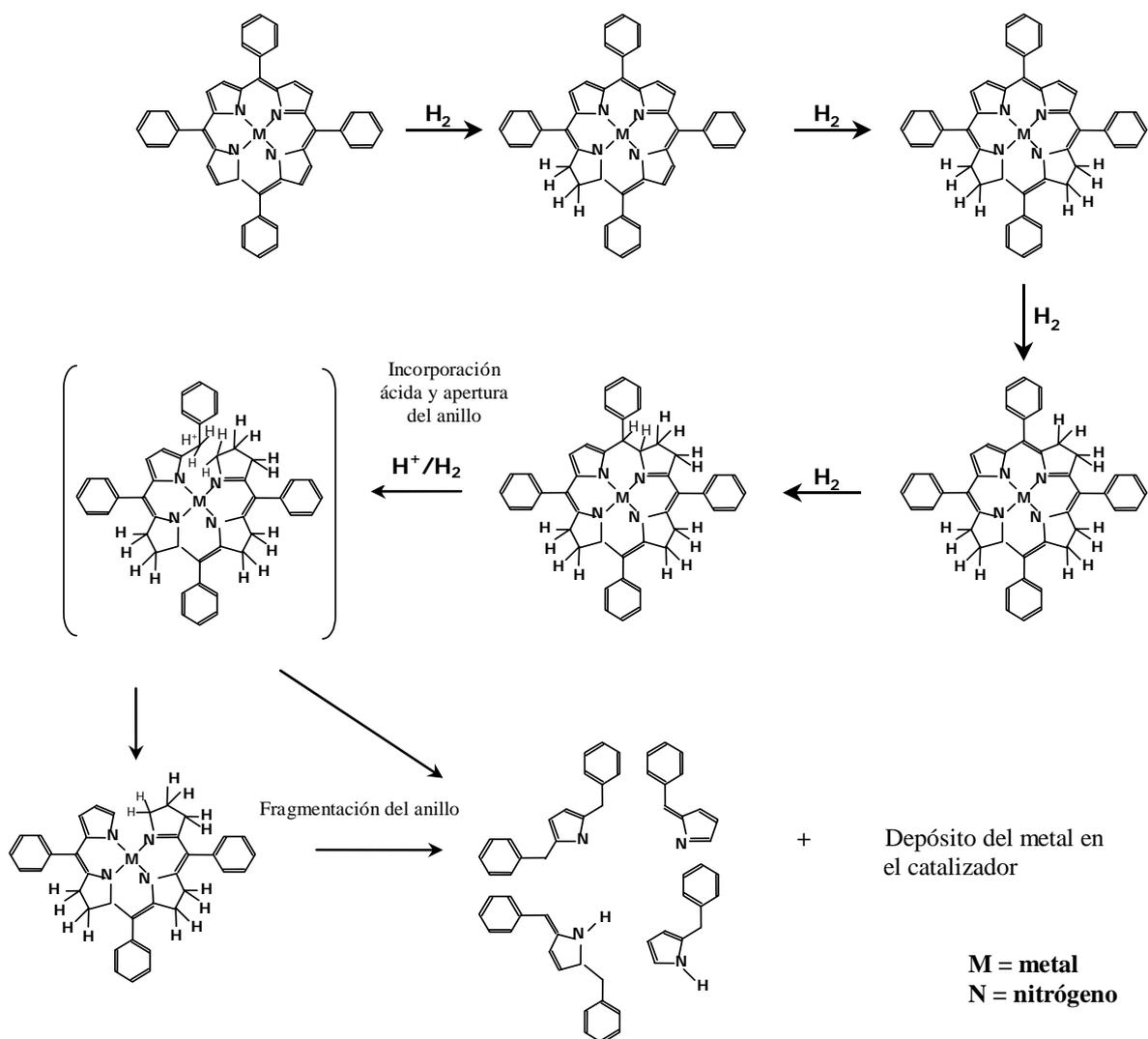
En la **Figura 2.1** se muestra un esquema propuesto por **Takeuchi y col. (1983)** que comprende la eliminación de metales y el rompimiento de enlaces débiles durante la hidrodesintegración de los asfaltenos.



**Figura 2.1.** Secuencia probable con la que se destruyen las micelas de asfaltenos durante la hidrodesintegración (**Takeuchi y col., 1983**)

Dado que las porfirinas son estructuras de gran estabilidad química presentes en las moléculas de asfaltenos, su eliminación sugiere la eliminación de metales también. En la **Figura 2.2** se puede apreciar la forma en que se desintegran las porfirinas depositándose el metal sobre la superficie del catalizador.

De acuerdo con **Trasobares y col. (1999)** la conversión de asfaltenos favorece la producción de gas y aceite, el coque se inhibe fuertemente debido a la presencia de hidrógeno. La disminución del peso molecular en los asfaltenos que reaccionan a altas temperaturas es un indicativo de que predominan las reacciones de hidrodesintegración, las cuales rompen la molécula, pero también ocurre hidrogenación de anillos aromáticos aunque en menor medida que las reacciones de ciclación y su posterior aromatización, debido a que son termodinámicamente desfavorecidas a alta temperatura.



**Figura 2.2.** Ruptura de una porfirina (Furimsky y Masoth, 1999)

El aumento de la aromaticidad de los asfaltenos indica la presencia de reacciones de condensación, disminuye el peso molecular de los asfaltenos y junto con ello la disminución del número de grupos alquílicos en las cadenas laterales, debido a la desintegración que sufren. Las cadenas alquílicas rotas tienden a ciclarse y finalmente a deshidrogenarse generando más anillos aromáticos (Callejas y Martínez, 1999).

**Kim y Curtis (1990) y Girgis y Gates (1991)** reportaron que las rutas de reacción observadas en especies heteroatómicas que contienen oxígeno, azufre y nitrógeno siguen dos caminos distintos: en el primero la remoción de los heteroátomos produce compuestos alquil-aromáticos, y en la segunda, la remoción de los heteroátomos, a la cual sigue la saturación de anillos aromáticos, produce compuestos alquil-alicíclicos.

## 2.5 Hidrodesintegración de asfaltenos

La hidrodesintegración de asfaltenos depende en gran medida del peso molecular de la muestra y de su contenido elemental, principalmente de nitrógeno, ya que la presencia de este heteroátomo envenena los sitios ácidos de los catalizadores empleados. Los catalizadores que se usan en la hidrodesintegración de asfaltenos son de tipo dual, ya que el metal hidrogena y el soporte desintegra. La desintegración procede mediante la ruptura de enlaces C-C (Usui y col., 2004).

### 2.5.1 Cambios estructurales de los asfaltenos

Ware y Dolbear (1990) estudiaron la química de las reacciones catalíticas que favorecen la mejora de derivados de petróleo analizando los cambios causados directamente sobre los residuos y sus fracciones, incluyendo los asfaltenos, para ello utilizaron dos tipos de catalizadores comerciales para hidrotratamiento y los estudios que realizaron se llevaron a cabo en una planta piloto. Las conclusiones obtenidas a partir de los análisis realizados a los asfaltenos aislados a partir de los residuos hidrotratados entre 375 y 410°C fueron:

- Los valores de la relación atómica H/C disminuyeron conforme la temperatura aumentó.
- La aromaticidad aumentó conforme se incrementó la temperatura.
- El contenido de azufre en los asfaltenos disminuyó inicialmente hasta llegar a un mínimo y posteriormente aumentó conforme la temperatura se incrementó.
- El contenido de nitrógeno permaneció sin cambio a baja temperatura, pero se incrementó conforme la temperatura aumentó comparado con la carga.
- El contenido de vanadio disminuyó conforme la temperatura aumentó.
- El contenido de níquel disminuyó a bajas temperaturas pero aumentó a temperaturas más altas.
- El porcentaje de carbono de tipo nafténico disminuyó conforme la temperatura aumentó.

En la **Tabla 2.3** se pueden ver los cambios que sufrieron los asfaltenos durante el hidrotratamiento.

**Tabla 2.3.** Propiedades de los asfaltenos en la alimentación y en residuo hidrotratado del crudo Hondo (**Ware y Dolbear, 1990**)

Propiedad	Carga	Residuo hidrotratado		
		380°C	400°C	410°C
C, % peso	80.1	82.0	84.0	86.2
H, % peso	8.2	8.5	7.6	7.3
N, % peso	2.0	2.1	2.6	2.1
S, % peso	7.8	4.8	3.9	4.8
Ni, ppm	410	350	490	440
V, ppm	1000	610	550	360
Relación H/C	1.22	1.23	1.08	1.01
$f_a^*$	0.43	0.41	0.59	0.58
$f_n^*$	0.32	0.21	0.14	0.13

<sup>a</sup>  $f_a$ : Fracción de carbonos aromáticos

<sup>b</sup>  $f_n$ : Fracción de carbonos nafténicos

Con temperaturas altas, el S, el Ni y el N de los asfaltenos no presentan grandes cambios por lo que tienden a concentrarse. Los asfaltenos contenidos en los productos hidrotratados bajo condiciones más severas son más aromáticos y tienen relaciones atómicas H/C más bajas, lo cual se debe a la desintegración de cadenas alquílicas laterales y anillos nafténicos y/o a la deshidrogenación de anillos nafténicos que producen más anillos aromáticos.

La deshidrogenación puede ser una reacción de suma importancia en la hidrodesintegración de asfaltenos, ya que el equilibrio químico se favorece hacia los aromáticos conforme la temperatura se incrementa aproximadamente entre 370 y 425°C.

**Seki y Kumata (2000)** examinaron los cambios en la estructura de los asfaltenos provenientes de un residuo atmosférico de un crudo de Kuwait después de someterse a hidrodesmetalización (HDM) y observaron que la longitud promedio de las cadenas alquílicas laterales disminuyó conforme aumentó la temperatura de reacción, lo cual favorece el aumento de la aromaticidad de los asfaltenos. Al estudiar los cambios de los asfaltenos y resinas durante la HDM observaron que el peso molecular disminuyó conforme las condiciones de severidad aumentaron. El número de anillos aromáticos ( $R_a$ ) se mantuvo casi constante conforme aumentó la temperatura de la reacción mientras que el factor de aromaticidad ( $f_a$ ) se incrementó significativamente. El número promedio de carbonos en las cadenas alquílicas laterales ( $n$ ) en el caso de los asfaltenos, disminuyó notoriamente cuando la temperatura fue mayor a 420°C. En el caso de las resinas, el cambio en las propiedades es más drástico a temperaturas bajas mientras que a temperaturas mayores no hay cambios

notables. El número de carbonos cuaternarios internos en las resinas disminuyó monotónicamente mientras que los carbonos cuaternarios externos se mantuvieron sin cambios notorios conforme aumentó la temperatura de HDM.

En los asfaltenos, los carbonos cuaternarios internos se incrementan gradualmente y luego decrecen súbitamente mientras que los carbonos cuaternarios externos tienen el comportamiento opuesto, lo que indica que hay un reordenamiento de la estructura con los cambios de severidad en la reacción. Los carbonos de los asfaltenos están unidos unos con otros en forma pericondensada, es decir, que los carbonos se encuentran agrupados en el núcleo en forma similar a un panal de abeja. Este arreglo molecular predomina hasta los 410°C, después de los cuales los asfaltenos se reordenan en una estructura catacondensada, donde un anillo aromático se une a otro y el agrupamiento final tiene un arreglo lineal. Esta estructura no posee carbonos cuaternarios internos. Los cambios en los arreglos se pueden explicar mediante la diferencia en la hidrogenación, ya que es más probable que con el arreglo catacondensado haya un mayor grado de hidrogenación. Durante la HDM a altas temperaturas comúnmente se forma una mayor cantidad de sedimentos donde los asfaltenos de tipo catacondensado abundan. Las resinas permanecen prácticamente sin cambio.

En procesos de hidrotreamiento catalítico, los catalizadores para HDS se ensucian fácilmente con depósitos de carbón cuando la temperatura de la reacción es superior a 400°C, como consecuencia de que las cadenas alquílicas de los asfaltenos disminuyen su longitud promedio a altas temperaturas, facilitando la adsorción de los asfaltenos sobre el catalizador y desactivándolo con el paso del tiempo. Por esta razón, se considera que los asfaltenos contribuyen a la desactivación de catalizadores de HDS ya que estos tienen poros más pequeños comparados con los catalizadores de HDM. En la **Tabla 2.4** se pueden ver algunas propiedades de los asfaltenos y resinas a distintas condiciones de reacción.

**Tabla 2.4.** Propiedades de asfaltenos y resinas durante la HDM (Seki y Kumata, 2000)

Propiedad	Asfaltenos				Resinas			
	370°C	390°C	410°C	430°C	370°C	390°C	410°C	430°C
Peso molecular	1750	1500	1250	1100	1000	950	725	550
R <sub>a</sub>	20	19	18	17	8	8	7	6
f <sub>a</sub>	0.60	0.62	0.70	0.81	0.46	0.52	0.55	0.58
n	2.8	2.5	2.8	1.5	4.5	3.5	3.2	3.0
C internos	11	14	17	7	4	4	3	2
C externos	22	20	17	20	10	11	9	7

**Bartholdy y Andersen (2000)** analizaron los asfaltenos provenientes de los productos hidrotratados de un residuo atmosférico de un crudo árabe en el intervalo de temperaturas de 360 y 440°C, concluyendo que conforme aumentó la temperatura, la relación atómica H/C disminuyó. Las reacciones de hidrodeseintegración se favorecen con temperaturas mayores de 380°C. A pesar de que la reacción se llevó a cabo a distintas temperaturas, los contenidos de S, de N y de O no cambian significativamente excepto para la temperatura más alta, con la cual el contenido de azufre se redujo notablemente. A temperaturas más bajas, la composición de los asfaltenos es similar a la de la carga, sin embargo, a temperaturas mayores en la composición se observó un cambio notable y el contenido de azufre disminuyó en los asfaltenos. La relación H/C se redujo ligeramente conforme la temperatura de la reacción aumentó debido a la disminución del peso molecular como consecuencia de la desintegración de la molécula. En la **Tabla 2.5** se muestra el análisis elemental de los asfaltenos a distintas condiciones de reacción.

**Tabla 2.5.** Composición química de los asfaltenos (**Bartholdy y Andersen, 2000**)

Temperatura, °C	Análisis Elemental, % peso				
	C	H	O	N	S
Carga	83.17	7.61	1.53	1.20	8.16
359.4	83.23	7.90	1.33	1.26	7.47
359.8	83.90	7.90	1.39	1.25	6.51
359.8	83.37	8.15	1.34	1.21	6.97
359.8	83.21	8.03	1.40	1.24	6.95
369.7	83.12	7.81	1.33	1.26	7.09
378.8	82.87	7.62	1.15	1.26	7.59
379.2	83.38	7.96	1.34	1.07	6.20
379.3	83.57	7.75	1.52	1.09	7.24
380.0	84.23	7.62	1.48	1.25	6.16
389.0	84.01	7.67	1.32	1.07	6.60
394.8	84.93	7.15	2.40	1.21	5.33
399.8	85.19	7.22	1.68	1.23	4.98
401.5	88.73	6.75	1.67	1.24	2.86

De acuerdo con **Galya y Young (1983)**, los asfaltenos que se obtienen como producto a temperaturas de reacción altas son más aromáticos y tienen relaciones atómicas H/C menores. Esto puede ser una consecuencia del rompimiento de las cadenas laterales y de los anillos nafténicos, o bien se puede deber a la deshidrogenación de anillos nafténicos o incluso a una combinación de ambas causas. La deshidrogenación toma importancia cuando las temperaturas de reacción están comprendidas entre 370 y 430°C.

La parte de la molécula de asfaltenos que sufre mayores cambios cuando se someten a hidrotratamiento son las cadenas alifáticas debido a sus irregularidades, ya que los enlaces con azufre o metales que presenta hacen que el arreglo sea menos ordenado comparado con los anillos aromáticos que son planos y que tienden a apilarse y formar láminas, lo que los vuelve menos reactivos (Asaoka y col., 1983).

### ***2.5.2 Cinética de la hidrodeseintegración de asfaltenos***

A pesar de que se han realizado numerosos estudios en torno al estudio de las características estructurales de los asfaltenos, las investigaciones relacionadas con la cinética química de los mismos son más escasas (Calemma y col., 1995).

Los estudios cinéticos se pueden dividir en dos tipos principalmente, los que se han realizado con asfaltenos puros y los que se han efectuado al hidrotratar algún crudo o residuo cuyos asfaltenos van disueltos en él. Los estudios realizados con asfaltenos puros se dividen a su vez en reacciones de desintegración térmica y catalítica.

El tratamiento de asfaltenos con un disolvente y el uso de un catalizador en presencia de  $H_2$  provocan que la desintegración sea térmica y genere una gran cantidad de coque y una baja producción de fracciones ligeras y gases. La reacción procede vía radicales libres y el disolvente juega un papel muy importante en la generación de coque, ya que puede estabilizar en mayor grado los radicales formados y evitar las reacciones de condensación que tienden a formar coque. Por otro lado, si los asfaltenos se disuelven en presencia de  $H_2$  y un catalizador, la reacción, al ser catalítica favorece la formación de fracciones ligeras y gases disminuyendo la formación de coque y residuos. La habilidad para generar coque y las propiedades básicas de los asfaltenos determinan su reactividad durante la hidrodeseintegración (Usui y col., 2004). A continuación se resumen los trabajos publicados en la literatura sobre ambos casos.

#### ***a) Desintegración térmica y catalítica de asfaltenos puros***

La materia prima que se utiliza para llevar a cabo este tipo de pruebas son los asfaltenos puros, los cuales se precipitan directamente del crudo. En algunos casos se utilizan compuestos modelo cuyas estructuras forman parte de la molécula de asfaltenos para tener

una idea de la forma en que los asfaltenos reaccionarían bajo las mismas condiciones de reacción.

Las reacciones más estudiadas en el caso de los asfaltenos son las de pirólisis de compuestos modelo que se asemejan en parte a la estructura asfáltica, mismas que se llevan a cabo mediante radicales libres. Los mecanismos por los que los asfaltenos reaccionan son complejos debido a sus distintas propiedades físicas y químicas que poseen. Los primeros estudios mostraron que los asfaltenos reaccionaban en forma secuencial, es decir, que un producto de la reacción reaccionaba y se convertía a su vez en otro producto, pero más recientemente con base en la descomposición térmica de los asfaltenos se puede sugerir que ocurren varias reacciones simultáneas (**Speight, 1994**).

Debido a que no es posible conocer las rutas exactas de reacción de las moléculas de asfaltenos, algunos autores concluyeron que los enlaces C-C en los anillos aromáticos son los más estables a diferencia de los enlaces C-C de tipo alifático presentes en posiciones alquilaromáticas y alquilnafténicas (**Savage y Klein, 1989**).

En la **Tabla 2.6** se presentan las principales rutas de reacción y los productos obtenidos a partir de la descomposición de moléculas modelo mediante pirólisis en el intervalo de temperatura de 300 a 550°C. No resulta práctico realizar estudios cinéticos a partir de estructuras modelo individuales ya que los asfaltenos constan de otros grupos distintos que tienen influencia durante la reacción, es más conveniente involucrar un conjunto de pseudo-componentes cuantificables agrupados de acuerdo a su solubilidad o a su punto de ebullición (**Chakma, 2000**).

**Tabla 2.6.** Rutas principales y productos obtenidos a partir de la desintegración térmica de compuestos modelo similares a los asfaltenos (**Chakma, 2000**)

Clase de compuesto	Estructura	Reacciones principales	Productos principales
Aromáticos sin cadenas laterales		Desintegración despreciable	Coque
Aromáticos con cadenas laterales		Ruptura de cadenas periféricas	Aromáticos y olefinas
Nafteno-aromáticos		Ruptura de cadenas laterales y apertura de los anillos nafténicos	Aromáticos, olefinas y parafinas

Los primeros estudios cinéticos que involucraron a los asfaltenos se realizaron con el crudo extrapesado Athabasca agrupando sus componentes en pseudo-componentes. Las pruebas experimentales se realizaron en un reactor batch en un intervalo de temperaturas comprendido entre 303 y 452°C. Los productos obtenidos se dividieron en seis grandes grupos los cuales fueron: coque, asfaltenos, residuo pesado (punto de ebullición mayor a 400°C), destilados intermedios (punto de ebullición entre 200 y 400°C), ligeros (punto de ebullición entre 20 y 200°C) y gases. De los resultados obtenidos se propusieron cuatro modelos que involucraban a los asfaltenos, los cuales se muestran a continuación (**Hayashitani y col., 1977**):

#### Modelo 1

Coque ← Asfaltenos ⇌ Residuo pesado ⇌ Compuestos destilables

#### Modelo 2

Coque ← Asfaltenos ⇌ Residuo pesado ⇌ Aceite

↓

Gas

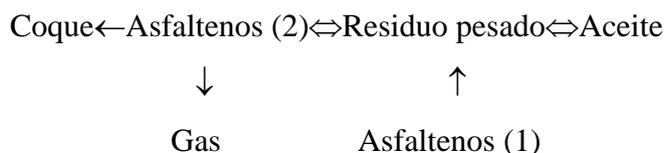
#### Modelo 3

Coque ← Asfaltenos (2) ⇌ Residuo pesado ⇌ Aceite

↑

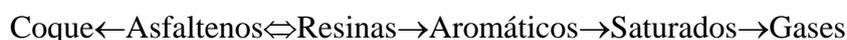
Asfaltenos (1)

#### Modelo 4



**Phillips y col. (1985)** propusieron modelos similares a los anteriores para la descomposición térmica de los asfaltenos empleando un reactor batch dentro de un intervalo de temperaturas de 360 a 420°C.

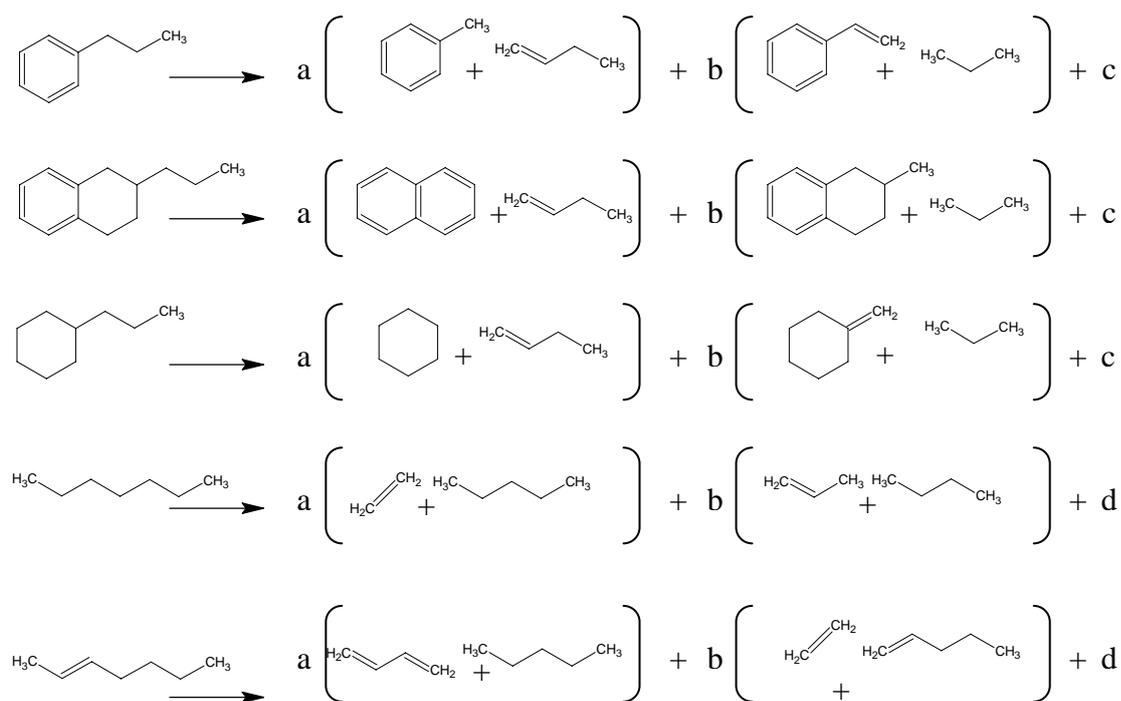
**Köseoglu y Phillips (1987)** propusieron el siguiente modelo para la desintegración térmica de asfaltenos:



Los principales constituyentes de los asfaltenos son anillos aromáticos y nafténicos a los que se unen cadenas laterales y enlaces de azufre entre anillos (**Speight y Moschopedis, 1981**). De todos los componentes presentes en los asfaltenos, los alquil-aromáticos son los más reactivos, ya que la cadena alquílica sufre cambios en su longitud cuando se somete a reacciones de desintegración térmica (**Chakma, 2000**).

Otros compuestos que presentan alta reactividad además de los alquil-aromáticos son los alquil-nafténicos, alquil-tetralinas, parafinas y olefinas (**Savage y Klein, 1987; Savage y Klein, 1988**). Todas estas estructuras forman parte de los asfaltenos de modo que dentro de la molécula asfáltica se pueden encontrar distintos sitios reactivos a la vez.

**Savage y Klein (1987, 1988)** estudiaron compuestos modelo para obtener sus parámetros cinéticos. Los compuestos que utilizaron fueron alquil-aromáticos, alquil-tetralinas y alquil-nafténicos, mientras que **Fabuss y col. (1964)** hicieron lo mismo con parafinas y olefinas. En la **Figura 2.3** se muestran las rutas de reacción de los asfaltenos cuando se someten a pirólisis y en la **Tabla 2.7** se presentan los compuestos modelo analizados, así como los parámetros cinéticos obtenidos.



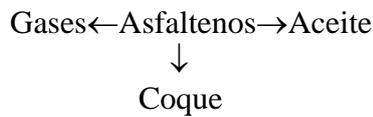
**Figura 2.3.** Rutas de reacción representativas de la pirólisis de compuestos modelo presentes en los asfaltenos agrupados como alquil-aromáticos, alquil-tetralinas, alquil-naftenos, parafinas y olefinas (**Chakma, 2000**)

**Tabla 2.7.** Parámetros cinéticos obtenidos para los compuestos modelo presentes en asfaltenos sometidos a pirólisis (**Chakma, 2000**)

Compuesto	$\text{Log}_{10}A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_A$ (kcal/mol)	a	b	c	d	Condiciones
	14.0	55.5	0.312	0.117	0.571	---	$T=400^\circ\text{C}$
			0.454	0.117	0.429	---	$T=425^\circ\text{C}$
			0.510	0.108	0.382	---	$T=450^\circ\text{C}$
	14.9	59.4	0.080	0.070	0.850	---	---
	12.7	53.5	---	---	---	---	---
	12.8	56.0	0.286	0.571	0.095	0.048	$C_A = 0.001\text{M}$
	16.7	70.2	0.286	0.571	0.095	0.048	$C_A = 1.0\text{ M}$
	13.8	56.0	---	---	---	---	---
	17.8	70.2	---	---	---	---	---

**Martínez y col. (1997a)** determinaron la cinética de los asfaltenos durante los procesos de desintegración térmica donde ocurren reacciones de termólisis predominantemente, las cuales causan el rompimiento de los enlaces C-C, formando gases, aceites y coque. Los datos se

ajustaron bien al modelo de ley de potencias de orden dos. La ruta propuesta para la desintegración térmica de asfaltenos en este caso fue:



**Martínez y col. (1997a, b)** realizaron otro tipo de pruebas de desintegración catalítica de asfaltenos donde se favoreció la producción de gases y aceites en mayor cantidad. Los resultados se ajustaron mediante un modelo de ley de potencias de primer orden, a diferencia de las reacciones de desintegración térmica sin catalizador que fue de orden 2. La formación de coque se mantuvo constante en la reacción por presencia del hidrógeno. La ruta que propusieron fue:



**Weller y col. (1951)** llevaron a cabo reacciones con asfaltenos en ausencia de disolvente y concluyeron que ni el disolvente ni el catalizador afectan en gran medida la ruta de reacción de los asfaltenos, sólo que en presencia del catalizador normalmente se genera mayor cantidad de compuestos ligeros.

**Schucker (1983)** evaluó la descomposición de asfaltenos de un residuo de vacío de un crudo árabe pesado y obtuvo un orden de reacción de 1 y una energía de activación similar a la obtenida por **Callejas y Martínez (2000)**.

**Zhang y col. (2001)** efectuaron reacciones de descomposición térmica y catalítica de asfaltenos en forma similar a **Weller y col. (1951)**. La presencia de un catalizador favoreció la producción de componentes ligeros. Los autores propusieron que los productos de reacción seguían la ruta:



### **b) Estudios con crudos hidrotratados**

**Callejas y Martínez (2000)** llevaron a cabo una serie de experimentos en un reactor continuo tipo tanque agitado con una velocidad de agitación de 3500 rpm y una relación gas/líquido de 10 000 ft<sup>3</sup>/bbl manteniendo constante la presión de hidrógeno en 12.5 MPa, la temperatura se varió entre 375 y 415°C y el WHSV entre 2.3 y 7.1 L/h g<sub>cat</sub>. El catalizador utilizado (NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se trituro hasta alcanzar un tamaño de partícula comprendido entre 53 y 530 μm. Considerando el sistema como perfectamente mezclado, el orden de reacción fue de 0.5 y la energía de activación de 41.5 kcal/mol. De acuerdo con las pruebas realizadas, los asfaltenos sufrieron una descomposición severa cuando la temperatura de reacción fue mayor de 400°C y la conversión de asfaltenos se incrementó conforme el espacio-velocidad disminuyó.

**Philippopoulos y Papayannakos (1988)** estudiaron la cinética de los asfaltenos en un reactor trickle-bed utilizando catalizadores comerciales de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una presión de 50 bar y un intervalo de temperaturas de 350 a 430°C. Estos autores remarcaron la importancia de la estructura y tamaño de los poros del catalizador en las limitaciones difusionales. Se consideró que la reacción se llevó a cabo en forma isotérmica con un patrón de flujo pistón. La velocidad de reacción para la hidrodesintegración de asfaltenos siguió el modelo de ley de potencias. La ecuación cinética que utilizaron en sus estudios fue:

$$-\int_{C_i}^{C_f} \frac{dC}{C^\alpha} = \varepsilon (1 - \zeta_b) \int_0^{V_R} \frac{\eta k_v}{F} dV_R \quad (Ec. 2.2)$$

donde  $k_v = k P_{H_2}^\beta$  es la constante que agrupa la presión parcial de hidrógeno que se mantiene constante y la constante cinética de la reacción ( $k$ ),  $\varepsilon$  es la actividad del catalizador,  $\zeta_b$  es la fracción vacía del lecho catalítico,  $C$  es la concentración de asfaltenos,  $\alpha$  es el orden de reacción para los asfaltenos,  $\eta$  es el factor de efectividad,  $V_R$  es volumen del reactor,  $F$  es el flujo volumétrico,  $C_i$  es la concentración inicial de asfaltenos y  $C_f$  es la concentración final. Para  $\alpha=1$  y  $\eta$  es constante e independiente de la concentración, **Froment y Bischoff (1979)** relacionaron esta función con el módulo de Thiele:

$$\Phi = \frac{V_p}{S_p} \left[ \frac{\alpha + 1}{2} \left[ \frac{\varepsilon k_v C^{\alpha-1}}{D_e} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (Ec. 2.3)$$

donde  $V_p$  es volumen externo de la partícula catalítica,  $S_p$  es la superficie externa del catalizador y  $D_e$  es la difusividad efectiva, esto es válido para una reacción irreversible cuando  $\alpha > -1$ . Los resultados que obtuvieron se ajustaron a un orden de reacción de 2 y una energía de activación de 27.8 kcal/mol.

## 2.6 Conclusiones

Los asfaltenos son los compuestos responsables de la desactivación de catalizadores durante los procesos de hidrotratamiento catalítico de crudos presados o residuos, ya que se encuentran directamente relacionados con la formación de coque durante la reacción (**Pilippopoulos y Papayannakos, 1988**).

La conversión de asfaltenos hacia compuestos no asfálticos durante las reacciones de hidrotratamiento permite producir hidrocarburos más ligeros, por ello el conocimiento de la cinética química de la hidrodeseintegración de asfaltenos permitirá diseñar mejores procesos encaminados al tratamiento de crudos o residuos con alto contenido de asfaltenos y otros contaminantes (**Takeuchi y col., 1983**).

Los estudios cinéticos reportados en la literatura son de dos tipos, en el primero se considera el hidrotratamiento de crudos o residuos, y en el segundo el hidrotratamiento se lleva a cabo directamente sobre los asfaltenos precipitados. En este último caso, al hidrotratar los asfaltenos precipitados se obtienen productos como las resinas, coque y gases y a través del estudio cinético, se pueden estimar las cantidades en las que se forman. Los estudios realizados con crudo o residuos consideran que los asfaltenos se encuentran disueltos e interactúan con el resto de la carga. Los modelos que hasta la fecha se han reportado son del tipo de ley de potencias los cuales presentan buenos ajustes en general.

En este trabajo los asfaltenos estudiados provienen del crudo Maya hidrotratado y el estudio cinético considera el uso de modelos del tipo ley de potencias para el ajuste de los datos. Los modelos de ley de potencias planteados por **Callejas y Martínez, 2000**, **Pilippopoulos y Papayannakos, 1988**, y **Kwak y col., 1992**, se usaron como referencia para el desarrollo del modelo y la estimación de los parámetros cinéticos del mismo.

## CAPITULO 3

### EXPERIMENTACION

#### 3.1 Materias primas

##### 3.1.1 Crudo

Se utilizó crudo Maya en todas las pruebas experimentales, el cual proviene de Nuevo Teapa, Ver., y se recuperó en septiembre de 2002. Algunas de sus propiedades físicas y químicas se presentan en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1. Propiedades del crudo Maya**

Propiedad	Valor
Peso específico 20/4°C	0.9220
Carbón Ramsbottom, % peso	10.94
Insolubles en <i>n</i> -heptano, % peso	12.4
Nitrógeno, ppm	3700
S, % peso	3.40
Ni, ppm	55
V, ppm	299

##### 3.1.2 Catalizador

El catalizador utilizado en la experimentación es de tipo comercial (HPC m416) a base de NiMo soportado en gama-alúmina, cuyas propiedades se muestran en la **Tabla 3.2**.

**Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas del catalizador usado**

Propiedades	
<b>Físicas</b>	
Forma	Extrudado tetralobular
Diámetro, mm	2.54
Tamaño nominal, pulg	1/10
Area superficial específica, m <sup>2</sup> /g	175
Volumen de poro *, cm <sup>3</sup> /g	0.56
Densidad compacta, g/cm <sup>3</sup>	0.7305
Diámetro de poro promedio *, Å	127
<b>Químicas</b>	
Mo, % peso	10.66
Ni, % peso	2.88
Soporte	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\* Estas propiedades se determinaron mediante adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo modelo Automatic Micromeritics ASAP2100.

### 3.1.3 *Disolventes*

Se utilizó *n*-heptano para la precipitación de asfaltenos, de la compañía Tecsiquim con una pureza mayor de 99%. El tolueno utilizado para el fraccionamiento de asfaltenos proviene de la compañía J. T. Baker y tiene una pureza superior al 99%. Se utilizó tetrahidrofurano fabricado por J. T. Baker con pureza mayor de 99% para disolver los asfaltenos y analizarlos mediante GPC.

## 3.2 **Equipo experimental**

El hidrotratamiento de crudo Maya se llevó a cabo en un reactor tubular a escala piloto. La separación de asfaltenos de los productos hidrotratados se realizó en un reactor presurizado. El fraccionamiento se efectuó en un equipo Soxhlet. A continuación se describen cada uno de los equipos utilizados.

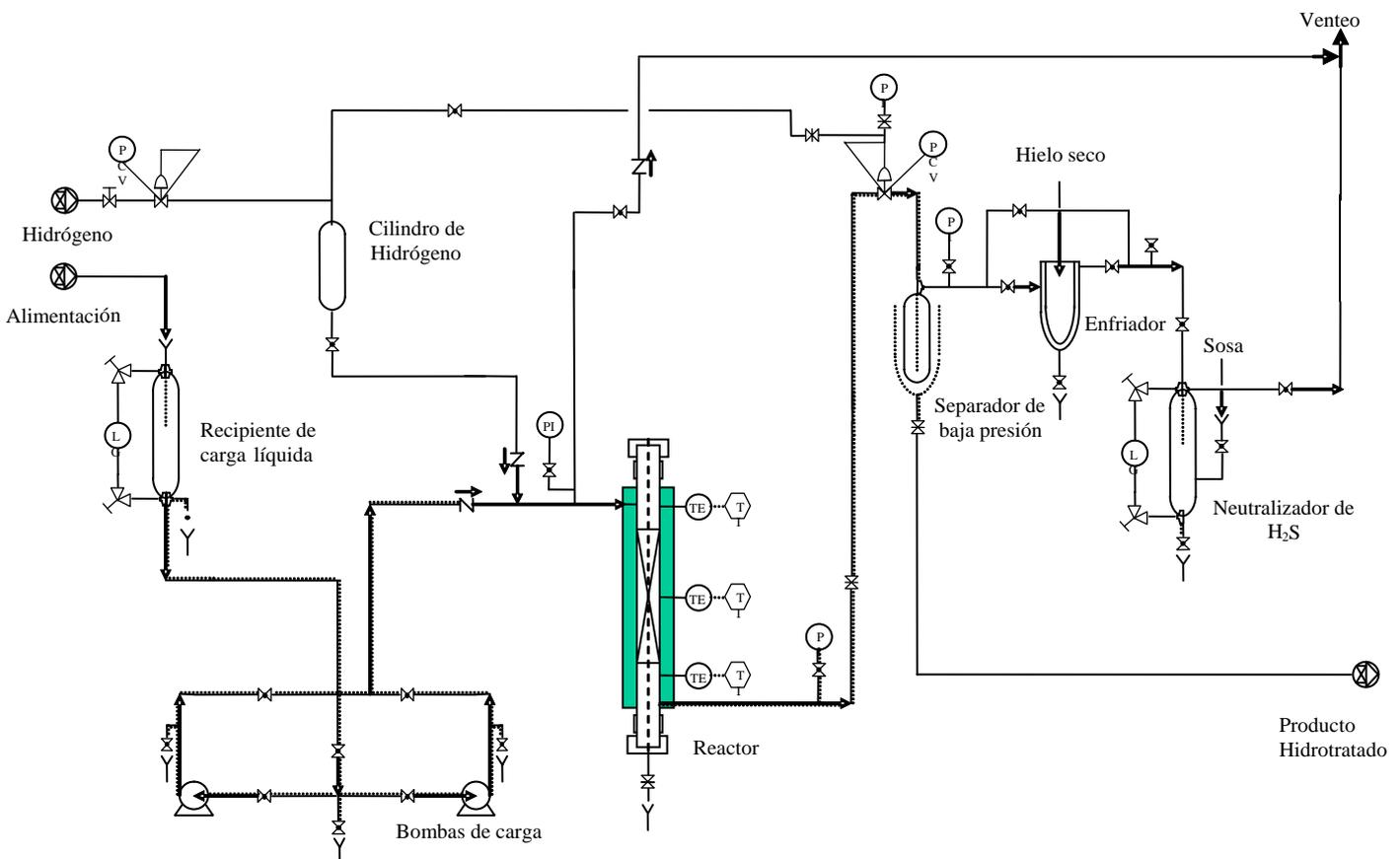
### 3.2.1 *Planta piloto de HDT*

Las pruebas de hidrotratamiento catalítico se efectuaron en una planta piloto cuyo reactor opera en forma isotérmica. La planta piloto (**Figura 3.1**) está dividida en tres secciones:

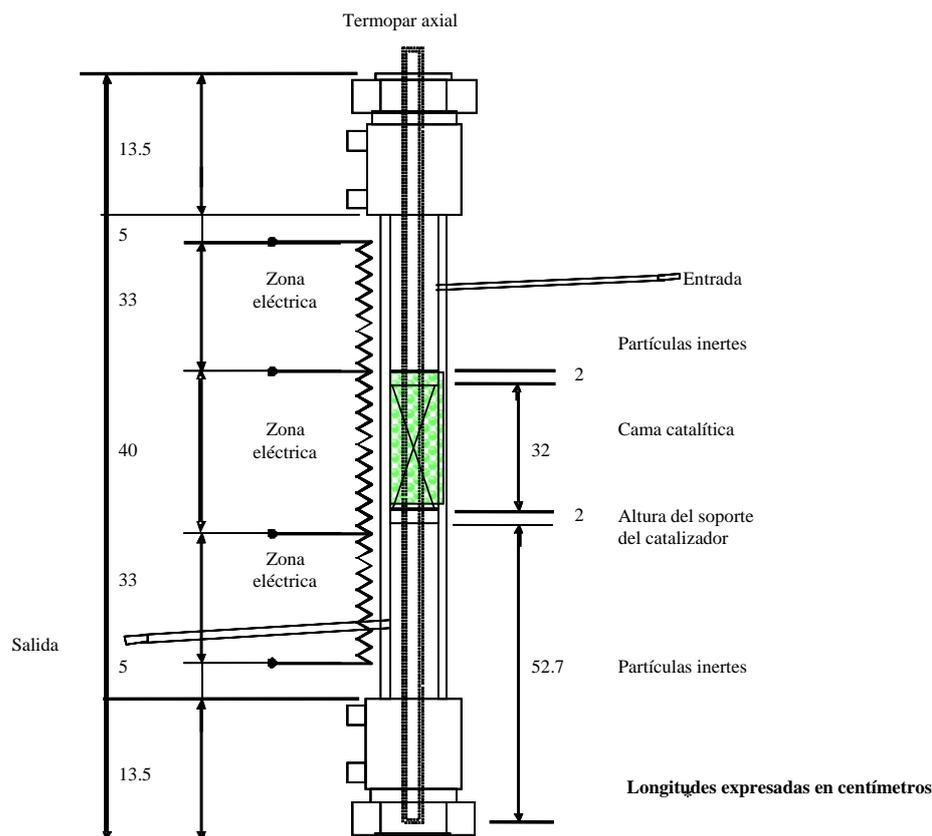
1. *Sección de carga.* La carga se coloca en un recipiente con medidor de nivel y se succiona con una bomba. El flujo de la carga se regula con el fin de tener una velocidad constante de alimentación de acuerdo a los requerimientos experimentales. Como parte previa a la sección de carga, se cuenta con un compresor que comprime el hidrógeno hasta la presión requerida. El gas se mezcla con la carga y finalmente se alimentan al reactor.
2. *Sección de reacción.* La mezcla se alimenta por la parte superior del reactor de lecho fijo. El catalizador se carga previamente en el reactor empacándolo de modo que quede bien distribuido. El reactor es tubular con un diámetro interior de 2.54 cm y opera isotérmicamente. La temperatura se controla mediante tres resistencias eléctricas (**Figura 3.2**). Los gases producto de la reacción se envían a un cromatógrafo que cuantifica los productos obtenidos. Los productos líquidos se pesan en una balanza. Las pérdidas de productos líquidos son menores del 2%. La carga entra al reactor a temperatura ambiente y se calienta con una resistencia superior ubicada en la entrada del

reactor hasta llegar a la temperatura de reacción. Posteriormente entra al lecho catalítico donde la resistencia mantiene constante la temperatura. La medición de la temperatura se realizó con un termopar a lo largo del lecho. La parte inferior del reactor actúa como medio de enfriamiento de los productos de reacción.

3. *Sección de separación.* El producto líquido hidrotratado contiene compuestos volátiles muy ligeros, los cuales se descomprimen al pasar por una válvula reductora de presión y se envían a un separador de baja presión que opera a  $7 \text{ kg/cm}^2$ . La corriente gaseosa sale por el domo del separador y los gases amargos de la reacción junto con el hidrógeno sin reaccionar se envían a una trampa de ligeros y posteriormente se neutralizan con NaOH. El producto líquido que sale del fondo del separador se estabiliza donde se eliminan los gases amargos y la fracción ligera disueltos. El producto se recupera durante un periodo que varía desde 7 hasta 30 horas, dependiendo del espacio-velocidad, ya que a mayor espacio-velocidad ( $1.5 \text{ h}^{-1}$ ), el tiempo necesario para lograr reunir suficiente cantidad de líquido es menor, y por el contrario, cuando el espacio-velocidad es bajo ( $0.33 \text{ h}^{-1}$ ), el tiempo para acumular el volumen de producto es mayor.. El producto obtenido es el que se analiza posteriormente.



**Figura 3.1.** Diagrama de la planta piloto de HDT



**Figura 3.2.** Reactor de la planta piloto de HDT

### 3.2.2 Equipo de precipitación de asfaltenos

El equipo para llevar a cabo la precipitación de asfaltenos consta de un matraz balón de fondo plano con capacidad de 1000 mL, un condensador tipo rosario, un baño de enfriamiento con control de temperatura cuyo medio de enfriamiento es agua, un agitador magnético y una parrilla para calentamiento que consta también de agitación magnética. En la **Figura 3.3** se muestra esquemáticamente el equipo.

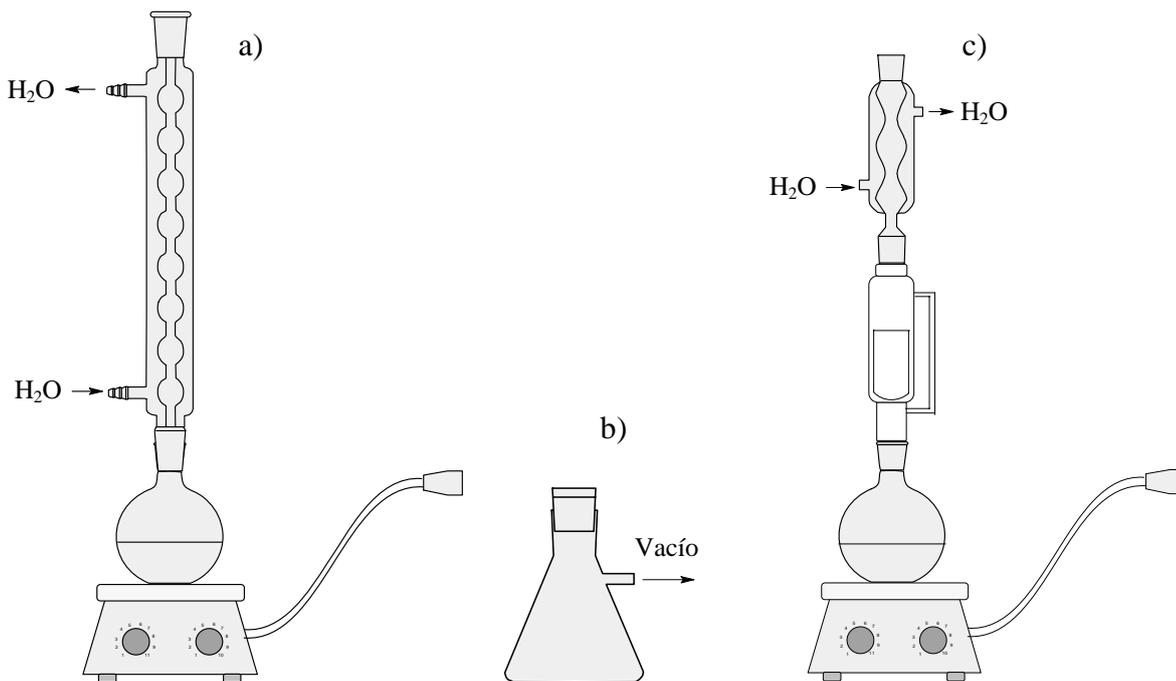
Para realizar la filtración se requirió de un crisol Gooch, papel filtro con diámetro de poro de 1.6  $\mu\text{m}$ , un matraz Kitasato para filtración al vacío, una bomba de vacío y un adaptador de hule para ajustar el crisol sobre el matraz. En la **Figura 3.3** también se muestra el esquema de este equipo.

Además del equipo anterior, también se utilizó una mufla para el secado de los asfaltenos precipitados y de los que se fraccionaron. Se empleó una balanza analítica con capacidad de 6 kg con sensibilidad de 0.01 g.

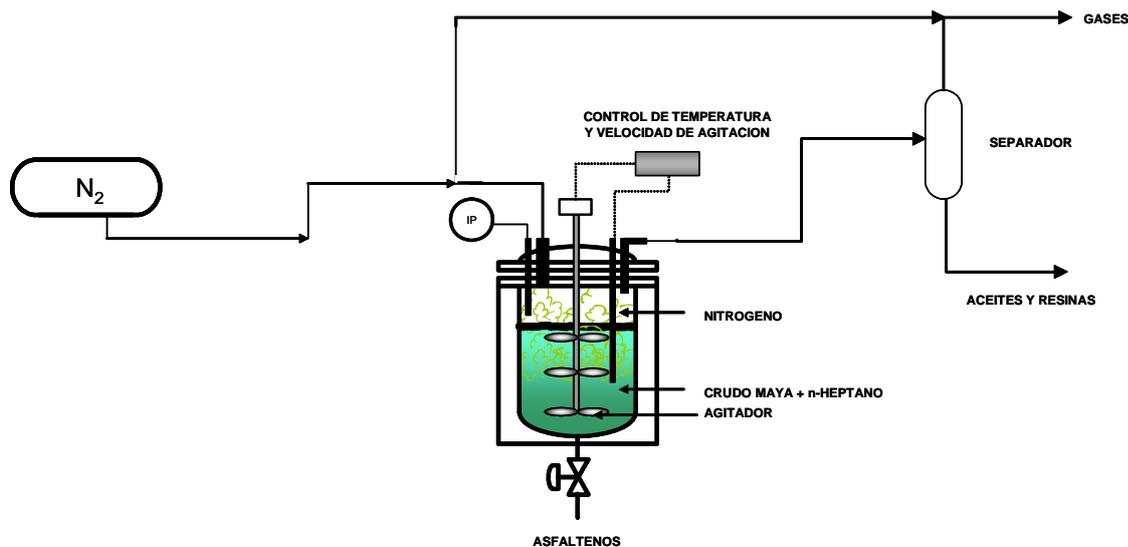
En una etapa posterior y con el fin de recuperar la cantidad suficiente de asfaltenos para analizarlos mediante distintas técnicas, se utilizó un reactor batch marca Parr modelo 4842, el cual es un sistema a presión con calentamiento y agitación. El vaso del reactor es de 2 L de capacidad. En la **Figura 3.4** se muestra el diagrama del equipo usado.

### 3.2.3 Equipo de fraccionamiento de asfaltenos

En el fraccionamiento de asfaltenos se usó un equipo Soxhlet empleando una mezcla de disolventes tolueno/*n*-heptano en proporción variable, el cual consta de un matraz balón de fondo plano de 1000 mL, un cuerpo cilíndrico con tubo sifón en donde se adapta un dedal de celulosa en el cual se deposita la muestra y un condensador. Además se requirió de un baño de enfriamiento con control de temperatura. En la **Figura 3.3** también se muestra el esquema de este equipo.



**Figura 3.3.** Equipo para la obtención de asfaltenos.  
(a) Precipitación de asfaltenos, (b) Filtración de asfaltenos,  
(c) Fraccionamiento de asfaltenos



**Figura 3.4.** Equipo a presión utilizado para la precipitación de asfaltenos

### 3.3 Pruebas experimentales

A continuación se describen las actividades experimentales realizadas en forma previa a la reacción así como las condiciones a las que se efectuaron las reacciones para la obtención de productos hidrotratados y posterior recuperación de asfaltenos.

#### 3.3.1 *Precipitación de asfaltenos*

Los asfaltenos se precipitaron del crudo Maya con base en el método ASTM-3279. La aplicación del método estándar permite obtener cantidades muy bajas de asfaltenos, por lo que se le hicieron algunas modificaciones con el fin de recuperar una mayor cantidad en un menor tiempo posible. Se utilizó una relación de precipitante/aceite crudo de 60:1 (mL/g) a diferencia de una relación 100:1 (mL/g) que establece inicialmente el método. A partir de esta relación se observó que la concentración de asfaltenos se mantuvo constante y no se vio afectada al usar relaciones mayores de precipitante/carga (**Trejo, 2002**). El precipitante que se usó fue *n*-heptano con una pureza mayor al 99%. Se colocó el crudo Maya en un matraz balón de fondo plano y se adicionó el volumen correspondiente de *n*-heptano para cumplir la relación establecida de 60:1. Se alcanzaron las condiciones de reflujo y se mantuvieron durante 20 minutos como establece el método originalmente. Al término del reflujo la muestra se dejó reposar 1 hora a temperatura ambiente y posteriormente se filtró el contenido del matraz sobre un papel filtro de 1.6  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro para retener los sólidos

precipitados, los cuales se secaron a 107°C durante 15 minutos y se pesaron al cabo de 15 minutos.

La concentración de asfaltenos se calculó de acuerdo con la **Ecuación 3.1**:

$$\%asfaltenos = \frac{\text{Peso de asfaltenos precipitados}(g)}{\text{Peso del crudo}(g)} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Debido a que con este método la concentración de asfaltenos varía ligeramente al cambiar el tiempo de contacto, se experimentó con distintos tiempos de reflujo desde 20 minutos como marca el método estándar inicialmente hasta 10 horas, con el fin de conocer el tiempo con el cual se obtiene una cantidad constante de asfaltenos.

De acuerdo con **Speight (1994)**, las variables que influyen en la precipitación de asfaltenos son la presión, la temperatura, la relación agente precipitante/crudo, el tiempo de contacto y la naturaleza del crudo, por lo que se decidió usar un sistema agitado a presión y con calentamiento para la obtención de asfaltenos, con el objetivo de obtener concentraciones similares a las que se tendrían al emplear el método estándar pero con un ahorro significativo de *n*-heptano y reduciendo aún más el tiempo requerido para la precipitación. Para ello se diseñó una serie de experimentos que tomaran en cuenta algunas de las variables citadas empleando un diseño tipo factorial de dos niveles con dos réplicas.

Las condiciones experimentales que se variaron fueron la presión y la temperatura manteniendo constante el tiempo de agitación en 30 minutos y la relación precipitante/crudo en 5:1 (mL/g). Se usaron dos temperaturas (40 y 100°C) y dos presiones (15 y 25 kg/cm<sup>2</sup>). El gas inerte fue N<sub>2</sub>. En la **Tabla 3.3** se presenta la secuencia de experimentos que realizaron.

**Tabla 3.3.** Diseño de experimentos para la precipitación de asfaltenos en un sistema agitado y con presión

Corrida	P, kg/cm <sup>2</sup>	T, °C
1	25	100
2	15	100
3	15	40
4	25	40
5	15	40
6	25	100
7	25	40
8	15	100

En cada prueba se cargó el sistema a presión con 40 g de crudo y 200 mL de *n*-heptano. Cuando se alcanzó la temperatura requerida se presionó el reactor y se inició la agitación durante 30 minutos, luego se dejó reposar el sistema durante 30 minutos y se desfogó la presión. Se filtró el contenido del reactor sobre un papel filtro de 1.6  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro, los asfaltenos retenidos en el papel se enjuagaron con abundante *n*-heptano hasta que las gotas del filtrado fueron incoloras. El precipitado se secó a 107°C durante 30 minutos y luego se enfrió durante 30 minutos más. Finalmente se pesó la cantidad de asfaltenos y se calculó la concentración de estos en el crudo de acuerdo con la **Ecuación 3.1**.

### 3.3.2 *Fraccionamiento de asfaltenos*

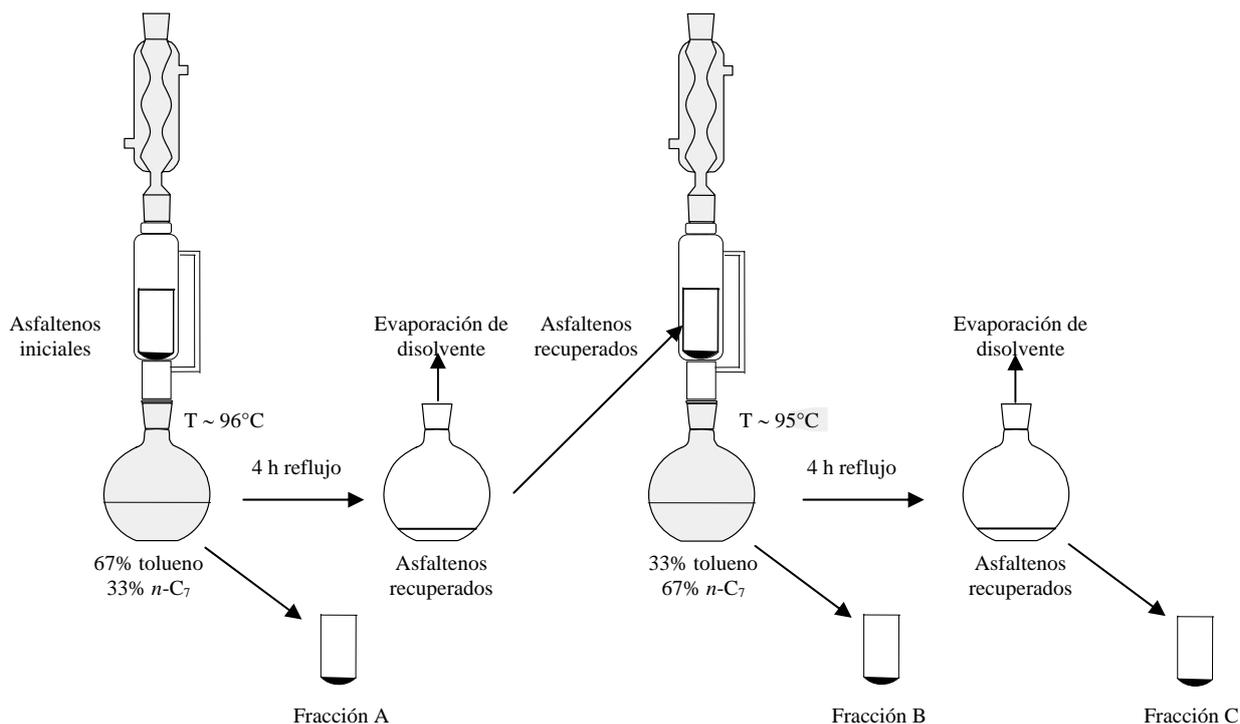
En la etapa del fraccionamiento se utilizó un equipo Soxhlet. Los asfaltenos previamente pesados se colocaron en un dedal de celulosa. La cantidad de asfaltenos fue variable dependiendo del crudo hidrotratado de donde se obtuvieron, así, el crudo hidrotratado en condiciones de mayor severidad presentó una menor cantidad de asfaltenos comparado con el crudo hidrotratado en condiciones de menor severidad.

Para llevar a cabo el fraccionamiento se emplearon proporciones variables de una mezcla de disolventes tolueno/*n*-heptano de modo que se obtuvieran tres fracciones cuyo peso fuera aproximadamente el mismo en cada fracción. En el fraccionamiento con disolventes se aprovechan las propiedades de solubilidad de los asfaltenos, ya que por un lado son solubles en tolueno pero por otra parte son insolubles en *n*-heptano. Los asfaltenos poseen moléculas aglomeradas de distintos tamaños y cuando se someten al fraccionamiento con disolventes, se pueden precipitar o solubilizar todas aquellas moléculas que tienen propiedades similares entre sí. De este modo se pueden separar moléculas de alto y de bajo peso molecular.

Para conocer la proporción correcta en que se deben agregar el tolueno y *n*-heptano se construyó previamente una curva donde se varió el contenido de cada uno de los disolventes en la mezcla desde 0 hasta 100%, siendo la suma de ambos 100%, por lo que una mezcla que contenga 0% *n*-heptano tiene 100% tolueno, o bien, una mezcla con 50% tolueno tiene 50% *n*-heptano. La cantidad de asfaltenos que permaneció insoluble referida como porcentaje corresponde a la ordenada de la curva mientras que la mezcla de disolventes se coloca como la abscisa. Para la construcción de la curva se tomó una cantidad de asfaltenos y se colocó dentro del dedal de celulosa en el equipo Soxhlet, posteriormente se adicionó la primera

mezcla tolueno/*n*-heptano y al final del reflujo que duró 4 horas, se secó y pesó la cantidad restante de asfaltenos. Lo mismo se hizo para las distintas mezclas empleadas.

Se construyeron curvas para los asfaltenos del crudo Maya y para los crudos hidrotratados, ya que podrían presentarse cambios de solubilidad entre ambos debido a que los asfaltenos que provienen de crudos hidrotratados son más solubles que los no hidrotratados. Todas las pruebas se llevaron a cabo como se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.5**.



**Figura 3.5.** Esquema del fraccionamiento de asfaltenos

Una parte de los asfaltenos se disolvió por acción del tolueno, pero otra permaneció insoluble a causa del *n*-heptano, de modo que una fracción de la cantidad de asfaltenos inicialmente pesada se solubilizó quedando en solución mientras que la otra permaneció insoluble en el dedal de celulosa. La muestra que no se disolvió se secó en una mufla a 107°C durante 30 minutos y después se enfrió 30 minutos más. Finalmente se pesaron los asfaltenos y por diferencia respecto a la cantidad total inicial se obtuvieron los gramos no disueltos. La solución sobrante se evaporó para recuperar los asfaltenos disueltos y se sometieron a otro fraccionamiento empleando para este caso una mezcla de disolventes distinta. El volumen total de solución fue de 400 mL por lo que la primera solución se compuso de 270 mL de tolueno y 130 de *n*-heptano y la segunda solución de 130 mL de tolueno y 270 mL de *n*-heptano.

### 3.3.3. *Cargado y activación del catalizador*

En el reactor de la planta piloto que opera en flujo descendente, se carga la cantidad seleccionada de catalizador y se compacta de forma que quede bien distribuido. A continuación se instalan los termopares axiales para el control de la temperatura en el lecho catalítico. El primer termopar se introduce 1 cm dentro del lecho en la parte superior, el segundo se coloca en el centro de la cama catalítica y el tercero 1 cm arriba antes de finalizar el lecho inferior. Se realiza la prueba de hermeticidad a  $120 \text{ kg/cm}^2$  y se corrigen las fugas encontradas. Una vez que se comprobó que no existen fugas en el reactor, se despresuriza y se inicia el ajuste de las condiciones de operación para llevar a cabo la presulfhidración del catalizador.

La presulfhidración consta de tres etapas, la cuales son: secado, humectación y activación del catalizador. A continuación se describe cada una de las etapas mencionadas:

- a) *Secado*. En esta etapa se elimina la humedad del catalizador. El secado se lleva a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , con un flujo de hidrógeno de  $290 \text{ L/h}$  durante 2 horas. El calentamiento se lleva a cabo a una velocidad de  $30^\circ\text{C/h}$ .
- b) *Humectación*. En esta etapa se moja el catalizador con gasóleo ligero primario (GLP) con el fin de mantenerlo fuera del contacto con aire y agua. Se lleva a cabo a presión atmosférica a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas, con un flujo de hidrógeno de  $50 \text{ L/h}$  y un flujo de GLP de  $400 \text{ L/h}$ .
- c) *Activación*. En esta etapa se lleva a cabo la reacción química que transforma los óxidos metálicos del catalizador en sulfuros. Una vez que terminó la etapa de humectación, se cambia el flujo de GLP por diesel contaminado con dimetil disulfuro (1% peso de azufre). La presión de operación se ajusta en  $28 \text{ kg/cm}^2$  con un flujo de hidrógeno de  $72 \text{ L/h}$  y de  $200 \text{ mL/h}$  de diesel contaminado. Con dichas relaciones el LHSV es  $2.0 \text{ h}^{-1}$ . En la primera etapa de la activación, la reacción se lleva a cabo a  $260^\circ\text{C}$  durante 3 horas, posteriormente se incrementa la temperatura a  $320^\circ\text{C}$  y la reacción continúa durante 8 horas. Una vez que termina la etapa de activación, se cambia la carga de diesel contaminado por crudo Maya y se ajustan las condiciones para que inicie la reacción.

### 3.3.4 Pruebas de isothermicidad del reactor

La isothermicidad del reactor es una condición necesaria que debe cumplirse para que no existan gradientes térmicos durante la operación. En el reactor empleado en este estudio el calentamiento se proporciona mediante una zona de tres resistencias eléctricas colocadas en la entrada, en la zona media y a la salida del lecho catalítico. El perfil de temperaturas se determina mediante un termopar axial, midiendo cada cierta longitud la temperatura que presenta el lecho catalítico en ese punto.

Cabe mencionar que se utilizaron dos espacios-velocidad, uno de  $0.33 \text{ h}^{-1}$  y otro de  $1 \text{ h}^{-1}$  y dos niveles de temperatura, el menor de  $360^\circ\text{C}$  y el mayor de  $420^\circ\text{C}$ . Estos intervalos se seleccionaron con base en la información bibliográfica, donde se han reportado pruebas experimentales utilizando valores similares de LHSV y temperatura, además del interés que se tiene por estudiar los cambios que sufren los asfaltenos bajo condiciones de alta severidad, ya que con dichas condiciones la molécula sufre una desintegración considerable. En la **Tabla 3.4** se muestran las condiciones de operación con las que se estudió la isothermicidad del reactor.

**Tabla 3.4.** Condiciones de operación para la determinación de la isothermicidad del reactor

Condiciones de operación	
Volumen de catalizador, mL	100
Peso del catalizador, g	73.05
Temperatura, $^\circ\text{C}$	360 y 420
Presión, $\text{kg}/\text{cm}^2$	70
LHSV, $\text{h}^{-1}$	0.33 y 1
Relación H/HC, $\text{ft}^3/\text{bbl}$	5000

### 3.3.5 Pruebas de repetibilidad

Se efectuaron pruebas de repetibilidad para cuantificar el porcentaje de variación en el análisis de una misma propiedad. Posteriormente se calculó el coeficiente de variación, es decir, el porcentaje de desviación de los resultados para cada propiedad.

Se determinó la repetibilidad en la concentración de asfaltenos utilizando *n*-heptano como precipitante y con base en el método estándar ASTM D-3279, y también la repetibilidad de

los porcentajes de C, H, N, S, Ni y V en los asfaltenos a través del análisis elemental y absorción atómica.

### **3.3.6 Gradientes de difusión**

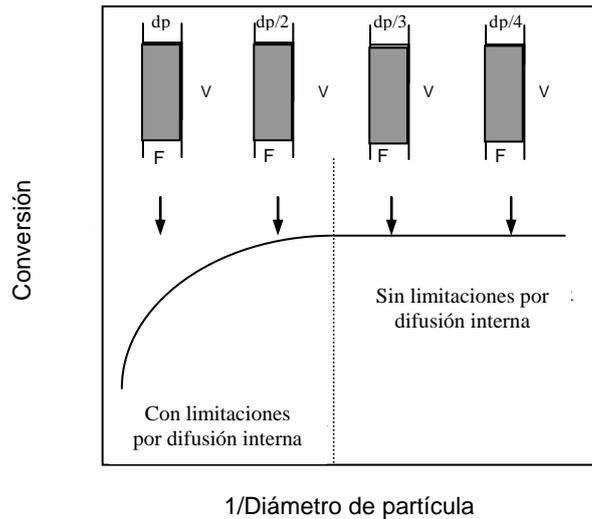
Los gradientes de difusión pueden ser internos y externos. La forma en que se minimizan durante la reacción se lleva a cabo de la siguiente manera.

#### **a) Gradientes de difusión interna**

Los gradientes internos comúnmente son altos cuando el reactor opera con catalizadores de tamaño comercial. Existe una relación entre la isothermicidad del reactor y el tamaño de partícula, ya que la película de fluido que rodea al catalizador normalmente tiene menor conductividad térmica que el catalizador mismo, por lo que existirán gradientes térmicos y gradientes de concentración. Esta diferencia de temperaturas y concentraciones se puede despreciar si se reduce el tamaño de partícula del catalizador hasta un valor en que la temperatura y la concentración en la superficie catalítica sean prácticamente iguales a las que existen en el interior de las partículas catalíticas.

La disminución del tamaño de partícula del catalizador reduce los efectos de difusión interna. El tamaño final será aquel que permita obtener una conversión constante aun cuando éste se siga disminuyendo como se ilustra en la **Figura 3.6**.

Para evaluar los gradientes de transporte interno se experimentó con tres tamaños de partícula de catalizador, dichos tamaños fueron 2.54 mm (comercial), 0.84 mm (malla 20) y 0.25 mm (malla 60). Los dos últimos se obtuvieron triturando y tamizando el catalizador comercial. Con cada tamaño de partícula de catalizador se efectuaron pruebas a 360 y 420°C y LHSV de 0.33 y 1.0 h<sup>-1</sup>.

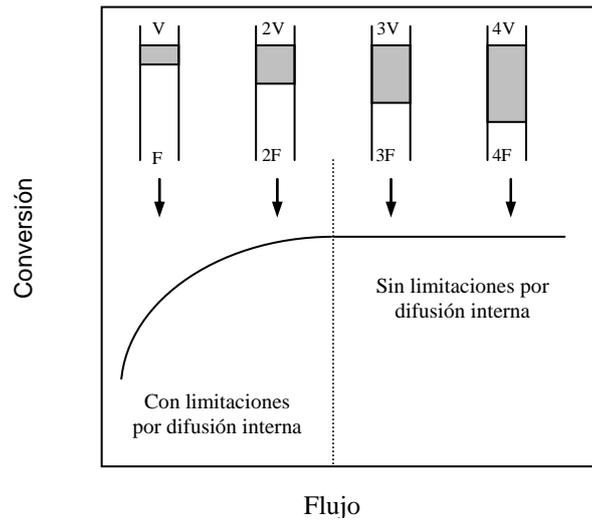


**Figura 3.6.** Influencia del tamaño de partícula del catalizador ( $dp$ ) sobre la conversión (**Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999**)

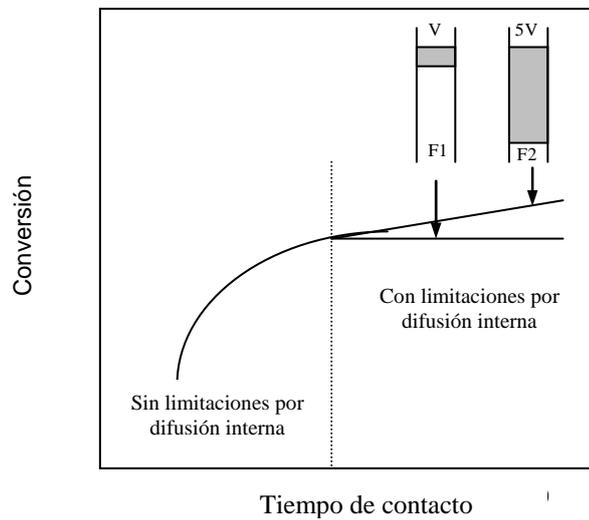
### **b) Gradientes de difusión externa**

Existen dos tipos de pruebas que comúnmente se reportan en la literatura para verificar la presencia de gradientes externos (**Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999**), las cuales consideran que en ausencia de limitaciones de transporte externo, la velocidad aparente debe ser independiente de la velocidad lineal a través del lecho catalítico:

1. Se deben efectuar varias pruebas en las que se incremente el flujo volumétrico del reactante y también el volumen del catalizador dentro del reactor, manteniendo constante el tiempo de contacto. En esta prueba al graficar la conversión contra el flujo volumétrico del reactante, la conversión se mantiene constante si el reactor opera dentro de un régimen cinético. En la **Figura 3.7** se representa gráficamente esta consideración. En la **Tabla 3.5** se muestran las condiciones experimentales para llevar a cabo esta prueba.
2. Se hace variar el volumen del catalizador y la velocidad de flujo volumétrico. Si al graficar la conversión contra el recíproco del espacio-velocidad los puntos caen sobre la misma curva entonces no existen gradientes externos. En la **Figura 3.8** se muestra gráficamente esta consideración. En la **Tabla 3.6** se presentan las condiciones experimentales para llevar a cabo esta prueba.



**Figura 3.7.** Pruebas de determinación de gradientes externos de transferencia de masa a LHSV constante (Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999)



**Figura 3.8.** Pruebas de determinación de gradientes externos de transferencia de masa a LHSV variable (Le Page y col., 1987; Perego y Peratello, 1999)

**Tabla 3.5.** Condiciones de operación con LHSV constante para la determinación de gradientes externos

Variable de operación	Condiciones de operación			
	Temperatura: 380, 400, 420°C Presión: 70, 85, 100 kg/cm <sup>2</sup> Relación H/HC: 5000 ft <sup>3</sup> /bbl			
	Volumen del catalizador, mL			
	75	100	125	150
Longitud del lecho, cm	14.8	19.7	24.7	29.6
Peso del catalizador, g	54.79	73.05	91.31	109.58
	LHSV=1.50 h <sup>-1</sup>			
Flujo de crudo, mL/h	112.5	150.0	187.5	225.0
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0569	0.0758	0.0948	0.1137
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	100.2	133.6	167.0	200.4
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	3.77	5.03	6.29	7.55
	LHSV=1.25 h <sup>-1</sup>			
Flujo de crudo, mL/h	93.75	125.0	156.25	187.5
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0474	0.0631	0.0790	0.0948
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	83.5	111.3	139.1	167.0
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	3.14	4.19	5.24	6.29
	LHSV=1.00 h <sup>-1</sup>			
	75	100	125	150
Flujo de crudo, mL/h	75	100	125	150
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0379	0.0505	0.0632	0.0758
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	66.8	89.1	111.3	133.6
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	2.52	3.35	4.19	5.03
	LHSV=0.75 h <sup>-1</sup>			
Flujo de crudo, mL/h	56.25	75.0	93.75	112.5
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0281	0.0379	0.0474	0.0568
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	50.1	66.8	83.5	100.2
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	1.89	2.52	3.14	3.77
	LHSV=0.50 h <sup>-1</sup>			
Flujo de crudo, mL/h	37.5	50.0	62.5	75.0
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0190	0.0253	0.0316	0.0379
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	33.4	44.5	55.7	66.8
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	1.26	1.68	2.10	2.52
	LHSV=0.33 h <sup>-1</sup>			
Flujo de crudo, mL/h	25.0	33.3	41.7	50.0
Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s	0.0126	0.0168	0.0211	0.0253
Flujo de H <sub>2</sub> , L/h	22.3	29.7	37.1	44.5
Flux de gas (x10 <sup>3</sup> ), kg/m <sup>2</sup> s	0.84	1.12	1.40	1.68

**Tabla 3.6.** Condiciones de operación con LHSV variable para la determinación de gradientes externos

Condiciones de operación		
Temperatura: 380, 400, 420°C		
Presión: 70, 85, 100 kg/cm <sup>2</sup>		
LHSV, h <sup>-1</sup>	Flujo de crudo, mL/h	Flux de líquido, kg/m <sup>2</sup> s
Volumen del lecho = 75 mL		
1.50	112.5	0.0569
1.25	93.8	0.0474
1.00	75.0	0.0379
0.75	56.3	0.0281
0.50	37.5	0.0190
0.33	25.0	0.0126
Volumen del lecho = 100 mL		
1.50	150.0	0.0758
1.25	125.0	0.0631
1.00	100.0	0.0505
0.75	75.0	0.0379
0.50	50.0	0.0253
0.33	33.3	0.0168
Volumen del lecho = 125 mL		
1.50	187.5	0.0948
1.25	156.3	0.0790
1.00	125.0	0.0632
0.75	93.8	0.0474
0.50	62.5	0.0316
0.33	41.7	0.0211
Volumen del lecho = 150 mL		
1.50	225.0	0.1137
1.25	187.5	0.0948
1.00	150.0	0.0758
0.75	112.5	0.0568
0.50	75.0	0.0379
0.33	50.0	0.0253

### 3.3.7 Experimentos para la obtención de productos hidrotratados y recuperación de asfaltenos

Se experimentó con seis espacios-velocidad, cada uno a tres presiones diferentes y a tres temperaturas distintas. El modo de operar consistió en mantener constante la presión inicialmente y variar la temperatura. A 70 kg/cm<sup>2</sup> de presión total y 380°C, se experimentó con espacios-velocidad desde 0.33 hasta 1.5 h<sup>-1</sup>. Posteriormente se cambió la temperatura a 400 y 420°C y se desarrolló la misma secuencia de condiciones. Debido a la limitación en la

bomba de carga de la planta piloto, el menor espacio-velocidad con el que puede operarse sin problemas es  $0.33 \text{ h}^{-1}$ .

Se aumentó la presión de operación a 85 y  $100 \text{ kg/cm}^2$  y se repitieron todas las pruebas a cada temperatura de reacción y espacio-velocidad. En la **Tabla 3.7** se muestran las condiciones de reacción bajo las cuales se recuperaron los productos hidrotratados.

**Tabla 3.7.** Pruebas experimentales para la obtención de productos hidrotratados

Condiciones de operación		
Presión, $\text{kg/cm}^2$	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	LHSV, $\text{h}^{-1}$
70	380	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	400	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	420	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
85	380	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	400	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	420	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
100	380	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	400	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
	420	0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5

Los flujos de crudo Maya e hidrógeno medidos en condiciones estándar de presión (585 mm Hg) y temperatura ( $0^{\circ}\text{C}$ ) se muestran en la **Tabla 3.8**.

**Tabla 3.8.** Flujos de hidrógeno y crudo Maya

Variable de operación	LHSV, $\text{h}^{-1}$					
	0.33	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
Flujo de $\text{H}_2$ , L/h	29.7	44.5	66.8	89.1	111.3	133.6
Flujo de crudo Maya, mL/h	33	50	75	100	125	150

### 3.4 Técnicas de caracterización de asfaltenos

En esta sección se detallan las condiciones de experimentación a las que se realizaron distintas pruebas de caracterización de los asfaltenos.

#### 3.4.1 *Análisis elemental*

Las pruebas de análisis elemental se realizaron con el fin de conocer la composición expresada en porcentaje en peso de C, H, N y S presentes en muestras orgánicas. El equipo utilizado fue un analizador modelo Perkin Elmer 2400 Series II. El estándar de referencia

usado para la calibración del equipo fue la cistina (29.99% C, 5.03% H, 11.69% N, 26.69% S).

Se pesaron en una microbalanza analítica con una sensibilidad de  $1 \times 10^{-6}$  g entre 2 y 3 mg de asfaltenos pulverizados y se colocaron en un recipiente hecho de papel de estaño. La muestra se calcinó completamente en una columna de combustión a  $975^{\circ}\text{C}$  bajo una atmósfera rica en oxígeno (99.999%) a una presión de 15 psig. El gas inerte que se usó como transportador de la muestra fue He (99.999%) a una presión de 20 psig. Los gases de combustión producto de la reacción ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ ) se envían a un detector de conductividad térmica a través del cual se obtuvo el porcentaje correspondiente de cada elemento.

### **3.4.2 Espectrometría de absorción atómica**

La determinación de Ni y V en los asfaltenos se llevó a cabo en un equipo de absorción atómica modelo SOLAAR AA Series Spectrometer. Se pesaron entre 0.25 y 0.30 g de muestra en cada caso. La muestra se preparó de acuerdo con la siguiente secuencia experimental:

a) *Quemado y calcinación de la muestra.* La muestra se colocó en una cápsula de vidrio y se adicionaron 2 mL de  $\text{HNO}_3$ . Posteriormente se quemó empleando un mechero hasta que la muestra dejó de emitir vapores ácidos. La calcinación se completó en una mufla a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas.

b) *Digestión y preparación de la solución.* Los residuos metálicos de la muestra se digestan usando una mezcla de 6 mL de HCl y 6 mL de  $\text{HNO}_3$ . La solución ácida se evapora sin llegar a sequedad total y se recupera posteriormente. Se adicionan 5 mL de una solución de  $\text{KNO}_3$  al 0.2% y la solución se afora a un volumen de 50 mL.

c) *Cuantificación de metales.* Las soluciones preparadas se analizan en el espectrómetro y se reportan como ppm en peso de Ni y V. La determinación del Ni se realiza con una mezcla de aire/acetileno y la del V con una mezcla de acetileno/óxido nitroso.

### **3.4.3 Peso molecular**

El peso molecular es una de las propiedades más difíciles de cuantificar en los asfaltenos ya que estos poseen distintas estructuras moleculares que dan origen a lo que

macromolecularmente se conoce como asfaltenos (insolubles en *n*-heptano y solubles en tolueno). El tamaño y peso de los asfaltenos varía de acuerdo con su complejidad. El peso molecular varía dependiendo del método que se utilice para cuantificarlo. A continuación se describen las técnicas de caracterización que se usaron en este caso.

#### ***a) Osmometría de Presión de Vapor (VPO)***

Se usó un equipo modelo Corona Wescan 232A. El principio de operación consiste en la medición termoeléctrica de la presión de vapor. Se requirieron 100 mg de muestra. El disolvente empleado fue tolueno a una temperatura de 50°C. Los compuestos que se usaron como referencia para calibrar el equipo fueron el escualeno y el bencilo. El equipo opera a presión atmosférica. El método estándar que se aplica en la determinación del peso molecular es el ASTM-D-2503.

#### ***b) Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)***

Las pruebas para determinar el peso molecular por GPC se llevaron a cabo sobre una columna cromatográfica Waters styragel HR-4E empacada con una mezcla de polímeros de poliestireno/polidivinilbenceno con una distribución de pesos moleculares de 50 a 100,000 g/gmol. Se usó tetrahidrofurano (THF) como fase móvil. Se pesaron 3 mg en una balanza con sensibilidad de hasta  $1 \times 10^{-5}$  g y se disolvieron en un mililitro de THF (solución al 3% peso). La velocidad de flujo de la muestra se fijó en 1 mL/min a una temperatura de 30°C.

El efluente de la columna se analizó con un detector UV-vis con un intervalo de medición entre 200 y 700 nm. Todos los espectros se analizaron a 320 nm.

#### ***c) Espectrometría de Masas por Desorción Láser (LDMS)***

Se usó un espectrómetro de masas modelo Fisons VG TOFSPEC que opera con un rayo láser de nitrógeno con una longitud de onda de 337 nm con un programa OPUS para el control del equipo. Se utilizó un voltaje de aceleración variable a la máxima potencia del láser. El mismo equipo se utiliza para realizar la técnica MALDI, sólo que en ese caso se adapta una matriz como se menciona en la siguiente sección.

#### ***d) Espectrometría de Masas por Desorción/Ionización Láser Asistida con Matriz (MALDI)***

El instrumento usado fue un espectrómetro de masas modelo Fisons VG TOFSPEC adaptado con un láser de nitrógeno a una longitud de onda de 337 nm. Se usó ácido sinapínico como matriz.

#### ***3.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)***

Las mediciones por difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro modelo Siemens D500 con radiación proveniente de una fuente de Cu  $K\alpha_1$  con una longitud de onda  $\lambda=1.5416 \text{ \AA}$  operando a 40 kV y 30 mA. Los escaneos se realizaron en el intervalo  $2\theta$  de 4 a  $40^\circ$  con una velocidad de escaneo de  $0.02^\circ/\text{s}$ . Se utilizó una muestra de 0.1 g de asfaltenos mismos que se colocaron sobre un portamuestras de aluminio.

#### ***3.4.5 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)***

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  se realizó en un espectrómetro modelo JEOL Eclipse 300 operando a una frecuencia de resonancia de 300 MHz para  $^1\text{H}$  y de 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Para el caso de la resonancia de  $^1\text{H}$  se utilizó una solución de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) con un ángulo de inclinación de  $75^\circ$  usando un tubo de 5 mm de diámetro y con una amplitud de espectro de 220 ppm. Los espectros de  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron al adicionar  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Se adicionó acetilacetato de cromo ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) para asegurar el relajamiento total del momento magnético nuclear. Se usó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno de referencia. Todas las condiciones anteriores fueron necesarias para contar con señales cuantitativas de  $^{13}\text{C}$ . La amplitud de la señal espectral fue de 220 ppm (**Calemma et al., 1995**).

En el caso de  $^1\text{H}$ , el espectro se dividió en tres regiones: a) 0.5-2 ppm: relación de hidrógenos  $\beta+\gamma$  por anillo aromático, b) 2-4 ppm: relación de hidrógenos  $\alpha$  por anillo aromático, y c) 6-9 ppm: hidrógeno de tipo aromático. Para  $^{13}\text{C}$ , el espectro se dividió solamente en dos diferentes áreas de integración: a) 10-60 ppm: carbonos de tipo alifático y b) 110-160 ppm: carbonos de tipo aromático.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

#### 4.1 Pruebas preliminares

##### *4.1.1 Pruebas de repetibilidad y definición de condiciones en la precipitación de asfaltenos*

Se efectuaron pruebas de repetibilidad para conocer el porcentaje en que varían los resultados para un mismo análisis en diez pruebas sucesivas (error experimental) durante la cuantificación de asfaltenos precipitados con *n*-heptano con base en el método estándar ASTM D-3279. En la **Figura 4.1** se presentan las concentraciones de asfaltenos obtenidas en cada prueba experimental.

Para representar el error experimental se utilizó el coeficiente de variación definido como la relación de la desviación estándar entre el promedio. El procedimiento seguido fue el siguiente:

Cálculo del promedio de los datos:

$$\bar{y} = \frac{\Sigma y}{N} = \frac{101.9}{10} = 10.19 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Cálculo de la desviación estándar de los datos:

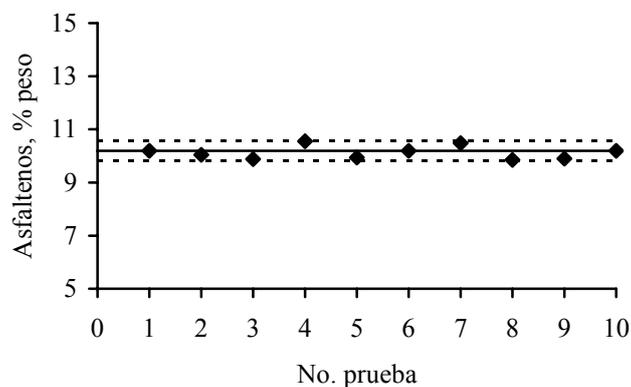
$$\sigma = \left[ \frac{N(\Sigma y^2) - (\Sigma y)^2}{N(N-1)} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{10(1039.64) - (101.9)^2}{10(9)} \right]^{\frac{1}{2}} = 0.3770 \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Coeficiente de variación:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{y}} \times 100 = \frac{0.377}{10.19} \times 100 = 3.7\% \quad (\text{Ec. 4.3})$$

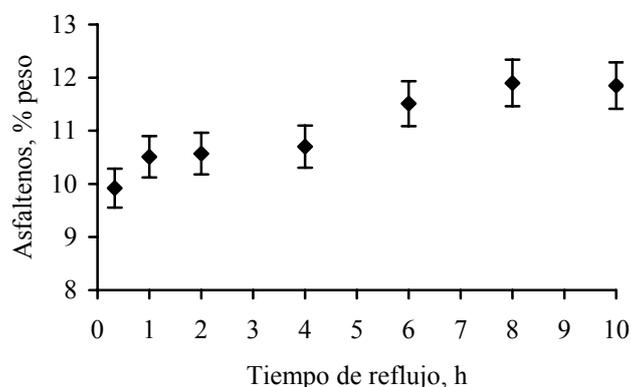
Dado que el coeficiente de variación es bajo, se puede concluir que la obtención de asfaltenos con *n*-heptano presenta buena repetibilidad.

Puesto que la obtención de asfaltenos mediante el método estándar proporciona cantidades pequeñas de muestra ( $\sim 0.1$  g), se requerirían de numerosas pruebas para lograr reunir suficiente cantidad de asfaltenos para análisis posteriores. De acuerdo con **Speight (1999b)**, las variables que influyen en la precipitación de asfaltenos son: la presión, la temperatura, el tiempo de contacto y la naturaleza de la carga.



**Figura 4.1.** Pruebas de repetibilidad en la obtención de asfaltenos

Al modificar alguna de las variables de operación se afecta la cantidad de asfaltenos precipitada así como sus propiedades, por lo cual se investigó inicialmente el efecto del tiempo de contacto modificando el método estándar que establece un tiempo de 20 minutos bajo condiciones de reflujo de *n*-heptano. Al variar el tiempo de contacto desde 20 minutos hasta 10 horas se observó un aumento gradual en la cantidad de asfaltenos precipitada hasta que esta se mantuvo casi constante. En la **Figura 4.2** se observa la forma en que varía el contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto.



**Figura 4.2.** Cantidad de asfaltenos obtenidos como función del tiempo de reflujo

Se puede observar de acuerdo con los resultados mostrados en la **Figura 4.2** que la cantidad máxima de asfaltenos obtenida después de 10 horas de reflujo es de 11.85%, en cambio, con 20 minutos (0.33 h) se obtuvieron sólo 9.92%. Se puede concluir entonces que al aumentar el tiempo de contacto entre las fases se precipitan más asfaltenos. Dicha concentración de asfaltenos se mantiene constante a partir de 8 horas de reflujo, ya que los valores obtenidos entre 8 y 10 horas son similares entre sí. Al permitir tiempos de contacto más largos no sólo se logra obtener una cantidad mayor de asfaltenos sino que también se asegura que se remuevan las resinas adsorbidas sobre estos (**Speight, 1999b**). Los resultados mostrados anteriormente corresponden a la cantidad de asfaltenos precipitados variando el tiempo de contacto que señala inicialmente el método ASTM-D-3279. Con el fin de obtener la máxima cantidad de asfaltenos posible, como segundo paso se usó un sistema a presión. Los resultados obtenidos usando el sistema a presión se muestran en la **Tabla 4.1** y están ordenados de acuerdo a como se realizaron las pruebas con base en el diseño de experimentos de tipo factorial de dos niveles.

**Tabla 4.1.** Cantidad de asfaltenos precipitada en el sistema presurizado con nitrógeno

Corrida	P (kg/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	Asfaltenos (% peso)
1	25	100	12.54
2	15	100	12.35
3	15	40	14.93
4	25	40	15.41
5	15	40	15.25
6	25	100	13.60
7	25	40	15.71
8	15	100	12.03

De la **Tabla 4.1** se aprecia que las concentraciones de asfaltenos aumentan ligeramente al incrementar la presión del sistema manteniendo la temperatura constante. Al disminuir la temperatura manteniendo la presión constante también hay un incremento en la concentración de asfaltenos. El efecto de la presión es menos significativo sobre la concentración obtenida. Con el sistema a presión se lograron obtener concentraciones superiores al 15% peso, mientras que con el método estándar las concentraciones fueron ligeramente menores al 12% peso. La ecuación que permite calcular la cantidad de asfaltenos precipitados en función de la presión y la temperatura en el sistema a presión es (**Ecuación 4.4**):

$$\%asfaltenos = 16.14833 + 0.058333P - 0.044083T - 2.8333 \times 10^{-4} PT \quad (Ec. 4.4)$$

Como el sistema a presión no es un método estandarizado, se realizaron pruebas de precipitación y caracterización de asfaltenos a diferentes condiciones para tener la certeza de que al usar el sistema a presión la cantidad y las propiedades de los asfaltenos obtenidos no varían significativamente con respecto a aquellos precipitados usando el método estándar. La **Ecuación 4.4** se utilizó para predecir a qué condiciones de presión y temperatura se reproducía la cantidad de asfaltenos obtenida con 10 horas de reflujo empleando el método estándar, lo cual también se verificó experimentalmente, resultando que a 25 kg/cm<sup>2</sup> y 60°C se obtuvieron cantidades similares (11.85% peso y 11.80% peso para el método estándar y para el sistema a presión respectivamente). En la **Tabla 4.2** se muestran los resultados obtenidos a distintas condiciones de precipitación.

**Tabla 4.2.** Composición elemental de asfaltenos obtenidos en el sistema presurizado con nitrógeno

Presión N <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	Temperatura, °C	Contenido elemental, %peso				Relación H/C
		C	H	N	S	
15	40	82.41	7.72	1.66	8.13	1.1241
	60	82.33	7.55	1.73	7.85	1.1004
	80	82.26	7.45	1.63	8.18	1.0868
	100	82.00	7.41	1.65	8.15	1.0844
25	40	82.31	7.78	1.60	7.51	1.1342
	60	82.25	7.65	1.65	7.86	1.1161
	80	82.17	7.48	1.60	8.32	1.0924
	100	81.71	7.42	1.57	8.05	1.0897

Se observa que al aumentar la temperatura de 40 a 100°C para ambas presiones, los contenidos de carbono e hidrógeno disminuyen, como consecuencia, los asfaltenos obtenidos son más aromáticos. La causa se puede deber a la disociación de micelas de asfaltenos las cuales retienen resinas y otros componentes de bajo peso molecular en su estructura. Este efecto es más notorio a temperaturas más altas.

El análisis elemental de los asfaltenos precipitados utilizando el método estándar se muestra en la **Tabla 4.3**. Es evidente que al aumentar el tiempo de reflujo no sólo cambia el contenido de asfaltenos sino también lo hace su composición elemental. La relación atómica H/C disminuye muy poco, indicando que se remueven más resinas dejando a los asfaltenos más puros y en consecuencia su aromaticidad se incrementa. En la **Tabla 4.4** se comparan las propiedades de los asfaltenos obtenidos empleando el método estándar (10 horas de reflujo) y el sistema a presión (25kg/cm<sup>2</sup> y 60°C).

**Tabla 4.3.** Composición elemental de asfaltenos obtenidos con el método estándar

Tiempo, h	Asfaltenos, % peso	Contenido elemental, %peso				Relación H/C
		C	H	N	S	
0.33	9.92	82.51	7.71	1.52	7.77	1.121
1	10.51	82.61	7.72	1.49	7.97	1.121
2	10.57	82.08	7.64	1.69	7.81	1.117
4	10.70	82.43	7.78	1.50	7.90	1.133
6	11.51	82.62	7.74	1.51	7.68	1.124
8	11.90	82.37	7.77	1.63	8.04	1.132
10	11.85	82.26	7.66	1.66	7.87	1.117

**Tabla 4.4.** Comparación de propiedades de asfaltenos obtenidos por dos métodos distintos

Propiedad	Método estándar	Sistema presurizado con N <sub>2</sub>
Temperatura, °C	92	60
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	Atmosférica	25
Tiempo, h	0.33	0.5
Asfaltenos, % peso	11.85	11.80
Contenido elemental, % peso		
C	82.26	82.25
H	7.66	7.65
N	1.66	1.65
S	7.87	7.86
Relación H/C	1.1174	1.1161
Ni, ppm	321	336
V, ppm	1508	1540

Como se puede observar, las propiedades obtenidas por ambos métodos son similares por lo que queda justificado el uso del sistema a presión a las condiciones seleccionadas, ya que los resultados obtenidos no difieren significativamente de los que se obtendrían con el método estándar. Para puntualizar las ventajas del uso del sistema a presión, a continuación se comparan las cantidades obtenidas con los dos métodos: en el sistema a presión se cargan 50 g de crudo y se obtienen ~5.9 g de asfaltenos (11.80% peso), mientras que con el método estándar se cargan 5 g de crudo y se obtienen ~0.6 g de asfaltenos, por lo que para reunir una cantidad suficiente de asfaltenos para análisis posteriores se requeriría de un gran número de repeticiones con el método estándar.

#### **4.1.2 Pruebas de isothermicidad en el reactor de hidrotratamiento**

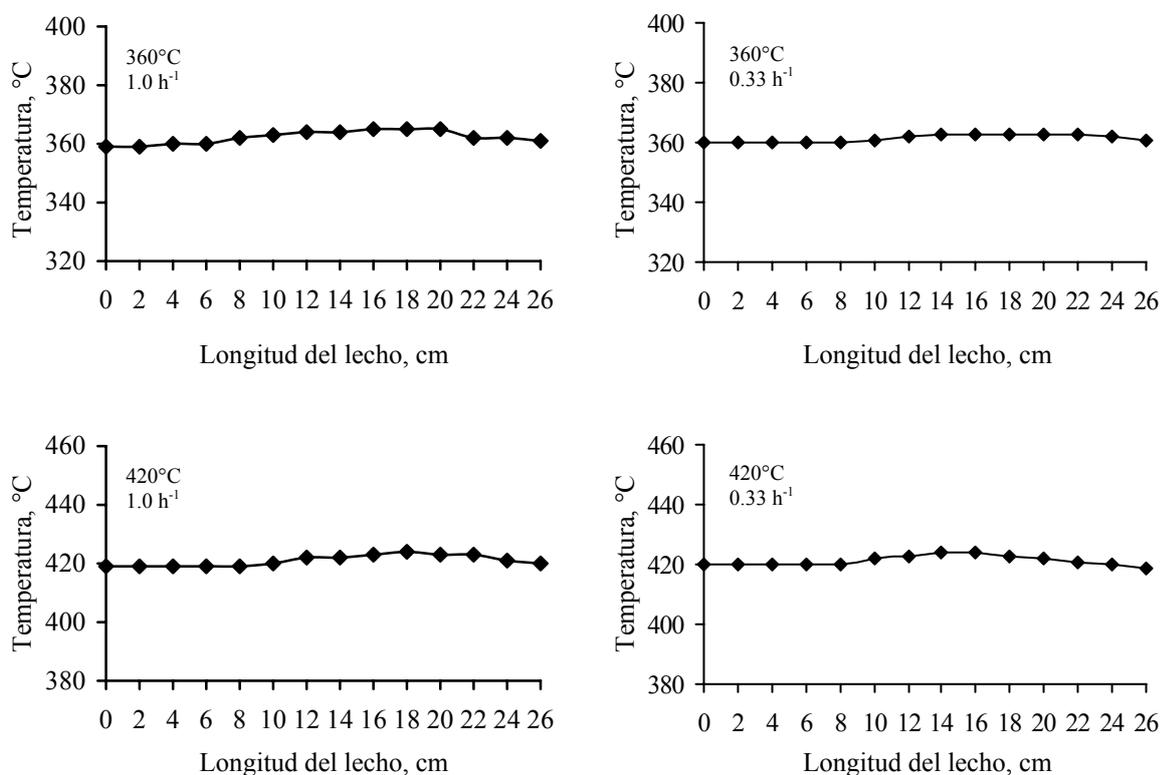
En la **Figura 4.3** se muestran los perfiles de temperatura a lo largo del lecho catalítico. Las mediciones se efectuaron a LHSV de 0.33 h<sup>-1</sup> y 1.0 h<sup>-1</sup>, temperaturas de 380°C y 420°C a una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup>. Dichos intervalos de experimentación se seleccionaron con base en la

información bibliográfica, donde se han reportado pruebas experimentales utilizando condiciones de reacción similares, además del interés que se tiene por estudiar los cambios que sufren los asfaltenos a condiciones de alta severidad debido a la hidrodeseintegración. En la **Tabla 4.5** se resumen las condiciones de reacción bajo las cuales se llevó a cabo la determinación de los perfiles de temperatura.

**Tabla 4.5.** Condiciones de reacción para la determinación de los perfiles de temperatura en el lecho catalítico

Condiciones de reacción	
Volumen de catalizador, mL	100
Peso del catalizador, g	73.05
Temperatura, °C	360 y 420
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	70
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.33 y 1.0
Relación H <sub>2</sub> /Hc, ft <sup>3</sup> /bbl	5000

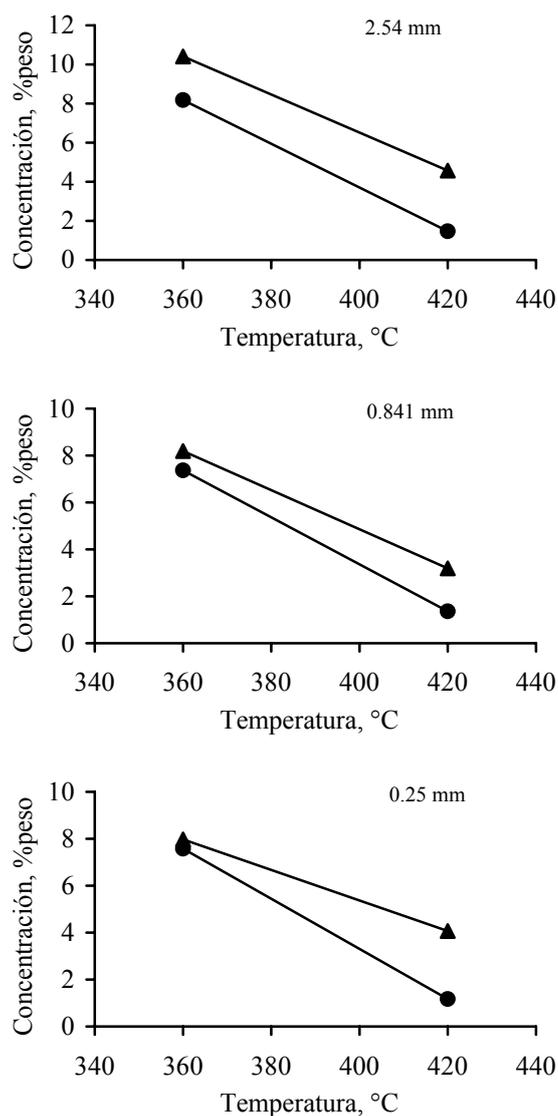
Se observó a partir de los perfiles axiales de temperatura en el reactor que la diferencia no es mayor de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , por lo que se puede concluir que el control de temperatura es adecuado.



**Figura 4.3.** Perfiles de temperatura sobre el lecho del reactor

### 4.1.3 Gradientes de difusión interna

La disminución del tamaño de partícula del catalizador reduce los gradientes internos por lo que un tamaño adecuado será aquél que permita obtener una conversión constante aun cuando se siga disminuyendo su tamaño. En la **Figura 4.4** se grafican los contenidos de asfaltenos precipitados de los productos hidrotratados a distintas condiciones.



**Figura 4.4.** Variación en el contenido de asfaltenos a distintas temperaturas como función del tamaño de partícula y del LHSV. (●) LHSV=0.33 h<sup>-1</sup>, (▲) LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>

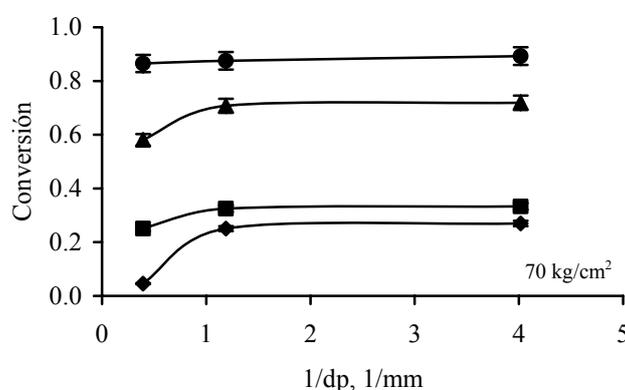
En la figura anterior se observa que el contenido de asfaltenos disminuye conforme aumentan las condiciones de severidad de la reacción.

Se seleccionaron tres tamaños de partícula para determinar cual de ellos minimiza los gradientes de la difusión interna. El primer tamaño de partícula que se empleó fue el tamaño comercial (2.54 mm), el segundo tamaño utilizado fue 0.841 mm y el tercero fue 0.25 mm. Los dos últimos tamaños de partícula se obtuvieron mediante tamizado sobre mallas 20 y 60 respectivamente.

Los resultados obtenidos de la conversión de asfaltenos contra la variación del tamaño de partícula se grafican en la **Figura 4.5**. Se puede observar que la conversión se mantiene sin cambios en el intervalo de diámetro de partícula comprendido entre 0.841 y 0.25 mm, por lo que para asegurar que el tamaño de partícula sea el adecuado para operar en régimen cinético, se decidió utilizar en todas las pruebas el menor tamaño de partícula, que corresponde a 0.25 mm de diámetro.

La conversión de asfaltenos se definió de acuerdo con la **Ecuación 4.5**:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Concentración inicial (\%peso)} - \text{Concentración final (\%peso)}}{\text{Concentración inicial (\%peso)}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$



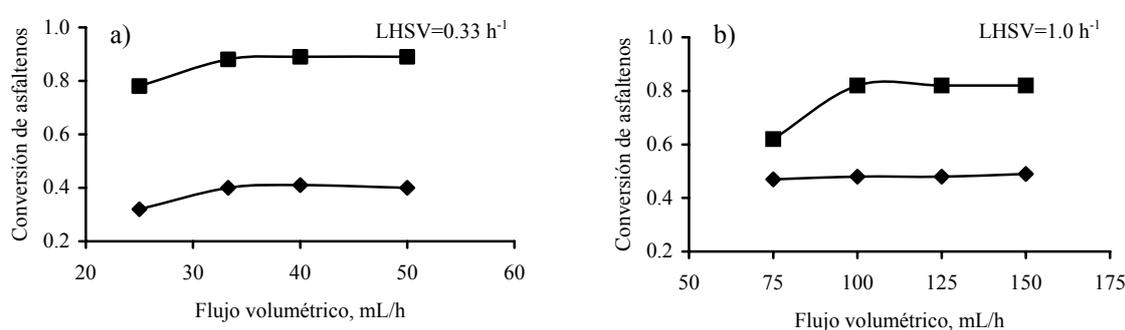
**Figura 4.5.** Variación en el contenido de asfaltenos como función del tamaño de partícula del catalizador. (●) 420°C, 0.33 h<sup>-1</sup>, (▲) 420°C, 1.0 h<sup>-1</sup>, (■) 360°C, 0.33 h<sup>-1</sup>, (◆) 360°C, 1.0 h<sup>-1</sup>

#### 4.1.4 Gradientes de difusión externa

Se experimentó con distintos flujos volumétricos de líquido y variando proporcionalmente el volumen del catalizador para mantener constante el LHSV. En la **Figura 4.6** se muestran las conversiones de asfaltenos como función del flujo volumétrico de la carga. Para LHSV de 0.33 h<sup>-1</sup> se aumentó el flujo volumétrico desde 25 hasta 50 mL/h (la cantidad de catalizador de 75 a 150 mL respectivamente) y se observó que la conversión se mantiene constante a partir

de un flujo volumétrico de 33 mL/h (100 mL de catalizador) para ambas temperaturas (360 y 420°C). Para LHSV de 1.0 h<sup>-1</sup> se modificó el flujo volumétrico desde 75 hasta 150 mL/h, observándose que la conversión se mantuvo constante a partir de un flujo volumétrico de 100 mL/h correspondiendo a una cantidad de catalizador también de 100 mL.

El volumen de catalizador empleado fue 100 mL. Variando los flujos volumétricos de líquido sobre dicho volumen de lecho de catalizador se obtuvieron los distintos espacios-velocidad usados en las reacciones de hidrotratamiento (0.33, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 y 1.5 h<sup>-1</sup>).



**Figura 4.6.** Determinación del flujo volumétrico para minimizar los gradientes de difusión externa. (♦) 360°C, (■) 420°C

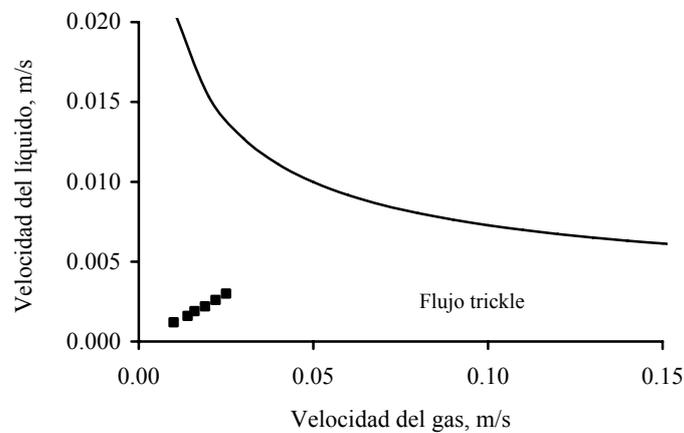
#### 4.1.5 Análisis del patrón de flujo

Existen cuatro patrones de flujo que pueden presentarse en un reactor de hidrotratamiento dependiendo de las velocidades de flujo de gas y de líquido:

- Régimen pulsante: Este patrón se presenta cuando hay flujos altos de gas y líquido. La circulación del líquido propicia la formación de espacios vacíos que aumentan la caída de presión y como consecuencia existen fluctuaciones periódicas de densidad de la mezcla gas-líquido.
- Régimen burbujeante: Se presenta cuando la velocidad de flujo de líquido es alta y la de gas es baja, ocasionando que el gas se disperse en el líquido y forme burbujas.
- Régimen por goteo: Este patrón de flujo se presenta cuando la velocidad del líquido es baja y la del gas es alta, ocasionando que el líquido se disperse en forma de gotas en flujo laminar. Hay una interacción baja entre ambas fases y por lo tanto, ninguna fase influye en el comportamiento de la otra.

- Régimen por rocío: Se presenta cuando la velocidad del gas es alta y la del líquido es baja, por lo que el gas arrastra las pequeñas gotas del líquido y las transporta como rocío.

Para determinar el tipo de régimen en el que opera el reactor utilizado en este trabajo se usó el simulador “Trickle Bed Simulator” diseñado por **Larachi y col. (1999)** utilizando las velocidades del líquido y gas que variaron en los intervalos de 0.0005-0.002 m/s y 0.007-0.03 m/s, respectivamente. En la **Figura 4.7** se muestra el patrón de flujo exhibido a las distintas presiones y temperaturas estudiadas. Como se puede ver en todos los casos, el régimen de flujo es por goteo (o flujo trickle) por lo que en todos los casos el líquido se desplaza a lo largo del lecho en forma de gotas.



**Figura 4.7.** Patrón de flujo en el reactor de hidrotratamiento a distintas condiciones de reacción

## 4.2 Caracterización de asfaltenos

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de asfaltenos precipitados del crudo Maya y de diferentes crudos hidrotratados mediante distintas técnicas analíticas.

### 4.2.1 *Análisis elemental y contenido de metales*

El análisis elemental proporciona el porcentaje en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los asfaltenos obtenidos a partir de los productos hidrotratados. En la **Tabla 4.6** se muestra el contenido elemental y el contenido de metales de los asfaltenos precipitados de los productos obtenidos a distintas condiciones de reacción. Se puede observar que como consecuencia de la reacción, los contenidos de carbono e hidrógeno disminuyen

progresivamente. El contenido de azufre también disminuye presentándose una menor concentración de éste en los asfaltenos que provienen de los productos que se sometieron a las condiciones más severas.

El contenido de nitrógeno no presenta variaciones muy notorias debido a que forma moléculas muy estables cuando se encuentra dentro de los anillos aromáticos. De acuerdo con **Mitra-Kirtley y col. (1993)**, el nitrógeno presente en los asfaltenos es de tipo aromático y se encuentra en la parte más interna de la molécula de los asfaltenos, por lo que su liberación mediante hidrodeseintegración es más difícil y su concentración no cambia notablemente.

En la **Tabla 4.6** también se muestran las relaciones atómicas H/C, N/C, S/C, Ni/C y V/C de los asfaltenos. La relación atómica H/C, que es una medida de qué tan aromática es una molécula, disminuye conforme la temperatura y la presión aumentan y el espacio-velocidad disminuye, indicando que las moléculas tienden a ser más aromáticas como consecuencia del rompimiento de las cadenas alquílicas. El rompimiento de estas cadenas alquílicas provoca la disminución del peso molecular de los asfaltenos. En la **Figura 4.8** se grafican los contenidos de níquel en los asfaltenos obtenidos a partir de cada producto de reacción. Se puede observar que los contenidos de níquel tienden a aumentar conforme aumentan la temperatura y la presión y el espacio-velocidad disminuye. Este comportamiento se atribuye a la disminución de la longitud de las cadenas alquílicas debido a la eliminación de carbono alifático, mientras que los metales permanecen sin cambio dentro del núcleo de los asfaltenos y tienden a concentrarse (**Ancheyta y col., 2003**).

De manera similar, en la **Figura 4.9** se presentan los contenidos de vanadio en los asfaltenos, encontrándose un comportamiento semejante al del níquel, ya que también tiende a concentrarse conforme aumentan la temperatura y la presión y disminuye el espacio-velocidad.

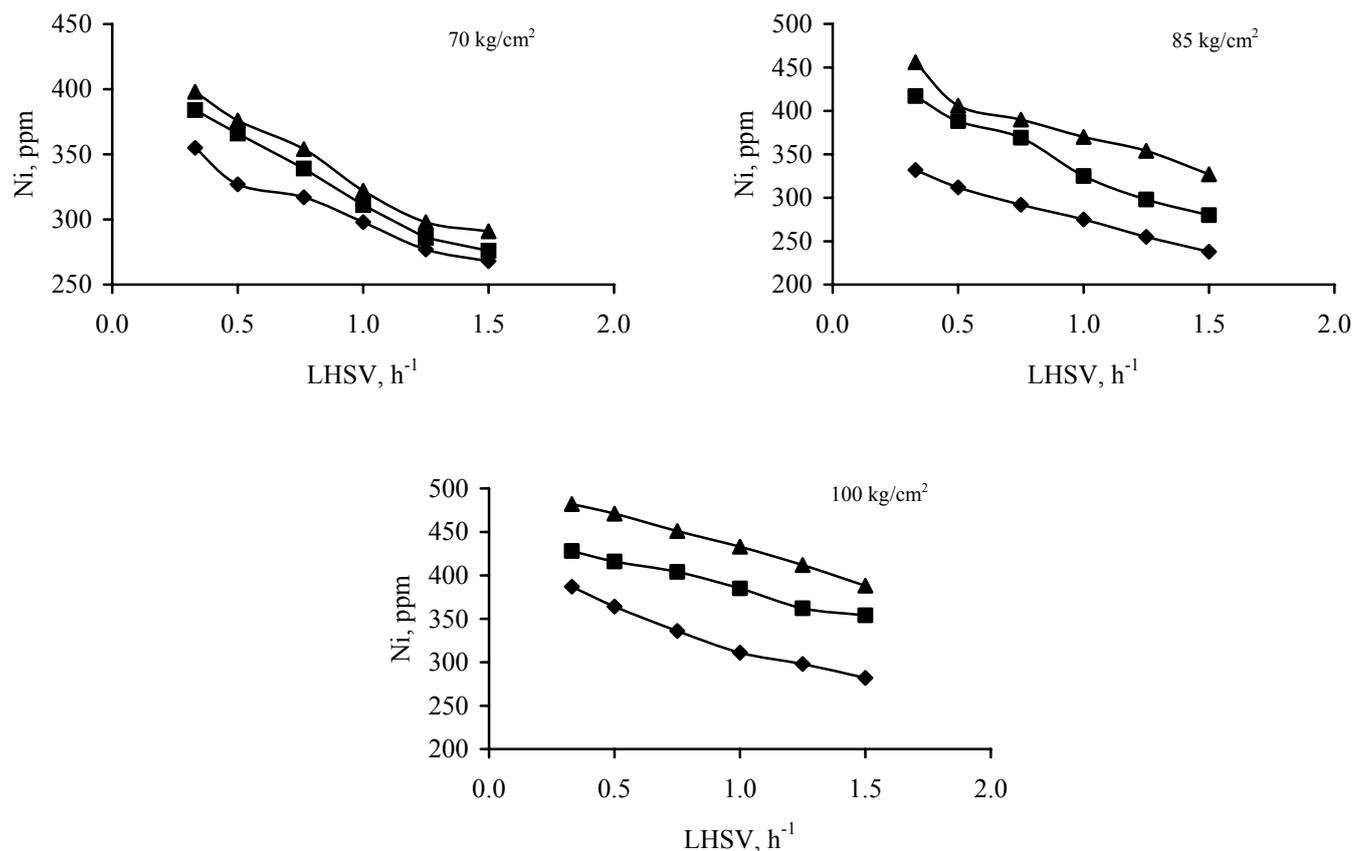
**Tabla 4.6.** Contenido elemental de los asfaltenos provenientes del crudo Maya hidrotratado

LHSV, h <sup>-1</sup>	Composición						Relaciones atómicas					
	Contenido elemental, %peso				Metales, ppm					Ni/C	V/C	
Carga	C	H	N	S	Ni	V	H/C	N/C	S/C	x 10 <sup>5</sup>	x 10 <sup>4</sup>	
	82.54	8.46	1.11	7.10	320	1509	1.2214	0.0115	0.0322	7.93	4.31	
70 kg/cm <sup>2</sup> 380°C												
1.50	84.32	7.10	1.50	3.54	268	1522	1.0034	0.0153	0.0157	6.50	4.26	
1.25	84.21	7.08	1.48	3.52	284	1564	1.0019	0.0151	0.0157	6.90	4.38	
1.00	84.01	7.07	1.48	3.47	298	1581	1.0028	0.0151	0.0155	7.26	4.44	
0.75	83.97	7.05	1.47	3.45	317	1624	1.0005	0.0150	0.0154	7.73	4.56	
0.55	83.82	7.01	1.44	3.41	327	1668	0.9966	0.0147	0.0152	7.98	4.69	
0.33	83.74	6.93	1.43	3.39	355	1699	0.9861	0.0146	0.0152	8.68	4.78	
400°C												
1.50	84.35	7.07	1.53	3.55	276	1555	0.9988	0.0156	0.0158	6.70	4.21	
1.25	84.20	7.03	1.52	3.53	288	1597	0.9949	0.0155	0.0157	7.00	4.33	
1.00	84.00	7.02	1.50	3.52	311	1601	0.9958	0.0153	0.0157	7.58	4.49	
0.75	83.74	7.00	1.50	3.49	349	1657	0.9961	0.0154	0.0156	8.53	4.67	
0.50	83.65	6.94	1.47	3.49	366	1700	0.9886	0.0151	0.0156	8.95	4.79	
0.33	83.50	6.90	1.45	3.45	384	1775	0.9847	0.0149	0.0155	9.90	5.01	
420°C												
1.50	84.30	7.02	1.52	3.50	286	1658	0.9923	0.0155	0.0156	6.94	4.64	
1.25	84.17	6.99	1.50	3.48	298	1702	0.9896	0.0153	0.0155	7.24	4.77	
1.00	83.98	6.97	1.49	3.47	322	1778	0.9890	0.0152	0.0155	7.85	4.99	
0.75	83.74	6.95	1.48	3.44	354	1840	0.9890	0.0152	0.0154	8.65	5.18	
0.50	83.61	6.94	1.45	3.43	376	1891	0.9891	0.0149	0.0154	9.20	5.33	
0.33	83.45	6.91	1.44	3.40	398	1908	0.9867	0.0148	0.0153	9.76	5.39	
85 kg/cm <sup>2</sup> 380°C												
1.50	84.48	7.13	1.52	3.57	238	1398	1.0057	0.0154	0.0158	5.76	3.90	
1.25	84.25	7.11	1.51	3.57	255	1443	1.0056	0.0154	0.0159	6.20	4.04	
1.00	84.08	7.08	1.49	3.55	275	1495	1.0034	0.0152	0.0158	6.68	4.19	
0.75	83.99	7.07	1.48	3.53	292	1559	1.0031	0.0151	0.0157	7.13	4.38	
0.50	83.84	7.03	1.47	3.52	312	1615	0.9992	0.0150	0.0157	7.61	4.54	
0.33	83.75	6.98	1.47	3.48	332	1666	0.9931	0.0151	0.0156	8.11	4.69	
400°C												
1.50	84.30	7.03	1.49	3.47	280	1588	0.9937	0.0152	0.0154	6.80	4.44	
1.25	84.17	7.01	1.49	3.45	298	1609	0.9924	0.0152	0.0154	7.24	4.51	
1.00	83.97	6.98	1.47	3.39	325	1630	0.9905	0.0150	0.0151	7.92	4.58	
0.75	83.71	6.93	1.44	3.41	369	1653	0.9865	0.0148	0.0153	9.02	4.66	
0.50	83.54	6.91	1.43	3.36	388	1781	0.9856	0.0147	0.0151	9.50	4.74	
0.33	83.47	6.88	1.42	3.35	417	1821	0.9822	0.0146	0.0150	10.2	5.68	
420°C												
1.50	84.17	6.99	1.48	3.37	327	1928	0.9896	0.0151	0.0150	7.95	5.40	
1.25	84.05	6.97	1.46	3.36	354	1955	0.9882	0.0149	0.0150	8.62	5.48	
1.00	83.91	6.96	1.45	3.30	370	1972	0.9884	0.0148	0.0147	9.02	5.54	
0.75	83.66	6.93	1.43	3.29	390	1985	0.9871	0.0147	0.0147	9.54	5.59	
0.50	83.54	6.90	1.40	3.27	406	2002	0.9842	0.0144	0.0147	9.95	5.65	
0.33	83.37	6.88	1.37	3.26	456	2016	0.9834	0.0141	0.0146	1.12	5.70	

**Tabla 4.6.** Continuación...

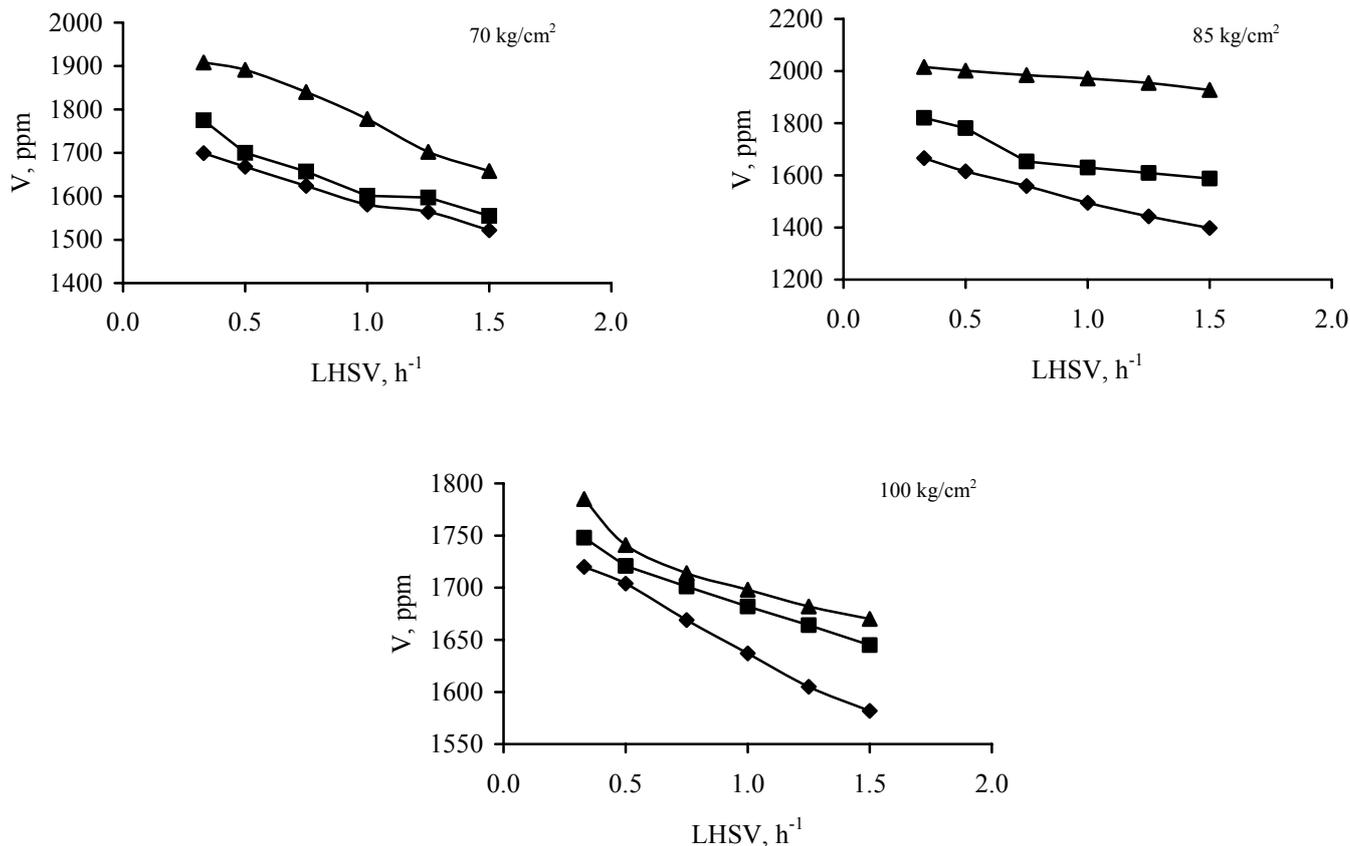
LHSV, h <sup>-1</sup>	Composición					Relaciones atómicas					
	Contenido elemental, %peso				Metales, ppm			H/C	N/C	S/C	Ni/C
C	H	N	S	Ni	V	Ni/C	x 10 <sup>5</sup>				x 10 <sup>4</sup>
100 kg/cm <sup>2</sup> 380°C											
1.50	84.12	7.04	1.49	3.51	282	1582	0.9973	0.0152	0.0156	6.86	4.71
1.25	83.98	7.02	1.48	3.49	298	1605	0.9961	0.0151	0.0156	7.26	4.51
1.00	83.85	6.98	1.44	3.47	311	1637	0.9919	0.0147	0.0155	7.59	4.60
0.75	83.80	6.95	1.43	3.46	336	1669	0.9883	0.0146	0.0155	8.20	4.70
0.50	83.77	6.91	1.37	3.46	364	1704	0.9829	0.0140	0.0155	8.89	4.80
0.33	83.69	6.89	1.38	3.43	387	1720	0.9810	0.0141	0.0154	9.46	4.85
400°C											
1.50	84.10	7.01	1.47	3.45	354	1645	0.9932	0.0150	0.0154	8.61	4.61
1.25	83.94	6.99	1.45	3.44	362	1664	0.9923	0.0148	0.0154	8.83	4.67
1.00	83.82	6.96	1.44	3.41	385	1682	0.9895	0.0147	0.0152	9.40	4.73
0.75	83.74	6.91	1.37	3.40	404	1701	0.9833	0.0140	0.0152	9.87	4.79
0.50	83.60	6.88	1.34	3.38	416	1721	0.9807	0.0137	0.0151	1.02	4.85
0.33	83.35	6.86	1.34	3.32	428	1748	0.9807	0.0138	0.0149	1.05	4.94
420°C											
1.50	83.88	6.97	1.46	3.37	388	1670	0.9902	0.0149	0.0150	9.47	4.69
1.25	83.86	6.95	1.44	3.35	412	1682	0.9876	0.0147	0.0150	1.01	4.73
1.00	83.71	6.94	1.43	3.32	433	1698	0.9879	0.0146	0.0149	1.06	4.78
0.75	83.66	6.91	1.35	3.29	451	1714	0.9842	0.0138	0.0147	1.10	4.83
0.50	83.55	6.87	1.32	3.24	471	1741	0.9798	0.0135	0.0145	1.15	4.88
0.33	83.02	6.86	1.29	3.22	482	1785	0.9846	0.0133	0.0145	1.19	4.98

En la **Figura 4.10** se muestran las relaciones atómicas H/C de los asfaltenos obtenidos a partir de cada producto de reacción. Se observa en general una disminución de dicha relación a medida que la severidad de la reacción aumenta, indicando que las moléculas de asfaltenos tienden a ser más aromáticas.



**Figura 4.8.** Concentración de níquel en los asfaltenos en función de las condiciones de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

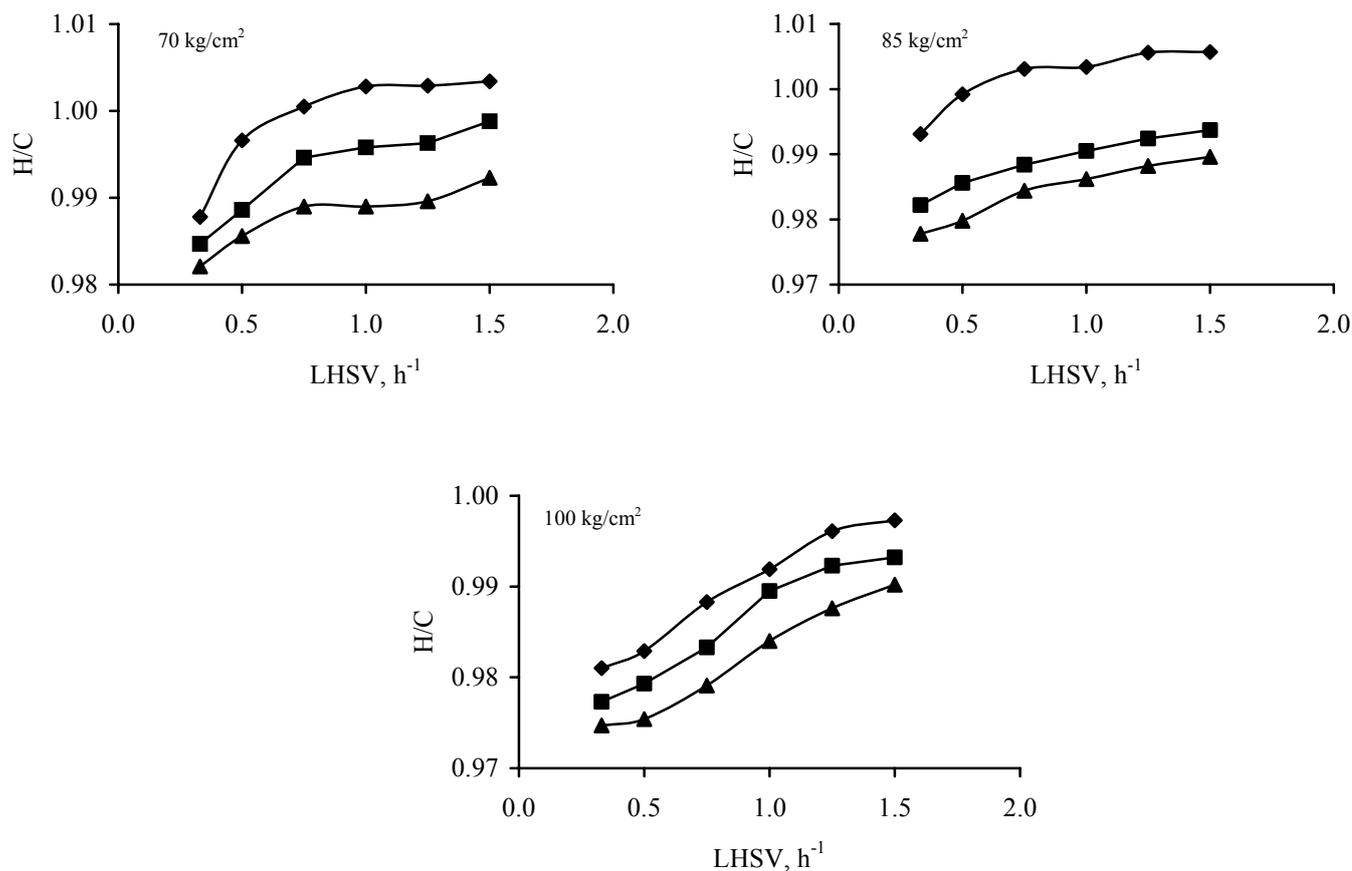
De acuerdo con **Whitehead (1994)**, con temperaturas mayores a 400°C los enlaces C-C se rompen con facilidad y los hidrocarburos saturados se desintegran, por lo que los anillos poliaromáticos predominan con una menor cantidad de cadenas alquílicas y los asfaltenos se vuelven más aromáticos y como consecuencia la relación atómica H/C disminuye. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo.



**Figura 4.9.** Concentración de vanadio en los asfaltenos como función de las condiciones de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

#### 4.2.2 *Peso molecular mediante VPO*

El peso molecular de los asfaltenos es una propiedad que varía dependiendo de la técnica que se use para su determinación. Las técnicas más comunes para su análisis son VPO y GPC. Los pesos moleculares que se obtienen mediante la técnica de VPO (VPO: Vapor Pressure Osmometry) normalmente son sobreestimados debido a que los asfaltenos tienden a agruparse entre sí en el disolvente empleado por lo que el peso molecular se considera como agregado.



**Figura 4.10.** Relación atómica H/C de los asfaltenos obtenidos a partir de los productos de reacción. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

En la **Tabla 4.7** se muestran los resultados de los pesos moleculares obtenidos de muestras seleccionadas para estudiar el efecto de las condiciones de reacción, las cuales se eligieron de la siguiente forma:

- Efecto de la presión. Asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados a una temperatura de 400°C, espacio-velocidad de 1.0 h<sup>-1</sup> y presiones de 70, 85 y 100 kg/cm<sup>2</sup>.
- Efecto de la temperatura. Asfaltenos que provienen de los crudos hidrotratados a una presión de 100 kg/cm<sup>2</sup>, espacio-velocidad de 1.0 h<sup>-1</sup> y temperaturas de 380, 400 y 420°C.
- Efecto del LHSV. Asfaltenos de los crudos hidrotratados a 100 kg/cm<sup>2</sup>, 400°C y espacio-velocidad de 0.33, 1.0 y 1.5 h<sup>-1</sup>.

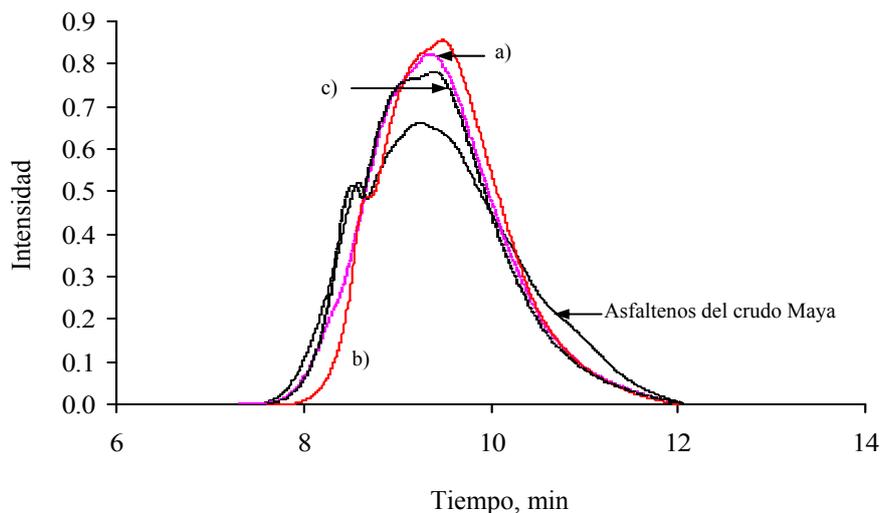
**Tabla 4.7.** Peso molecular agregado determinado por VPO en muestras seleccionadas de asfaltenos

Variable	Peso molecular agregado
Asfaltenos del crudo Maya	5190
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	T=400°C, LHSV=1.0 h <sup>-1</sup>
70	2431
85	2278
100	2230
Temperatura, °C	P=100 kg/cm <sup>2</sup> , LHSV=1.0 h <sup>-1</sup>
380	3284
400	2230
420	2154
LHSV, h <sup>-1</sup>	T=400°C, P=100 kg/cm <sup>2</sup>
1.5	3666
1.0	2230
0.33	1842

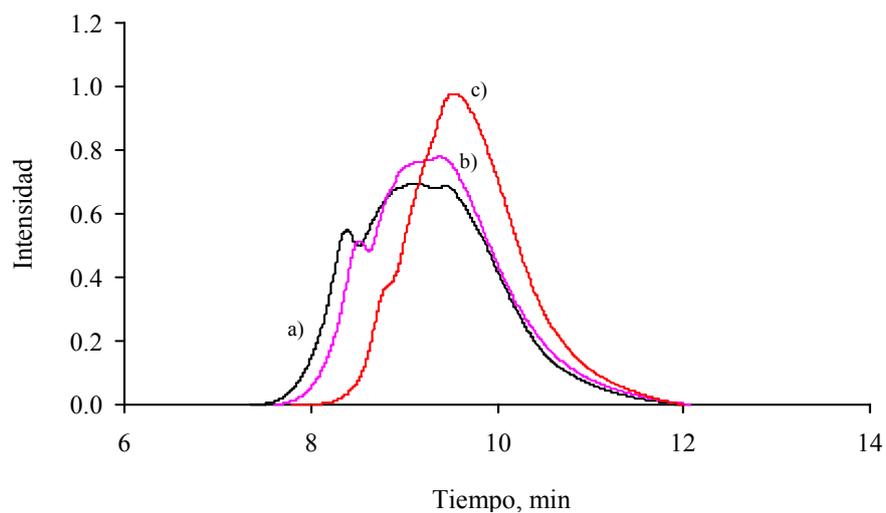
Se puede observar de la tabla anterior que el peso molecular disminuye conforme las condiciones de severidad de la reacción aumentan. La variación del peso molecular en función del incremento de la presión en la reacción no es muy significativa. La temperatura favorece una disminución más notoria del peso molecular. El cambio es más evidente cuando la temperatura se incrementa de 380 a 400°C. El espacio-velocidad también favorece cambios notables en el peso molecular ya que existe una reducción de casi la mitad cuando el espacio-velocidad disminuye de 1.5 a 0.33 h<sup>-1</sup>. En las siguientes secciones se discutirá con más detalle el efecto de cada variable sobre el peso molecular y otras propiedades.

#### 4.2.3 Distribución de pesos moleculares obtenida mediante GPC

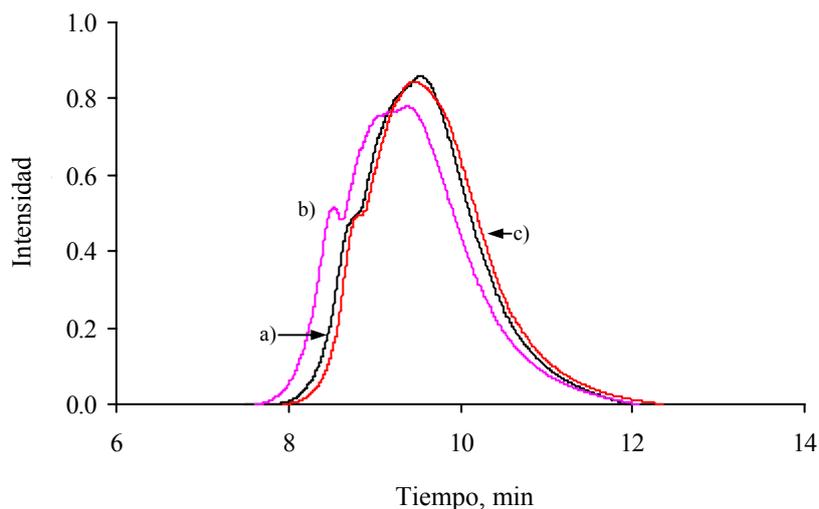
Otra técnica que se usa comúnmente en la determinación del peso molecular de los asfaltenos es la cromatografía de permeación en gel (GPC: Gel Permeation Chromatography). En esta técnica se aprovecha la diferencia de tamaños de las moléculas, mismas que se retienen en menor o mayor grado cuando se hacen pasar por una columna empacada con un material poroso. Los resultados se expresan como la intensidad de la señal contra el tiempo de retención de las moléculas. En las **Figura 4.11, 4.12 y 4.13** se observan los cromatogramas obtenidos de las muestras de asfaltenos seleccionados.



**Figura 4.11.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares de asfaltos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>. (a) 70 kg/cm<sup>2</sup>, (b) 85 kg/cm<sup>2</sup>, (c) 100 kg/cm<sup>2</sup>



**Figura 4.12.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares de asfaltos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 70 kg/cm<sup>2</sup>, 1.0 h<sup>-1</sup>. (a) 380°C, (b) 400°C, (c) 420°C



**Figura 4.13.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 100 kg/cm<sup>2</sup>. (a) 1.5 h<sup>-1</sup>, (b) 1.0 h<sup>-1</sup>, (c) 0.33 h<sup>-1</sup>

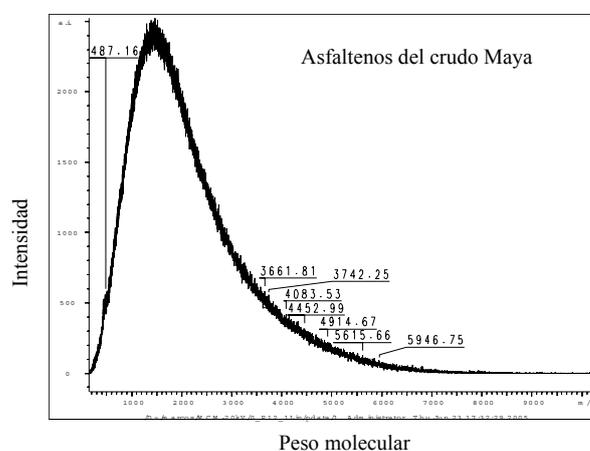
De los cromatogramas anteriores se puede observar que el tiempo de retención inicial para los asfaltenos del crudo Maya sin hidrotratar es de 7.5 minutos y se presenta un pico a un tiempo de 8.5 minutos que corresponde a asfaltenos de alto peso molecular. El cromatograma se extiende hasta un tiempo de retención final de 12 minutos. Se puede ver en la **Figura 4.11** que el efecto de la presión en los asfaltenos no es muy significativo, ya que los tiempo de retención son parecidos a los que presentan los asfaltenos del crudo Maya, por lo que puede deducirse que la hidrodésintegración que sufren los asfaltenos por el efecto de la presión es mínima y los pesos moleculares no varían marcadamente en el intervalo de presiones empleadas en la reacción. Esto coincide con los resultados obtenidos mediante VPO.

En la **Figura 4.12** se observa el efecto de la temperatura. El comportamiento del cromatograma indica que la temperatura tiene un efecto muy marcado en la estructura de los asfaltenos. Se puede apreciar que el pico correspondiente a un tiempo de retención inicial de 8.5 minutos tiende a desaparecer conforme la temperatura se incrementó manteniendo la presión y el espacio-velocidad constantes. Los tiempos de retención inicial se incrementan conforme aumenta la temperatura. A 380°C se observa que el tiempo de retención comienza en 7.5 minutos, mientras que a 400°C inicia en 7.8 minutos y a 420°C se desplaza a 8.2 minutos. En consecuencia, los pesos moleculares disminuyen ya que a mayores tiempos de retención se obtienen moléculas de menor peso molecular.

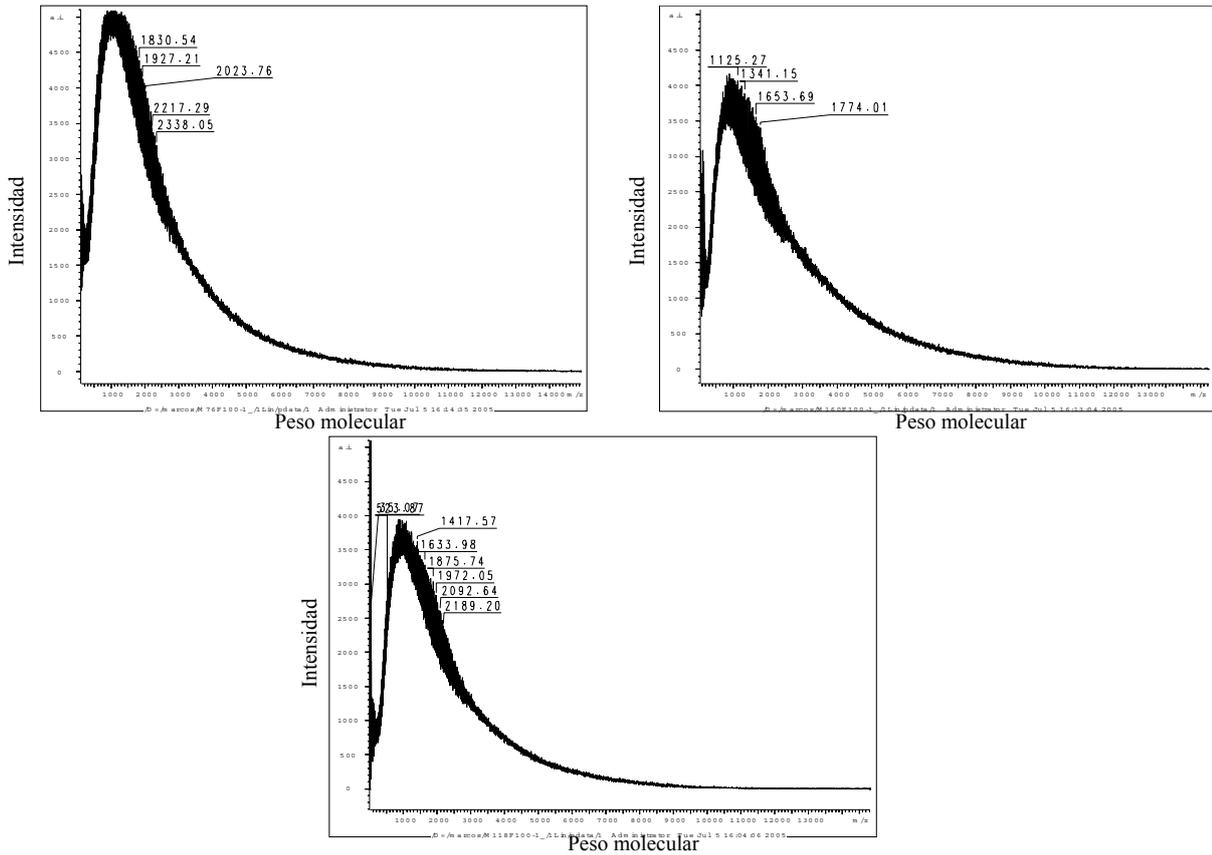
En la **Figura 4.13** se observa el efecto del espacio-velocidad mientras se mantienen constantes la presión y la temperatura. Al igual que en el caso anterior, se aprecia una disminución del pico correspondiente a 8.5 minutos indicando una disminución de los pesos moleculares. Con un espacio-velocidad bajo se obtienen mayores tiempos de residencia dentro del reactor por lo que la conversión tiende a incrementarse.

#### 4.2.4 Distribución de pesos moleculares obtenida por LDMS

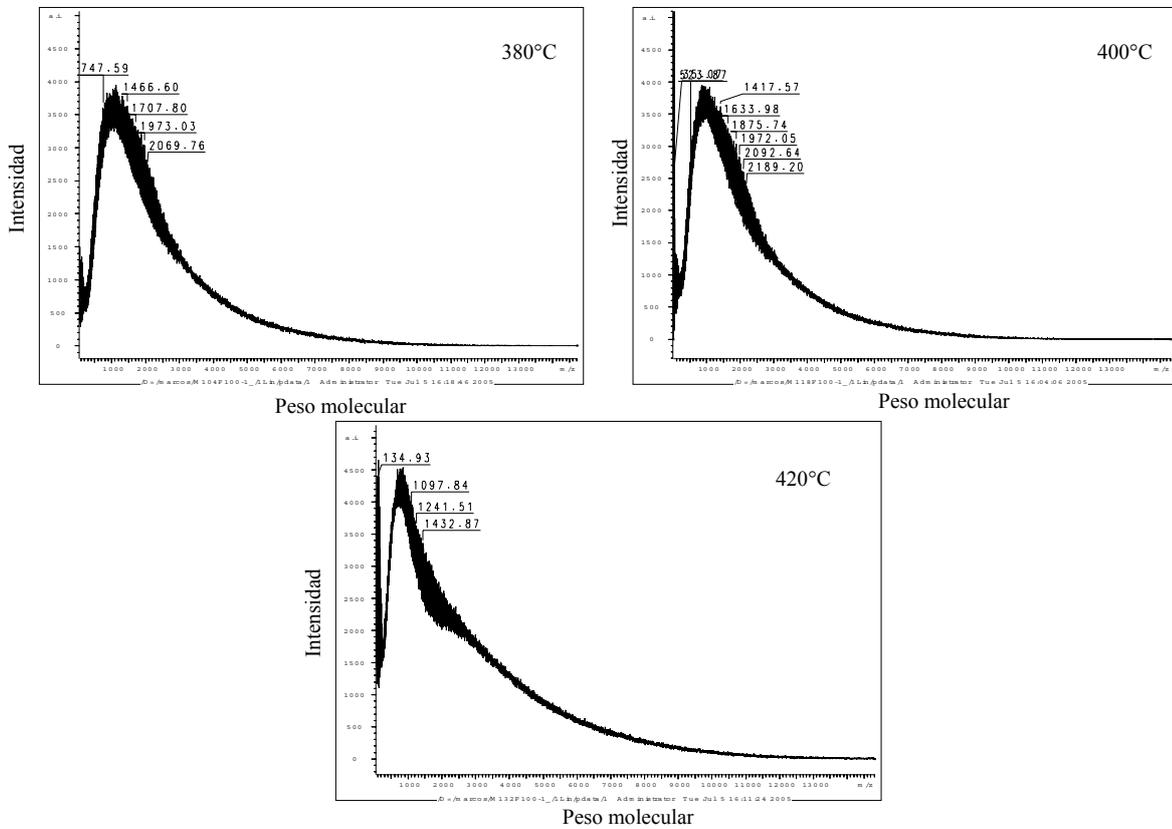
Otra técnica alternativa que se usa en la determinación de la distribución de pesos moleculares es la espectrometría de masas por desorción láser (LDMS: Lasser Desorption Mass Spectrometry). Al aplicar esta técnica no se presentan los fenómenos de asociación como ocurre con la técnica de VPO y tampoco existe la retención excesiva de las moléculas en el interior del material poroso como sucede en ocasiones con la técnica de GPC. Las pruebas preliminares que se deben hacer para emplear esta técnica consisten en encontrar el valor adecuado del voltaje de extracción de los iones y el voltaje del detector para que se puedan determinar las especies de alto peso sin perder sensibilidad al detectar las especies de menor peso y sin saturar el detector. Los espectros obtenidos representan la suma de 100 disparos hechos con el láser tomados en 5 grupos de 20 disparos cada uno. Para evitar que las moléculas sufran fragmentación excesiva, la potencia del láser se modificó. De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, las mejores condiciones para llevar a cabo el estudio de la distribución de pesos moleculares fueron: potencia del láser al 90%, voltaje de extracción de 20 kV y voltaje del detector de 4.7 kV. El equipo operó en modo lineal. En la **Figura 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17** se muestran los resultados obtenidos para las muestras seleccionadas anteriormente.



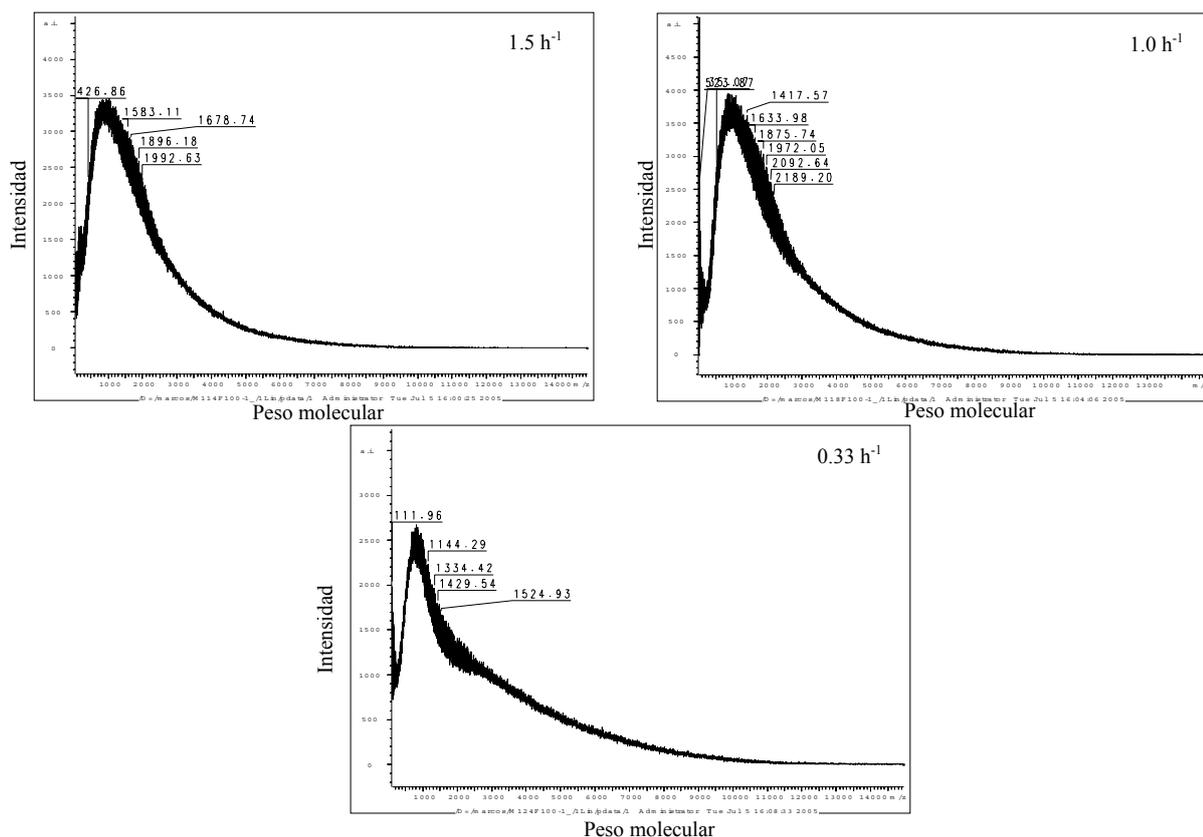
**Figura 4.14.** Espectros de LDMS de asfaltenos del crudo Maya



**Figura 4.15.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>.



**Figura 4.16.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 100 kg/cm<sup>2</sup>, 1.0 h<sup>-1</sup>.



**Figura 4.17.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares. Espectros de LDMS de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 100 kg/cm<sup>2</sup>

En la **Figura 4.14** se muestra el espectro de los asfaltenos del crudo Maya, el cual presenta una distribución de pesos moleculares hasta  $\sim m/z$  9000. Los asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a presión variable muestran distribuciones de pesos moleculares en todos los casos hasta  $\sim m/z$  9000 como se observa en la **Figura 4.15**. Una vez más se confirma que la presión por sí sola no altera notablemente la estructura de los asfaltenos. El resultado es comparable al obtenido para las mismas condiciones mediante la técnica de GPC.

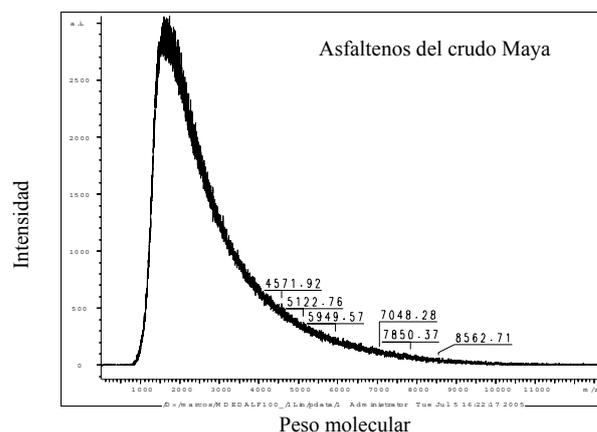
El efecto de la temperatura se ilustra en la **Figura 4.16** donde se puede ver que la distribución de pesos moleculares es de  $\sim m/z$  9000. A 420°C la distribución de pesos es más estrecha indicando que los asfaltenos son menos polidispersos debido a que las moléculas más grandes sufren cambios más notorios, fragmentándose y originando moléculas de menor tamaño que son más abundantes.

El efecto del espacio-velocidad se presenta en la **Figura 4.17**. Se observa que la distribución de pesos moleculares es menor de  $\sim m/z$  9000 cuando el espacio-velocidad fue 1.5 y 1.0 h<sup>-1</sup>. La

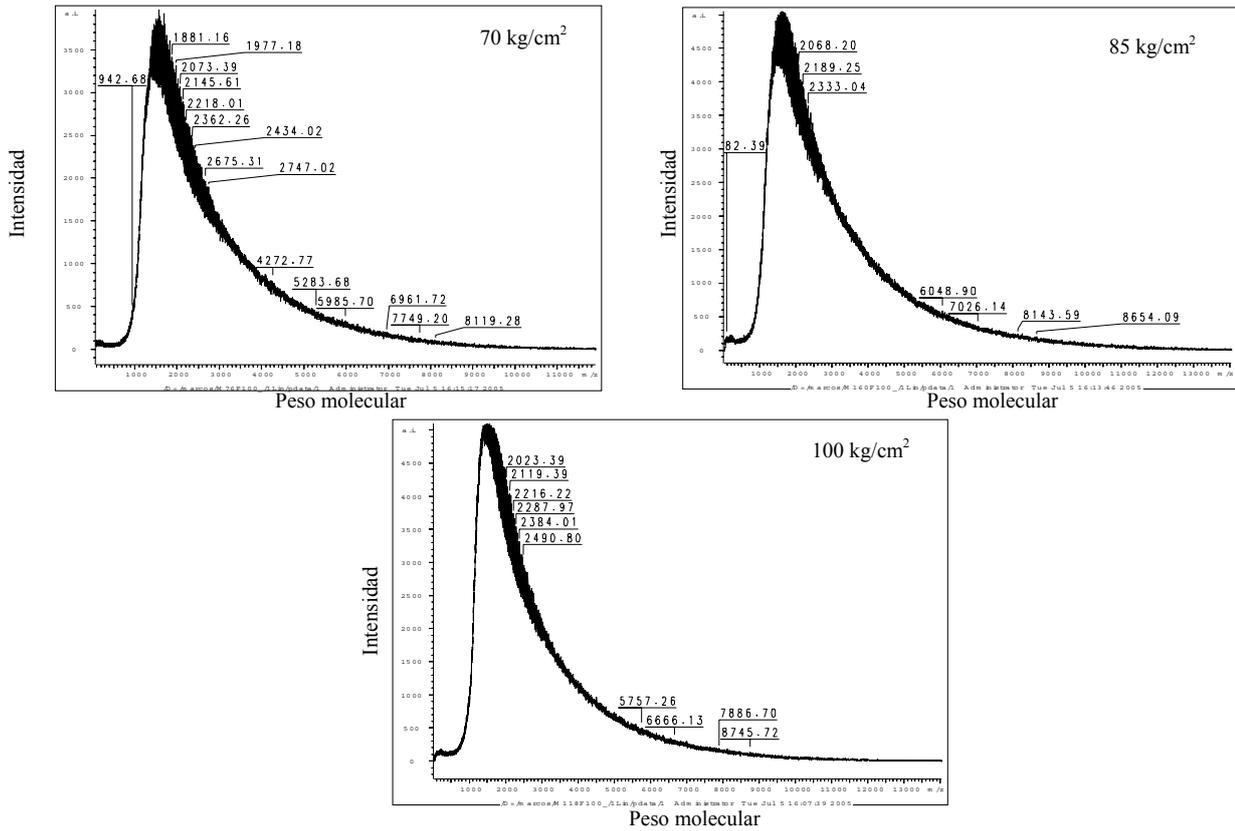
distribución de pesos moleculares con un espacio-velocidad de  $0.33 \text{ h}^{-1}$  es más estrecha y como en el caso anterior donde la temperatura fue  $420^\circ\text{C}$ , indica que bajo estas condiciones de reacción los asfaltenos sufren una hidrodesintegración más severa que favorece la destrucción de moléculas grandes hacia moléculas más pequeñas. Esta técnica apoya la evidencia mostrada mediante GPC de que los asfaltenos de mayor peso molecular se desintegran cuando las condiciones de reacción son más severas. Estos resultados están de acuerdo con lo obtenido por **Merdrignac y col. (2004)**.

#### 4.2.5 Distribución de pesos moleculares obtenida por MALDI

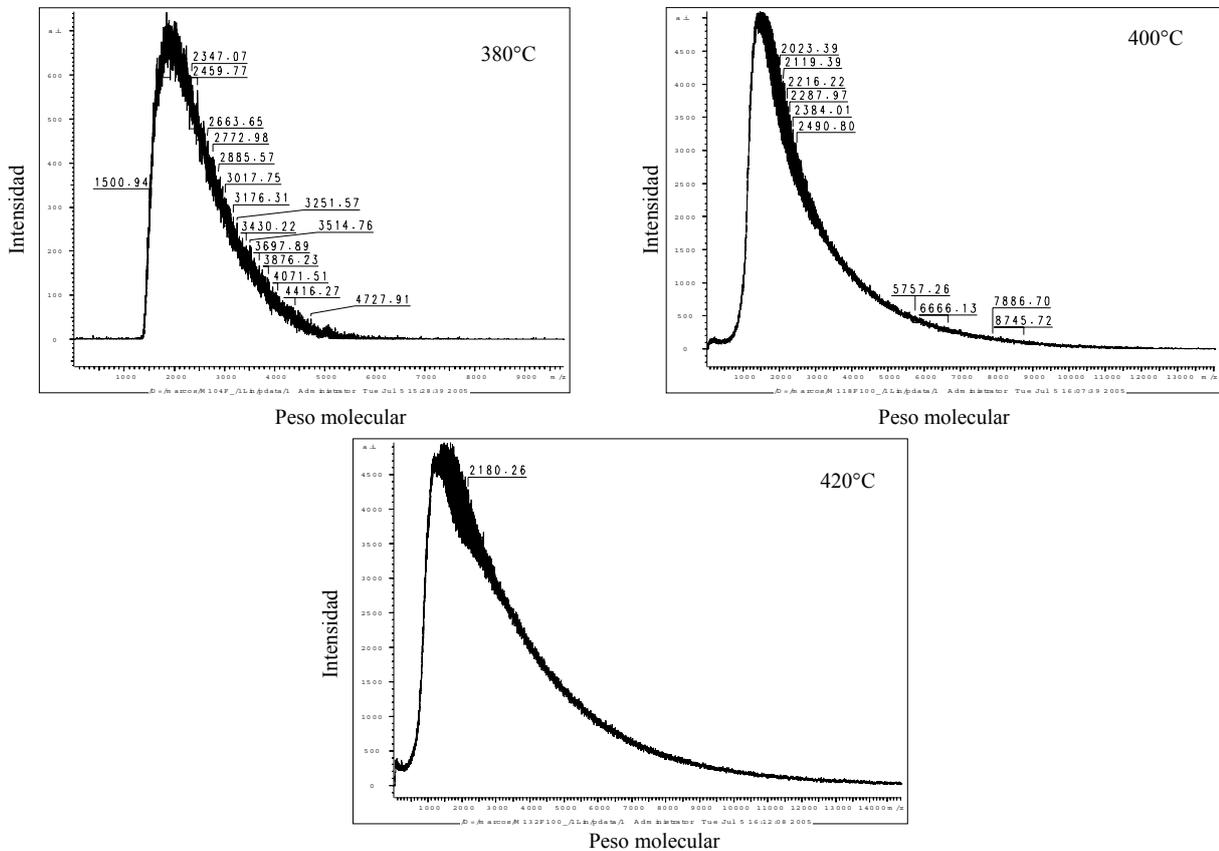
La técnica de MALDI (MALDI: Matriz Assisted Laser Desorption/Ionization) es similar a la de LDMS. Se distingue únicamente por el uso de un compuesto orgánico con alto punto de ebullición que funciona como matriz y que favorece una mejor distribución del calor aplicado por el rayo láser sobre la muestra evitando que se fragmente. Las mejores condiciones de operación fueron las mismas que en el caso de la técnica LDMS: potencia del láser al 90%, voltaje de extracción de 20 kV, voltaje del detector de 4.7 kV y operación del equipo en modo lineal. Se usó ácido sinapínico como matriz. Al utilizar esta técnica se pueden detectar pesos moleculares más altos por lo que existe un desplazamiento del espectro hacia la derecha. En las **Figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21** se presentan los espectros de las muestras seleccionadas.



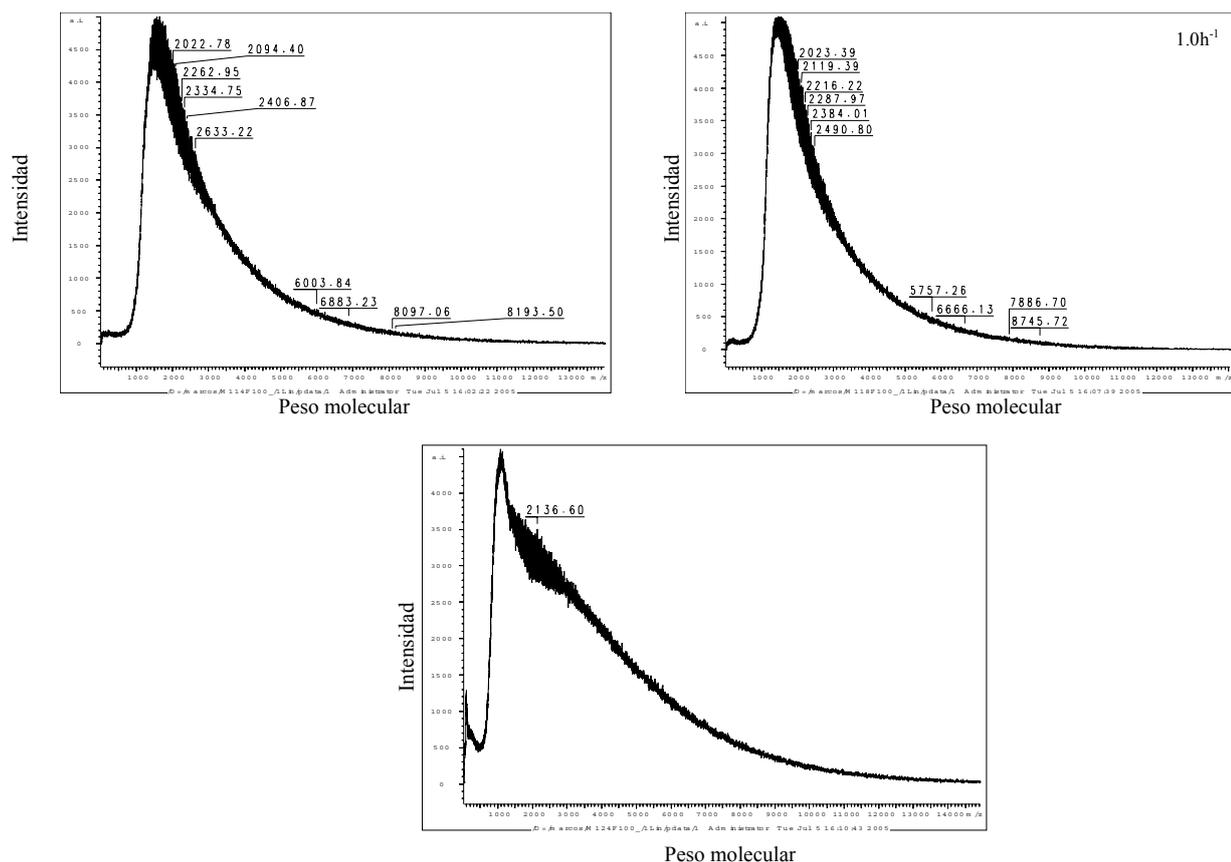
**Figura 4.18.** Espectros de MALDI de asfaltenos del crudo Maya



**Figura 4.19.** Efecto de la presión en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 1.0 h<sup>-1</sup>.



**Figura 4.20.** Efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 100 kg/cm<sup>2</sup>, 1.0 h<sup>-1</sup>.



**Figura 4.21.** Efecto del espacio-velocidad en la distribución de pesos moleculares. Espectros de MALDI de asfaltenos de crudos hidrotratados. Condiciones de reacción: 400°C, 100 kg/cm<sup>2</sup>

En la **Figura 4.18** se muestra el espectro de los asfaltenos del crudo Maya, el cual presenta una distribución hasta  $\sim m/z$  10,000. Usando ácido sinapínico como matriz, la distribución de pesos moleculares es más amplia comparada con aquella donde no se usó ninguna matriz (LDMS).

El efecto de la presión se observa en la **Figura 4.19**, en este caso favoreció que la distribución de pesos moleculares fuera  $\sim m/z$  10,000. Las moléculas de menor peso que se pueden identificar bajo estas condiciones tienen un peso molecular más abundante de 1000 unidades.

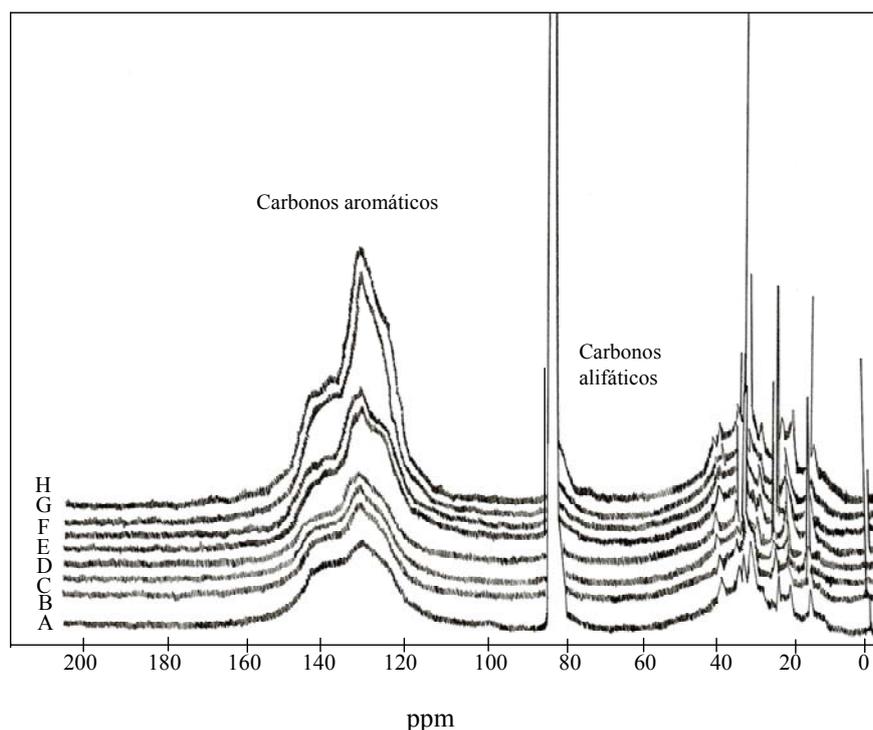
En la **Figura 4.20** se observa el efecto de la temperatura y se puede notar que las moléculas más abundantes poseen pesos promedios comprendidos entre 1500 y 2000 unidades. En el espectro de la muestra hidrotratada a 380°C se observa un desplazamiento hacia la derecha y las moléculas de menor peso detectadas se encuentran cerca de 1500 unidades, mientras que a temperaturas mayores las moléculas detectadas poseen pesos menores a 1000 unidades. La temperatura favoreció que hubiera un mayor rompimiento de moléculas de gran tamaño que

dieron origen a moléculas más pequeñas. Dicha consecuencia es más notoria conforme la temperatura de la reacción se incrementó, mientras que a 380°C lo anterior no es tan evidente debido a que no hay una desintegración de la misma magnitud que la obtenida a temperaturas mayores.

En la **Figura 4.21** se presenta el efecto del espacio-velocidad. Con un espacio-velocidad de 0.33 h<sup>-1</sup> se obtuvo un pico fino alrededor de  $m/z$  1500. La distribución de pesos moleculares obtenida abarcó hasta  $\sim m/z$  10,000. Al igual que en el caso de temperaturas altas, con el espacio-velocidad las moléculas de menor peso se encuentra por debajo de  $m/z$  1000. La mayor abundancia de moléculas se encuentra entre 1500 y 2000 unidades. Se puede notar que con un espacio-velocidad de 0.33 h<sup>-1</sup> se detectan moléculas más pequeñas (peso menor de 1000 unidades) debido a que existe desintegración de moléculas de mayor tamaño que favorecen la formación de moléculas pequeñas.

#### **4.2.6 Resonancia magnética nuclear**

En la **Figura 4.22** se observan los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C de los asfaltos precipitados del crudo Maya y de productos hidrotratados. Las muestras se seleccionaron conforme a los criterios establecidos anteriormente. Las diferencias entre los picos correspondientes a los carbonos aromáticos y alifáticos son notorias ya que los primeros aparecen entre 115 y 150 ppm mientras que los segundos aparecen entre 15 y 40 ppm. Algunos parámetros estructurales obtenidos mediante esta técnica se detallan en la **Tabla 4.8**. El número de anillos aromáticos ( $R_a$ ) disminuye en general cuando la presión y la temperatura se incrementan y el espacio-velocidad se reduce. El porcentaje de sustitución de anillos aromáticos ( $A_s$ ) también se reduce conforme las condiciones de severidad de la reacción aumentan. Dichas observaciones pueden ser una consecuencia de que durante la reacción, los grupos de anillos aromáticos se convierten en fracciones más ligeras que disminuyen su peso molecular debido a la disminución del tamaño de su estructura.



**Figura 4.22.** Espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ .  
 (A) Asfaltenos del crudo Maya; (B)  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=70\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (C)  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=85\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (D)  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.5$ ; (E)  $T=380^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (F)  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (G)  $T=420^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=1.0$ ; (H)  $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $P=100\text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV}=0.33$ .

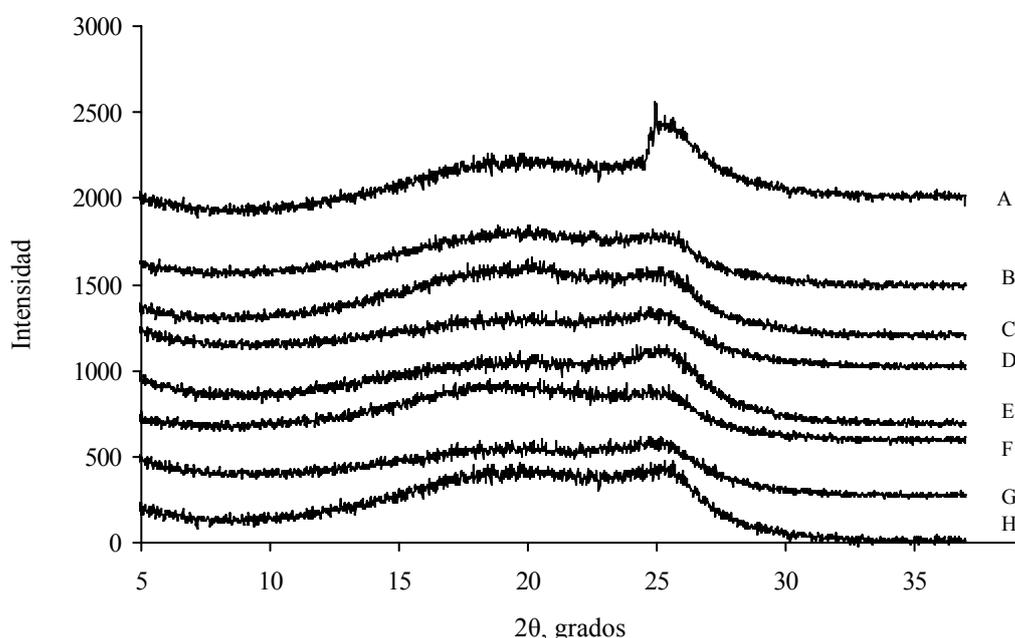
**Tabla 4.8.** Parámetros estructurales obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para los asfaltenos del crudo Maya y productos hidrotratados

Propiedad	Condiciones		
	Asfaltenos del crudo Maya		
$R_a$	62.0		
$A_s$	38.9		
$n$	6.80		
$f_a$	0.52		
	T=400°C y LHSV=1.0 h <sup>-1</sup>		
	70 kg/cm <sup>2</sup>	85 kg/cm <sup>2</sup>	100 kg/cm <sup>2</sup>
$R_a$	28.32	27.86	25.90
$A_s$	33.89	34.29	32.70
$n$	6.07	5.90	5.22
$f_a$	0.55	0.55	0.58
	P=100 kg/cm <sup>2</sup> y LHSV=1.0 h <sup>-1</sup>		
	380°C	400°C	420°C
$R_a$	40.18	25.90	31.35
$A_s$	36.61	32.70	26.95
$n$	6.01	5.22	3.34
$f_a$	0.55	0.58	0.72
	P=100 kg/cm <sup>2</sup> y T=400°C		
	1.5 h <sup>-1</sup>	1.0 h <sup>-1</sup>	0.33 h <sup>-1</sup>
$R_a$	46.97	25.90	28.10
$A_s$	46.54	32.70	21.53
$n$	6.07	5.22	4.63
$f_a$	0.55	0.58	0.70

El número promedio de carbonos en las cadenas alquílicas ( $n$ ) disminuye conforme las condiciones de severidad aumentan. Con la presión no se observa un cambio muy notorio en la reducción del número promedio de carbonos. La temperatura propicia una disminución más significativa de este valor ya que su número se reduce en casi la mitad cuando la temperatura aumenta hasta 420°C. El espacio-velocidad también favorece la disminución del número promedio de carbonos. El factor de aromaticidad ( $f_a$ ) tiende a aumentar como consecuencia del incremento en las condiciones de severidad. Su aumento se debe a la disminución del número promedio de carbonos en las cadenas alquílicas ya que al reducirse el contenido de carbonos alifáticos, el de tipo aromático tiende a prevalecer y a concentrarse. El factor de aromaticidad no cambia significativamente con el aumento de la presión, pero sí cambia notablemente con el incremento de la temperatura y la reducción del espacio-velocidad.

#### 4.2.7 Difracción de rayos X

En la **Figura 4.23** se presentan los difractogramas de los asfaltenos del crudo Maya y de los productos hidrotratados a distintas condiciones de reacción.



**Figura 4.23.** Difractogramas de rayos X.

(A) Asfaltenos del crudo Maya; (B) T=400°C, P=70 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0; (C) T=400°C, P=85 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0; (D) T=400°C, P=100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.5; (E) T=380°C, P=100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0; (F) T=400°C, P=100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0; (G) T=420°C, P=100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0; (H) T=400°C, P=100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=0.33

Las señales que aparecen en  $26^\circ$  en las abscisas en los difractogramas corresponden a los anillos aromáticos de los asfaltenos. Es posible calcular los parámetros estructurales de los asfaltenos mediante difracción de rayos X debido a que éstos presentan un arreglo cristalino originado por los anillos aromáticos del núcleo de las moléculas que son planos y que permiten que otros anillos aromáticos se apilen sobre ellos. Los picos más largos y finos, como ocurre en el caso de los asfaltenos del crudo Maya, corresponden a cristales bien definidos y de gran altura. Debido a que no ha ocurrido ninguna reacción aún, las moléculas se encuentran más apiladas. Conforme las condiciones de severidad de la reacción aumentan, los cristales se van destruyendo debido a la ruptura de las cadenas alquílicas y a la fragmentación de las moléculas, lo cual ocasiona una disminución en el número de anillos aromáticos que forman parte del apilamiento modificándose al mismo tiempo la distancia promedio entre las capas de moléculas.

En la **Tabla 4.9** se detallan los parámetros obtenidos a partir de los difractogramas de la **Figura 4.23**.

**Tabla 4.9.** Parámetros cristalinos de los asfaltenos y productos hidrotratados

Variables	Condiciones de reacción					
	$d_m, \text{Å}$		$L_c, \text{Å}$		M	
	Parte aromática	Parte alquílica	Parte aromática	Parte alquílica	Parte aromática	Parte alquílica
Asfaltenos del crudo Maya	3.53	4.98	69.5	21.3	20.7	5.3
Presión, $\text{kg/cm}^2$	$T=400^\circ\text{C}$ y $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$					
70	3.58	4.72	35.6	19.9	10.6	5.2
85	3.51	4.87	33.5	19.0	10.4	4.9
100	3.53	4.87	33.5	16.3	10.5	4.3
Temperatura, $^\circ\text{C}$	$P=100 \text{ kg/cm}^2$ y $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$					
380	3.60	4.83	32.5	19.3	10.6	5.0
400	3.53	4.87	33.5	16.3	10.5	4.3
420	3.53	4.72	26.3	16.6	8.3	4.5
LHSV, $\text{h}^{-1}$	$P=100 \text{ kg/cm}^2$ y $T=400^\circ\text{C}$					
1.5	3.60	4.82	34.9	18.8	10.7	4.9
1.0	3.53	4.87	33.5	16.3	10.5	4.3
0.33	3.48	4.80	31.7	17.9	10.1	4.7

El efecto de la temperatura favorece una disminución en el número de capas de moléculas (M) que forman parte del apilamiento como producto de la desintegración. Cuando el espacio-velocidad disminuye ligeramente el número de capas y su efecto es mayor que el de la presión, y al igual que en otros casos, su influencia es la menor de todas sobre la estructura de los asfaltenos.

El efecto de la presión sobre el número de moléculas apiladas no es tan notorio y permanece prácticamente sin cambio, ya que a  $70 \text{ kg/cm}^2$  el número promedio de moléculas apiladas es de 10.6 mientras que a  $100 \text{ kg/cm}^2$  existen 10.5 moléculas en promedio por cada apilamiento. Debido a que el número promedio de moléculas apiladas casi no varía, la altura promedio del apilamiento ( $L_c$ ) tampoco presenta diferencias significativas puesto que a  $70 \text{ kg/cm}^2$  la altura promedio es de  $35.6 \text{ \AA}$  y a  $100 \text{ kg/cm}^2$  es de  $33.5 \text{ \AA}$ . La distancia promedio ( $d_m$ ) en cada capa de moléculas tampoco presenta una variación notable ya que la máxima diferencia en esta distancia es de  $0.07 \text{ \AA}$ .

El efecto de la temperatura favorece que existan cambios más visibles. El número promedio de moléculas apiladas disminuyó de 10.6 a 8.3 en los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados a  $380$  y  $420^\circ\text{C}$ , respectivamente. Como se puede observar, a  $380$  y  $420^\circ\text{C}$  el número promedio de moléculas apiladas permanece casi constante mientras que a  $420^\circ\text{C}$  disminuye hasta 8.3 indicando que no sólo existe ruptura de cadenas alquílicas laterales, sino que también existe fragmentación que favorece la eliminación de algunas moléculas, ya que éstas reducen su tamaño y contribuyen al aumento del número de moléculas de menor peso. La altura promedio del apilamiento varía más ampliamente, desde  $32.5 \text{ \AA}$  a  $380^\circ\text{C}$  hasta  $26.3 \text{ \AA}$  a  $420^\circ\text{C}$ . La altura promedio del apilamiento es proporcional al número promedio de moléculas apiladas. La distancia promedio entre cada capa molecular no es muy diferente una de otra, a  $380^\circ\text{C}$  la distancia es de  $3.60 \text{ \AA}$  y a  $420^\circ\text{C}$  de  $3.53 \text{ \AA}$ .

El efecto del espacio-velocidad es más notorio que el efecto de la presión pero es menor a su vez que el de la temperatura. El número promedio de moléculas apiladas varía de 10.7 a 10.1 moléculas a  $1.5$  y  $0.33 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. A pesar de que un espacio-velocidad menor favorece un tiempo de contacto mayor, no existe una ruptura significativa de los agregados de moléculas y por esta razón sólo disminuye en 0.6 el número promedio de moléculas apiladas entre el mayor y el menor espacio-velocidad. La altura promedio del apilamiento varía de  $34.9$  a  $31.7 \text{ \AA}$  con espacios-velocidad de  $1.5$  y  $0.33 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. El pico situado en  $2\theta=26^\circ$  indica una distancia promedio entre las capas de moléculas de  $3.55 \text{ \AA}$  aproximadamente. La estructura cristalina de grafito tiene una distancia entre capas de alrededor de  $3.35 \text{ \AA}$  mientras que el carbón amorfo tiene una distancia interlaminar de  $3.55 \text{ \AA}$ . De acuerdo con estas observaciones, los asfaltenos provenientes del crudo hidrotratado a las condiciones de mayor severidad presentan un arreglo similar al carbón amorfo y en algunos casos sus estructuras son de tipo semicoque (relación atómica  $\text{H/C}=0.75$ ) el cual tiene una

distancia interlaminar de 3.52 Å (**Andersen y col., 2005**), especialmente en los asfaltenos hidrotratados a 85 y 100 kg/cm<sup>2</sup>, a 400 y 420°C y a 1.0 y 0.33 h<sup>-1</sup>. La temperatura tiene un efecto mayor sobre los parámetros cristalinos de los asfaltenos comparada con la presión y el espacio-velocidad. A mayor temperatura, las reacciones de hidrodeseintegración ocurren con más frecuencia y provocan cambios más notorios en el tamaño de las moléculas de asfaltenos.

La altura promedio de los apilamientos de la parte alquílica no sigue una tendencia clara ya que son las cadenas alquílicas las que sufren de mayores cambios debido a la ruptura de enlaces que favorecen la reducción del número promedio de carbonos. Por ello, las interacciones con otras cadenas alquílicas originan apilamientos más irregulares. El número promedio de capas alquílicas apiladas estuvo comprendida entre 5.3 para los asfaltenos del crudo Maya y 4.3 para los asfaltenos sometidos a condiciones de reacción más severas. La distancia promedio entre cada capa alquílica es mayor que en el caso de los apilamientos entre anillos aromáticos, debido a que estos últimos son planos mientras que las capas alquílicas presentan puntos irregulares que dependen de su longitud.

Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo proporcionan distintos parámetros estructurales que son útiles para comprender los cambios que sufren los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico. La resonancia magnética nuclear proporciona valores de la longitud promedio de cadenas alquílicas, el número de anillos aromáticos, el porcentaje de sustitución de anillos aromáticos y el factor de aromaticidad mientras que la difracción de rayos X proporciona valores de parámetros cristalinos como la separación promedio de las capas moleculares, la altura promedio del apilamiento de moléculas y el número de moléculas que se encuentran apiladas. Estas dos técnicas son importantes para comprender de manera más detallada la estructura de los asfaltenos pero deben complementarse con otras que permitan obtener parámetros adicionales. Para cuantificar el porcentaje en peso de C, H, N, S se usa el análisis elemental mientras que mediante absorción atómica se obtiene la concentración de metales como Ni y V.

El peso molecular es el parámetro que presenta mayor problema en su determinación debido a que varía notablemente con el empleo de técnicas distintas, por ello, en este trabajo se utilizaron diferentes técnicas dividiéndose en aquellas que proporcionan valores de distribución de pesos moleculares como GPC, LDMS y MALDI y las que proporcionan un único valor como VPO.

Los límites superiores de peso molecular y la máxima abundancia de iones obtenidos LDMS y MALDI se pueden comparar razonablemente bien con los obtenidos mediante GPC. Estas técnicas se correlacionan aceptablemente entre sí y permiten observar las distribuciones de peso molecular de los asfaltenos tal como lo han observado **Millan y col. (2005)**.

**Buch y col. (2003)** estudiaron el hidrotreatmento catalítico de petróleo de distintas fuentes y concluyeron que la desintegración de asfaltenos se presenta como reacción dominante a partir de 380°C. Conforme la desintegración avanza, el núcleo aromático de las moléculas de asfaltenos disminuye su número de anillos y el contenido de asfaltenos también disminuye significativamente. La reducción del número de anillos aromáticos se debe principalmente a que estos se hidrogenan y se rompen las cadenas alquílicas. La pérdida de heteroátomos como el azufre puede reducir las atracciones intermoleculares de los asfaltenos y con ello la asociación de moléculas entre sí tiende a disminuir. Sin embargo, los autores encontraron que el peso molecular promedio de los asfaltenos es de ~750 g/mol usando la técnica de despolarización fluorescente.

En el presente estudio se obtuvieron pesos altos comparados con los obtenidos por **Buch y col. (2003)** y **Groenzin y Mullins (1999, 2000)**. Las moléculas con pesos moleculares altos deben contener varios sistemas de anillos aromáticos separados y formando un apilamiento, de modo que la contribución del peso molecular de cada sistema aromático ocasiona que se obtengan valores altos. Una estructura propuesta por **Strausz y col. (1992)** mostró que los asfaltenos que analizaron tenían 18 sistemas de anillos aromáticos formando apilamientos. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X obtenidos en este trabajo, se observó que existió apilamiento de moléculas que le confirió una estructura cristalina a los asfaltenos obteniendo alrededor de 10 capas de moléculas o de sistemas de anillos aromáticos con un espaciado entre capas moleculares comprendido entre 3.48 y 3.60 Å mientras que **Sharma y col. (2002)** encontraron que la distancia promedio entre capas fue de ~3.7 Å en las muestras analizadas.

#### **4.3 Efecto de las condiciones de reacción**

A continuación se analizará en forma separada el efecto de cada una de las variables que influyen directamente en la conversión de asfaltenos y en sus propiedades. Se compararán los cambios sufridos en el número promedio de carbonos presentes en las cadenas alquílicas, el

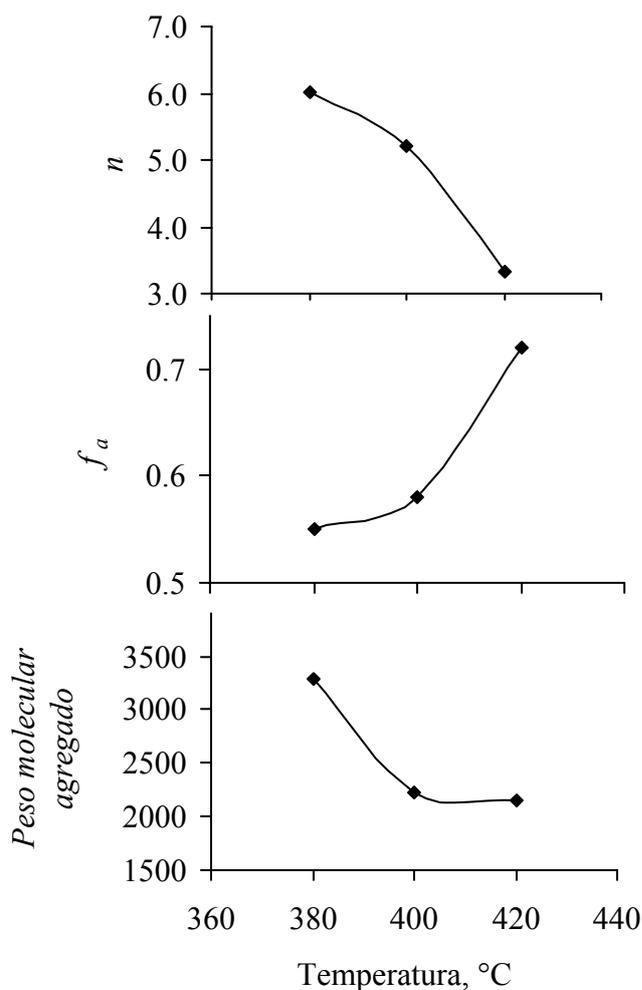
factor de aromaticidad obtenidos mediante resonancia magnética nuclear y el cambio en el peso molecular agregado obtenido mediante VPO ya que esta técnica proporciona un valor y no una distribución de pesos moleculares.

#### **4.3.1 Efecto de la temperatura**

En la **Figura 4.24** se muestran los cambios que sufren los asfaltenos conforme se incrementa la temperatura mientras que la presión y el espacio-velocidad se mantienen constantes. Cuando la temperatura se incrementa existe un acortamiento de las cadenas alquílicas y el número promedio de carbonos se reduce gradualmente. Por esta razón existe un menor contenido de carbonos alifáticos y los de tipo aromático aumentan haciendo que la relación atómica H/C se reduzca. Este hecho es soportado por el incremento del factor de aromaticidad que es mayor conforme la temperatura aumenta. El peso molecular agregado disminuye conforme la temperatura se incrementa indicando que el tamaño de las moléculas se reduce. El cambio en el peso molecular agregado es más drástico cuando la temperatura es mayor de 400°C, ya que a dichas temperaturas predominan las reacciones de hidrodésintegración, mismas que favorecen que los heteroátomos localizados en el parte externa de la molécula se remuevan con mayor facilidad.

#### **4.3.2 Efecto de la presión**

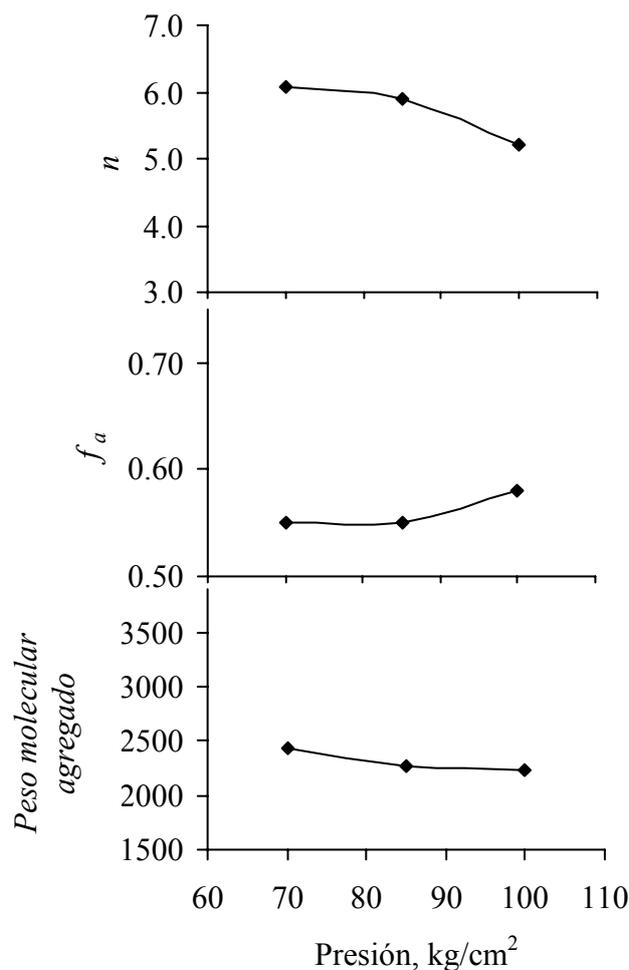
En la **Figura 4.25** se presenta el efecto de la presión sobre las propiedades de los asfaltenos mientras se mantienen constantes la temperatura y el espacio-velocidad. Al igual que con la temperatura, las cadenas alquílicas disminuyen su tamaño con el incremento de la presión. No existen cambios significativos en el acortamiento de las cadenas alquílicas a 70 y 85 kg/cm<sup>2</sup>, sin embargo, a 100 kg/cm<sup>2</sup> este hecho es más evidente. El valor del factor de aromaticidad también es más alto a 100 kg/cm<sup>2</sup>. El peso molecular agregado disminuye conforme la presión aumenta. El cambio más notorio de este valor se observa a 85 kg/cm<sup>2</sup>. El efecto combinado de la presión y la temperatura muestra que ocurre una hidrodésintegración más severa cuando la presión es mayor a 85 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura es superior a 400°C.



**Figura 4.24.** Efecto de la temperatura en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  
 $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$

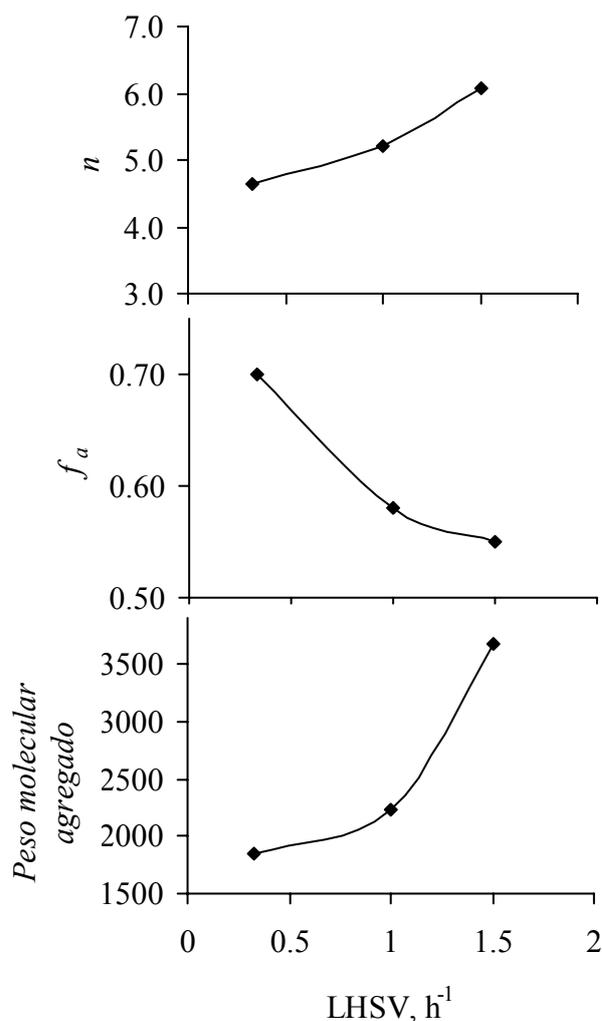
#### 4.3.3. Efecto del espacio-velocidad

En la **Figura 4.26** se muestra el efecto del espacio-velocidad sobre la estructura de los asfaltenos. Cuando el espacio-velocidad es bajo, el tiempo de contacto entre reactivos y catalizador es mayor y la conversión aumenta. El número promedio de carbonos en las cadenas alquílicas disminuye al igual que el peso molecular agregado, mientras que el factor de aromaticidad se incrementa conforme el espacio-velocidad se reduce. El peso molecular agregado disminuye notoriamente cuando el espacio-velocidad es menor de  $1.0 \text{ h}^{-1}$ . Con un espacio-velocidad de  $0.33 \text{ h}^{-1}$ , el peso molecular agregado disminuye casi a la mitad comparado con el espacio-velocidad de  $1.5 \text{ h}^{-1}$ .



**Figura 4.25.** Efecto de la presión en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  
 T=400°C, LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>

Con base en las observaciones anteriores se puede establecer que la hidrodeseintegración de asfaltenos es más prominente a una temperatura superior a 400°C, presión mayor de 85 kg/cm<sup>2</sup> y espacio-velocidad menor de 1.0 h<sup>-1</sup>. La temperatura presenta la mayor influencia en el acortamiento de las cadenas alquílicas laterales. Cuando se incrementa de 400 a 420°C, el número promedio de carbonos por cadena alquílica disminuye de 5.22 a 3.34. Este efecto es más significativo que el producido por el aumento de la presión o la disminución del espacio-velocidad. La temperatura produce los cambios más importantes en el factor de aromaticidad, el cual aumenta desde 0.58 hasta 0.72 cuando la temperatura es de 420°C. El espacio-velocidad también provoca que el factor de aromaticidad aumente significativamente cuando se reduce de 1.0 a 0.33 h<sup>-1</sup>, ya que éste se incrementa de 0.58 a 0.70. El peso molecular agregado disminuye de 3666 a 2230 cuando el espacio-velocidad disminuye de 1.5 a 1.0 h<sup>-1</sup>.



**Figura 4.26.** Efecto del espacio-velocidad en las propiedades de los asfaltenos hidrotratados.  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$

Un efecto similar se observa cuando la temperatura aumenta de  $380$  a  $400^\circ\text{C}$ , ya que el peso molecular agregado baja de  $3284$  a  $2230$ . En todos los casos, el efecto de la presión no es tan significativo como el de la temperatura y el espacio-velocidad sobre el acortamiento de las cadenas alquílicas, en la disminución del peso molecular agregado y en el aumento del factor de aromaticidad.

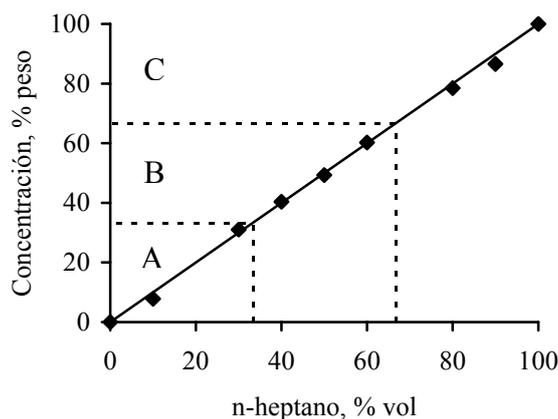
#### 4.4 Fraccionamiento de los asfaltenos

Los asfaltenos se pueden separar con base en sus propiedades de solubilidad, ya que se definen como sustancias presentes en el petróleo o productos derivados de éste que son solubles en tolueno pero insolubles en *n*-heptano. El fraccionamiento con disolventes involucra la precipitación de moléculas con propiedades de solubilidad similares entre ellas. La variable principal que influye en el fraccionamiento es la composición de la mezcla de

disolventes *n*-heptano/tolueno, ya que las propiedades de los asfaltenos dependerán de esta relación, tales como el peso molecular y el contenido de los distintos heteroátomos en las moléculas. Al prepararse diferentes mezclas de estos disolventes en proporción volumétrica variable se logran precipitar o solubilizar distintas cantidades de asfaltenos cuando se someten a reflujo.

Para seguir la metodología de la sección 3.3.2 de la parte experimental, se construyó previamente una curva de solubilidad de los asfaltenos en una mezcla de disolventes. Se colocó una cantidad de asfaltenos en un dedal de celulosa y posteriormente se inició el reflujo empleando mezclas de *n*-heptano/tolueno en proporción variable. Después de un reflujo de 4 horas, se cuantificaron los asfaltenos que permanecieron en el dedal de celulosa y por diferencia se obtuvo la cantidad de los que se disolvieron en la mezcla de disolventes. Dichas cantidades se expresaron como porcentajes de la cantidad inicial de asfaltenos y como función de la mezcla de disolventes utilizada, que en cada caso, tuvo una proporción distinta de tolueno y *n*-heptano.

En la **Figura 4.27** se muestra la curva de solubilidad de los asfaltenos al usar volúmenes variables de la mezcla de disolventes. Se puede observar que existe una correlación lineal entre la cantidad de asfaltenos insolubles y la mezcla de *n*-heptano/tolueno empleada. Los asfaltenos precipitados se fraccionaron empleando la curva de solubilidad de la **Figura 4.27** y se separaron en tres fracciones cada una con aproximadamente el mismo peso. Para lograr que las cantidades de asfaltenos en cada fracción sean similares en peso se seleccionaron las respectivas mezclas de *n*-heptano/tolueno. Así, la primera fracción de asfaltenos se obtuvo al usar una mezcla de 33% *n*-heptano y 67% tolueno; la segunda fracción empleando una mezcla de 67% *n*-heptano y 33% tolueno, y la tercera fracción al evaporar la mezcla de disolventes (**Trejo, 2002**).



**Figura 4.27.** Concentración de asfaltenos en función del %volumen de *n*-heptano en una mezcla de disolventes *n*-heptano/tolueno

El fraccionamiento de asfaltenos es una técnica útil cuando las moléculas son muy polidispersas, ya que se puede aprovechar esa propiedad para separarlas y estudiar más detalladamente los cambios que sufren los asfaltenos durante el hidrotreamiento. Al aplicar ésta técnica, los asfaltenos fraccionados se caracterizaron mediante análisis elemental, contenido de metales y distribución de peso molecular mediante la técnica MALDI ya que esta técnica permite detectar especies de alto peso mismas que se observan en una distribución de pesos moleculares más amplia.

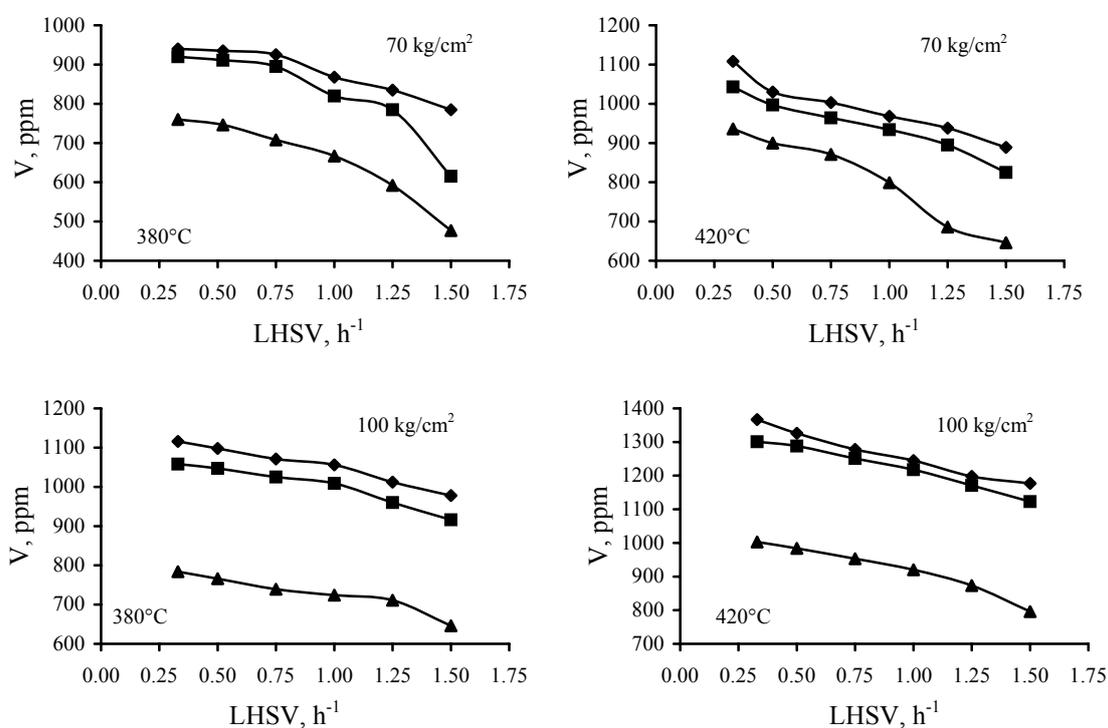
#### 4.4.1 Contenido de metales y análisis elemental

Debido a que la fracción A es la menos soluble en *n*-heptano, ésta es más pesada y polar y posee una mayor concentración de azufre, nitrógeno, níquel y vanadio, lo que contribuye a que su peso molecular sea mayor. Las fracciones B y C son menos polares ya que contienen una menor cantidad de dichos heteroátomos.

Los metales tienden a concentrarse en la fracción más insoluble y su contenido se reduce conforme la fracción es más soluble en *n*-heptano. En la **Figura 4.28** se observa el comportamiento del vanadio en las diferentes fracciones. En los asfaltenos que se obtuvieron de los productos hidrotreamados y que posteriormente se fraccionaron, se aprecia que en la fracción A el contenido de vanadio aumenta conforme la temperatura de la reacción se incrementó. El efecto de la presión es similar al de la temperatura ya que el contenido de vanadio en esta fracción aumentó en los asfaltenos provenientes de los productos

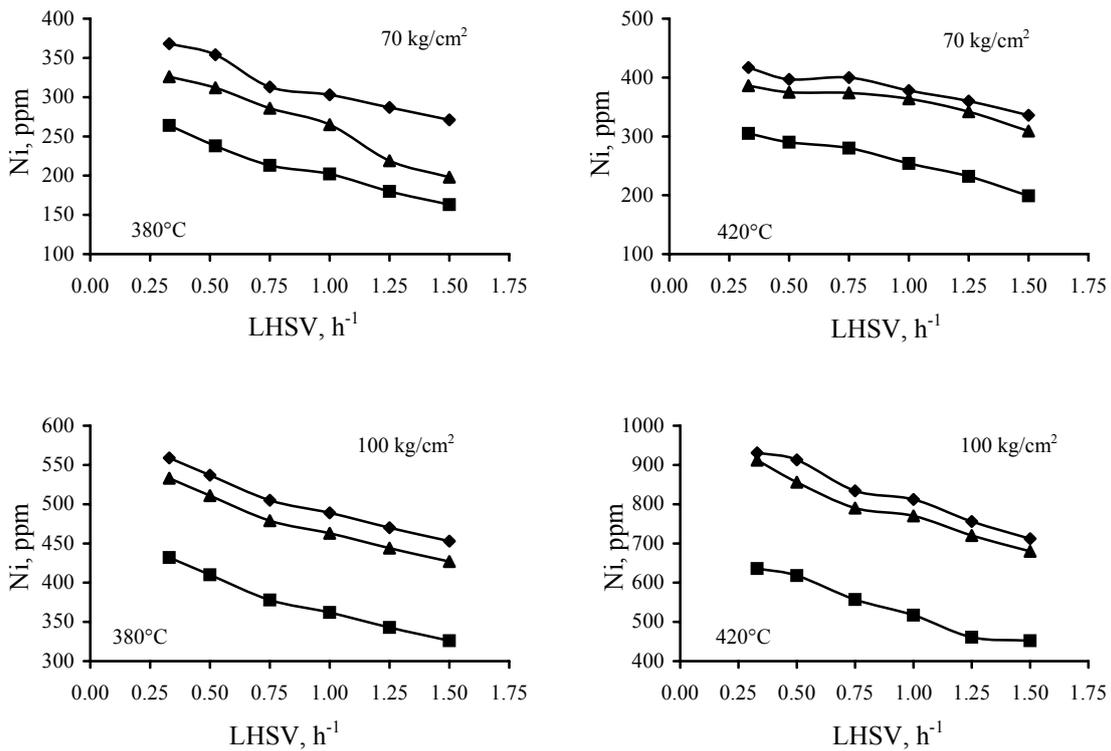
hidrotratados a una presión mayor. La concentración de vanadio también es mayor conforme el espacio-velocidad disminuye. El fraccionamiento favoreció que las moléculas de asfaltenos de mayor tamaño y contenido de metales más alto se separen y se agrupen en su mayoría en esta primera fracción.

Las fracciones B y C son menos polares que la fracción A y la concentración de vanadio sigue el mismo comportamiento que en el caso de la fracción A, es decir, que el contenido de vanadio aumenta conforme la temperatura y la presión de la reacción se incrementaron y el espacio-velocidad disminuyó.

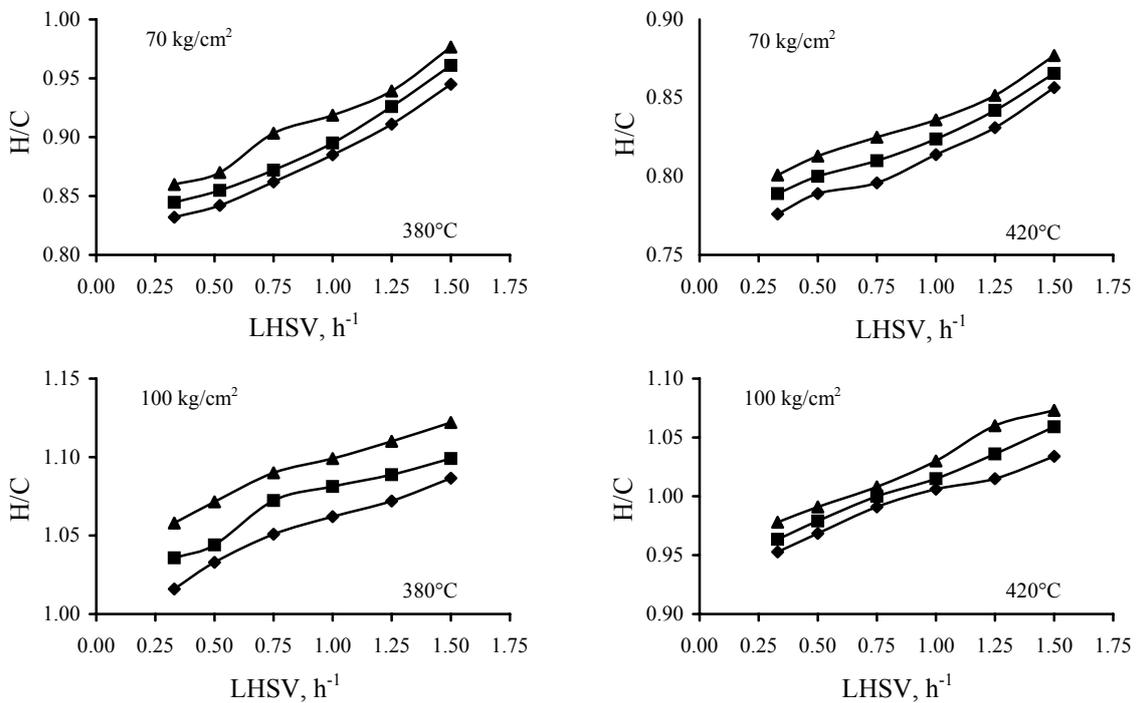


**Figura 4.28.** Contenido de vanadio en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C

En la **Figura 4.29** se observa el comportamiento del níquel en las distintas fracciones. El comportamiento de dicho metal es similar al que presenta el vanadio. La fracción A contiene una mayor cantidad de Ni que las fracciones B y C. El contenido de Ni es más alto en los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados a condiciones de mayor severidad, es decir, que su contenido se incrementó cuando la presión y la temperatura aumentaron y el espacio-velocidad disminuyó.



**Figura 4.29.** Contenido de níquel en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C



**Figura 4.30.** Relación atómica H/C en las fracciones de asfaltenos obtenidos a distintas condiciones de reacción. (◆) Fracción A; (■) Fracción B; (▲) Fracción C

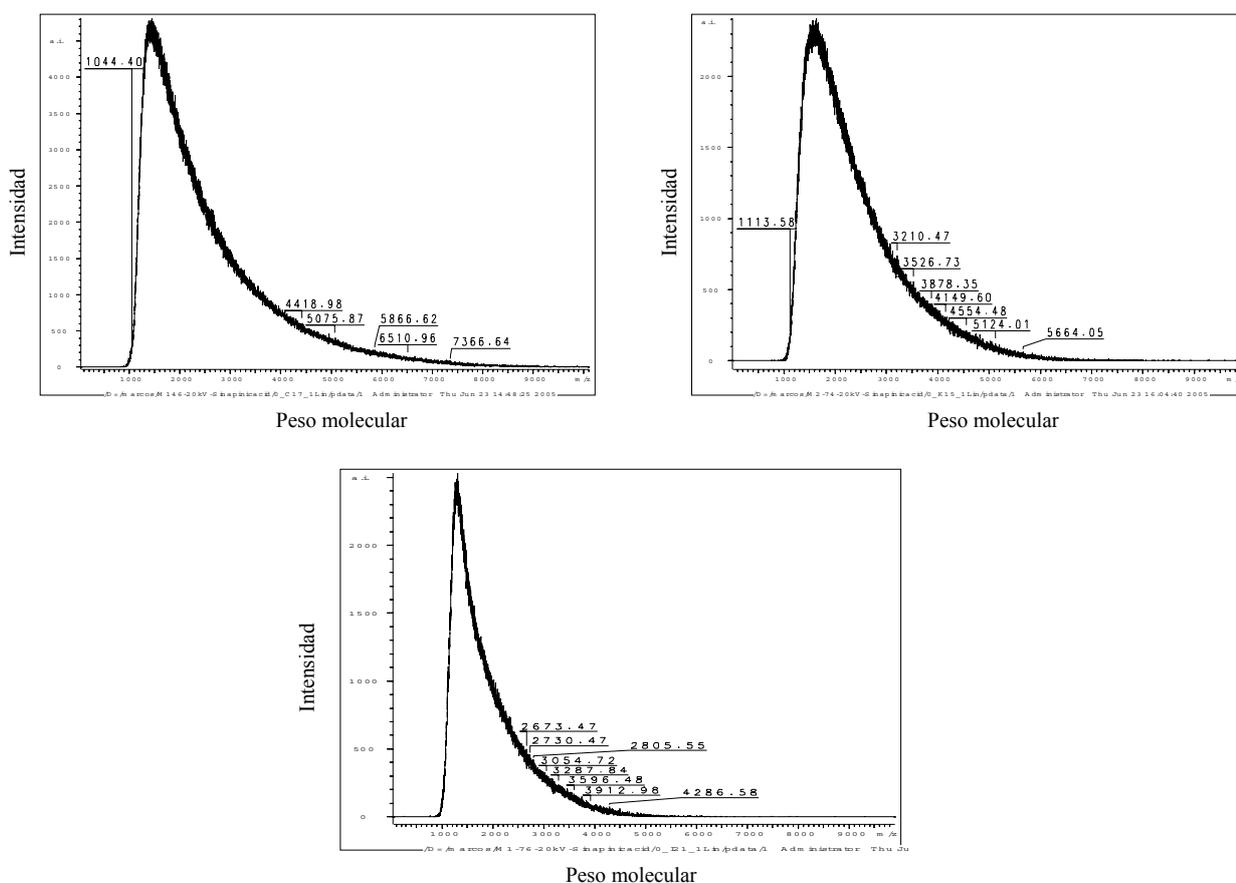
Debido a que la primera fracción es la más pesada y polar, se espera que sea la más aromática igualmente. El número de carbonos de tipo aromático es mayor en la fracción A y disminuye conforme la fracción se vuelve más ligera (Tojima y col., 1998). La relación atómica H/C disminuyó en la primera A conforme la temperatura de la reacción se incrementó. La relación H/C disminuye al aumentar la presión y al reducir el espacio-velocidad. Las fracciones B y C son menos aromáticas por lo que las relaciones atómicas H/C aumentan indicando un mayor contenido de carbonos alifáticos. En la **Figura 4.30** se observa el comportamiento de la relación H/C en las fracciones de asfaltenos. Los asfaltenos de la fracción C tienden a ser los menos aromáticos que los de las fracciones A y B.

Al comparar las tres fracciones entre sí, a una misma presión, temperatura y espacio-velocidad, se observó que las concentraciones de níquel y de vanadio son mayores en la fracción A. Conforme aumenta la temperatura de la reacción, la concentración de dichos metales en cada fracción tiende a incrementarse como resultado de la desintegración de las moléculas y la ruptura que sufren las cadenas alquílicas mientras que los metales permanecen intactos concentrándose en el interior de la molécula. La relación atómica H/C es menor en la fracción A comparada con las demás fracciones. La fracción C presenta las relaciones atómicas H/C más altas debido a que los asfaltenos son menos aromáticos que los de las fracciones A y B.

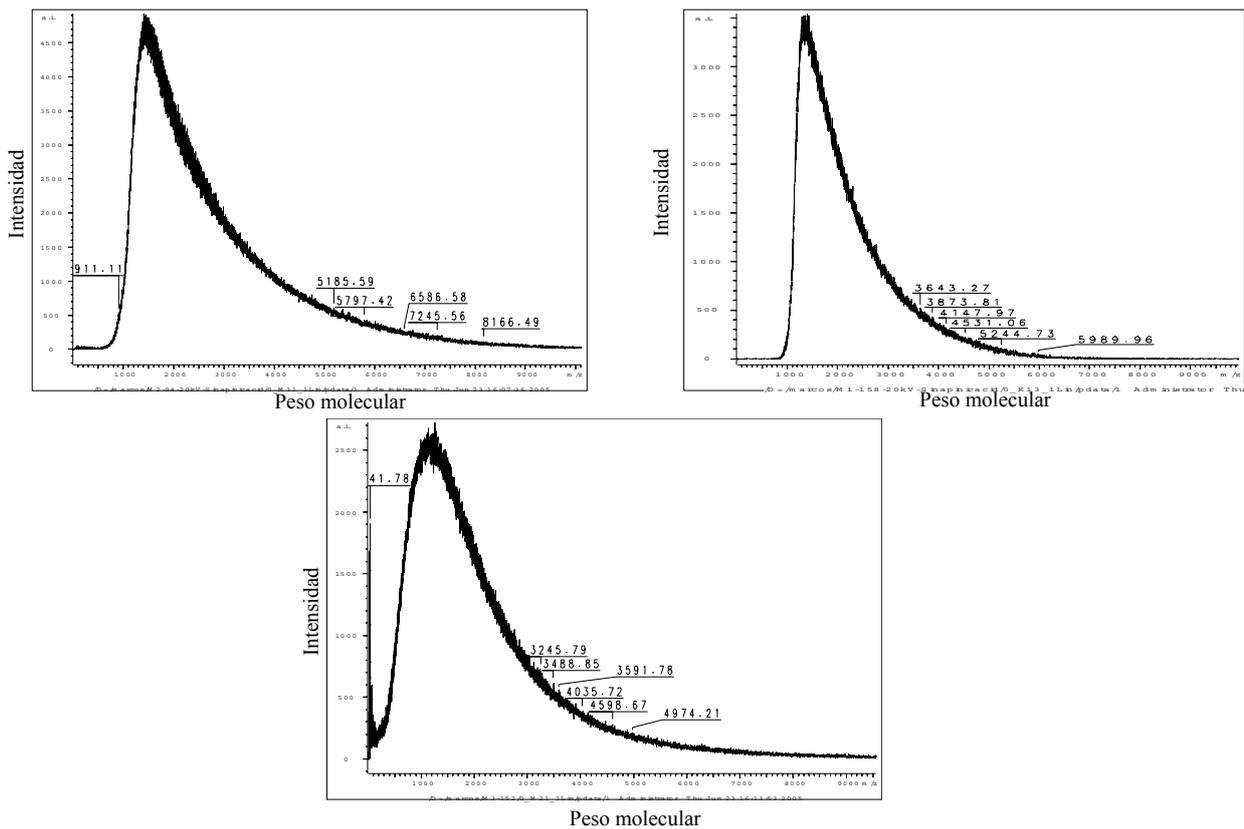
Se puede concluir con base en los resultados anteriores que el fraccionamiento favorece la separación de moléculas con propiedades similares. La fracción A, obtenida con una mezcla de 33% *n*-heptano y 67% tolueno, produjo la separación de asfaltenos con un contenido mayor de metales (Ni y V) que poseen una relación atómica H/C alta para los asfaltenos fraccionados que provienen de los productos hidrotratados a menores condiciones de severidad en la reacción, ya que con temperaturas y presiones mayores la relación H/C tiende a disminuir indicando la presencia de asfaltenos más aromáticos. La fracción B obtenida con una mezcla de 67% *n*-heptano y 33% tolueno, favoreció que se obtuvieran asfaltenos menos aromáticos comparados con la fracción A. La relación H/C aumenta si se comparan entre sí cada una de las fracciones a las mismas condiciones. El efecto de la presión y la temperatura ocasiona que los asfaltenos sean más aromáticos y este efecto es más notorio en la fracción A que en las fracciones B y C.

#### 4.4.2 Distribución de pesos moleculares mediante la técnica MALDI

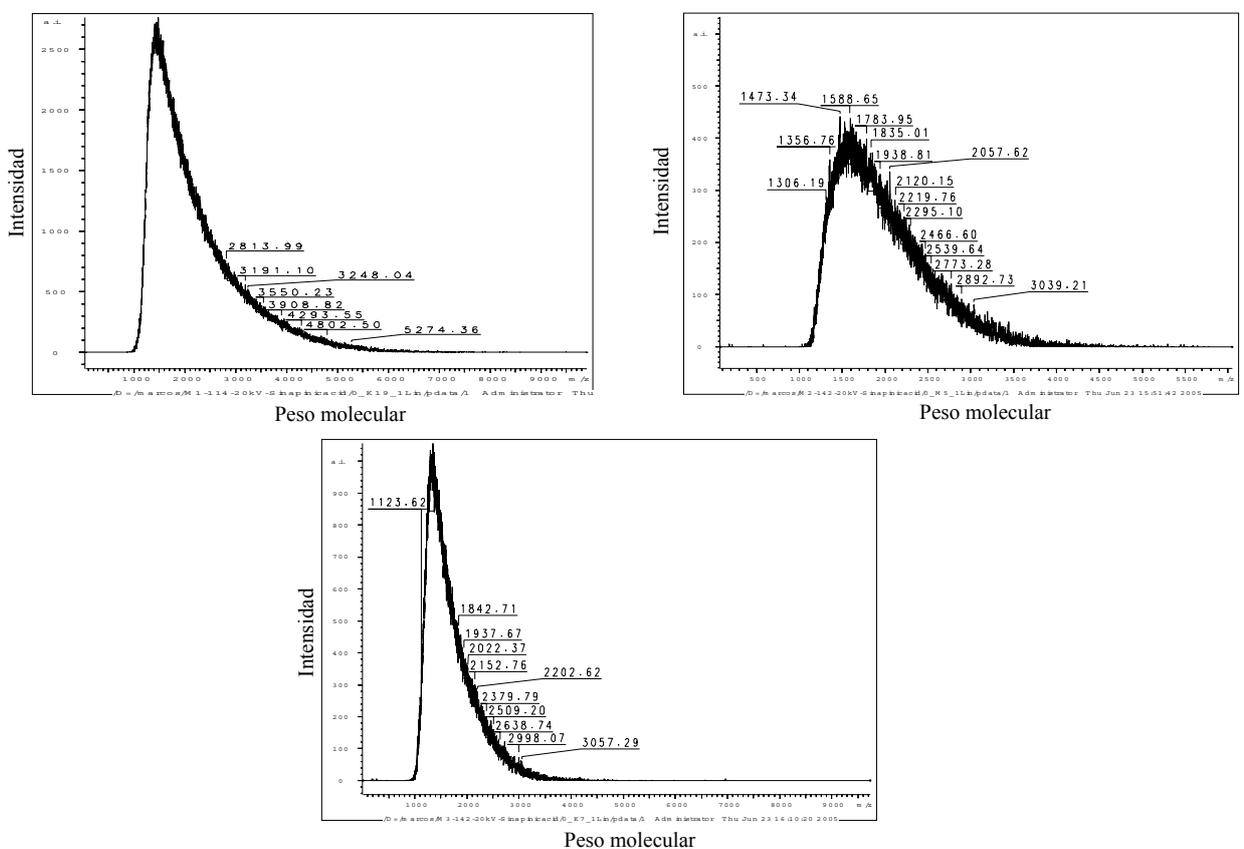
A continuación se presentan los espectros de las tres fracciones de muestras seleccionadas que se obtuvieron mediante la técnica MALDI. Esta técnica se usó para identificar los intervalos de pesos moleculares bajos que se presentan en las fracciones de asfaltenos más ligeras. Las muestras analizadas corresponden a las seleccionadas en la sección 4.2.2. En las **Figuras 4.31a-g** se presentan los espectros de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a distintas condiciones de reacción.



**Figura 4.31a.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=70 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$



**Figura 4.31b.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=85 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$



**Figura 4.31c.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.5 \text{ h}^{-1}$

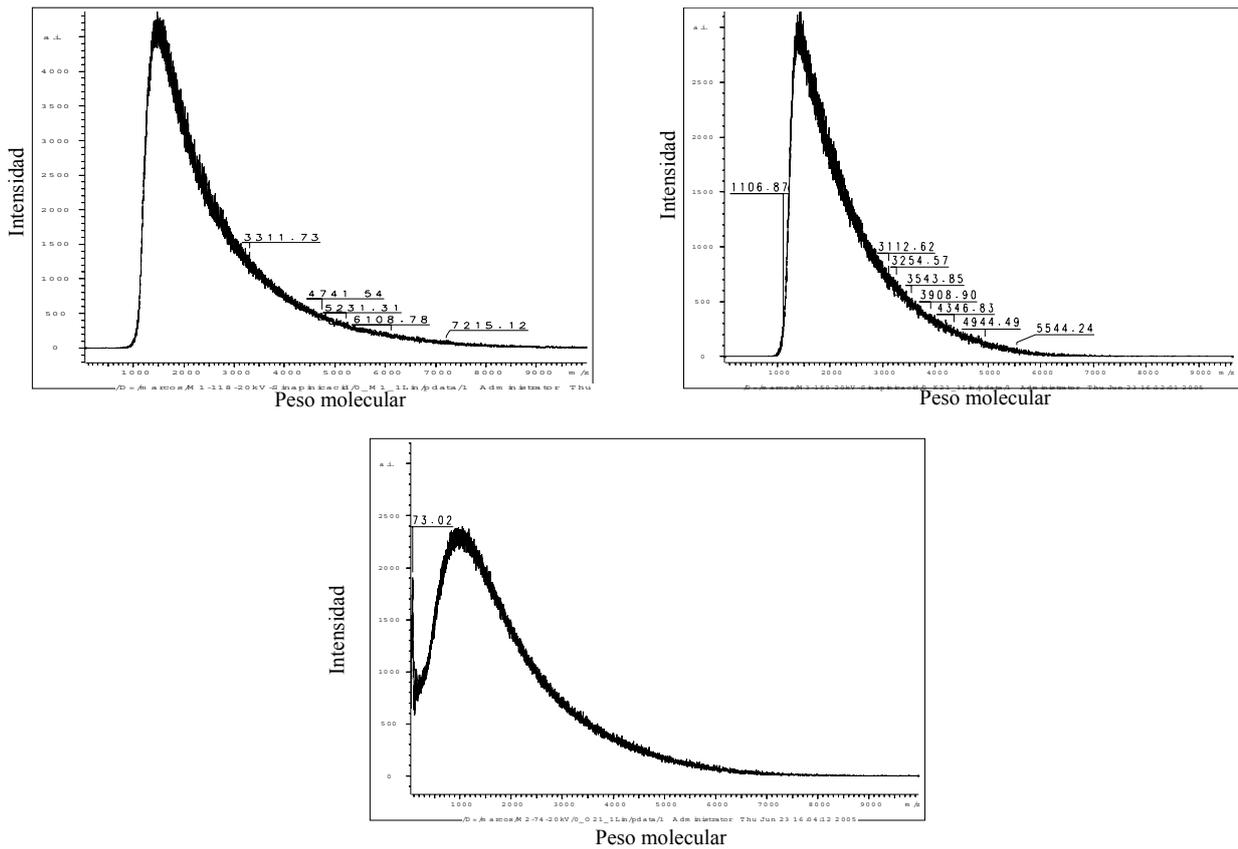


Figura 4.31d. Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$

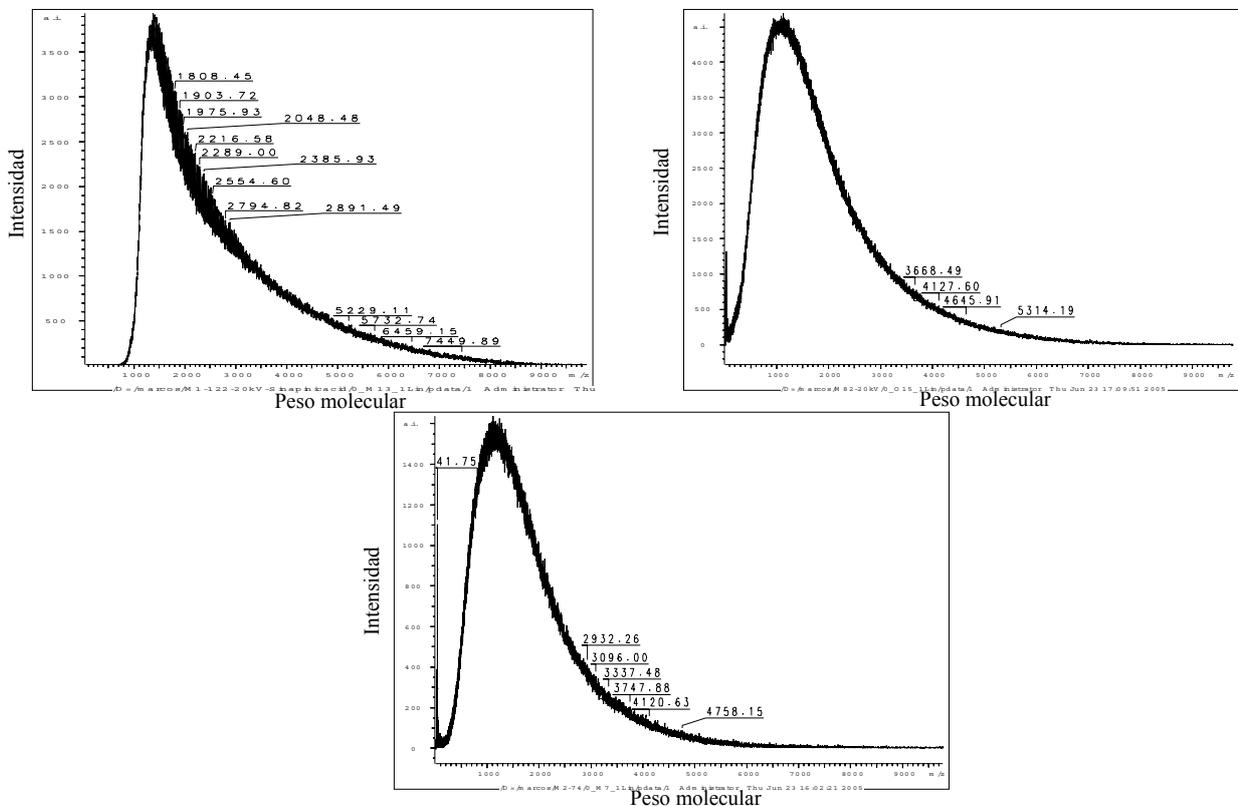
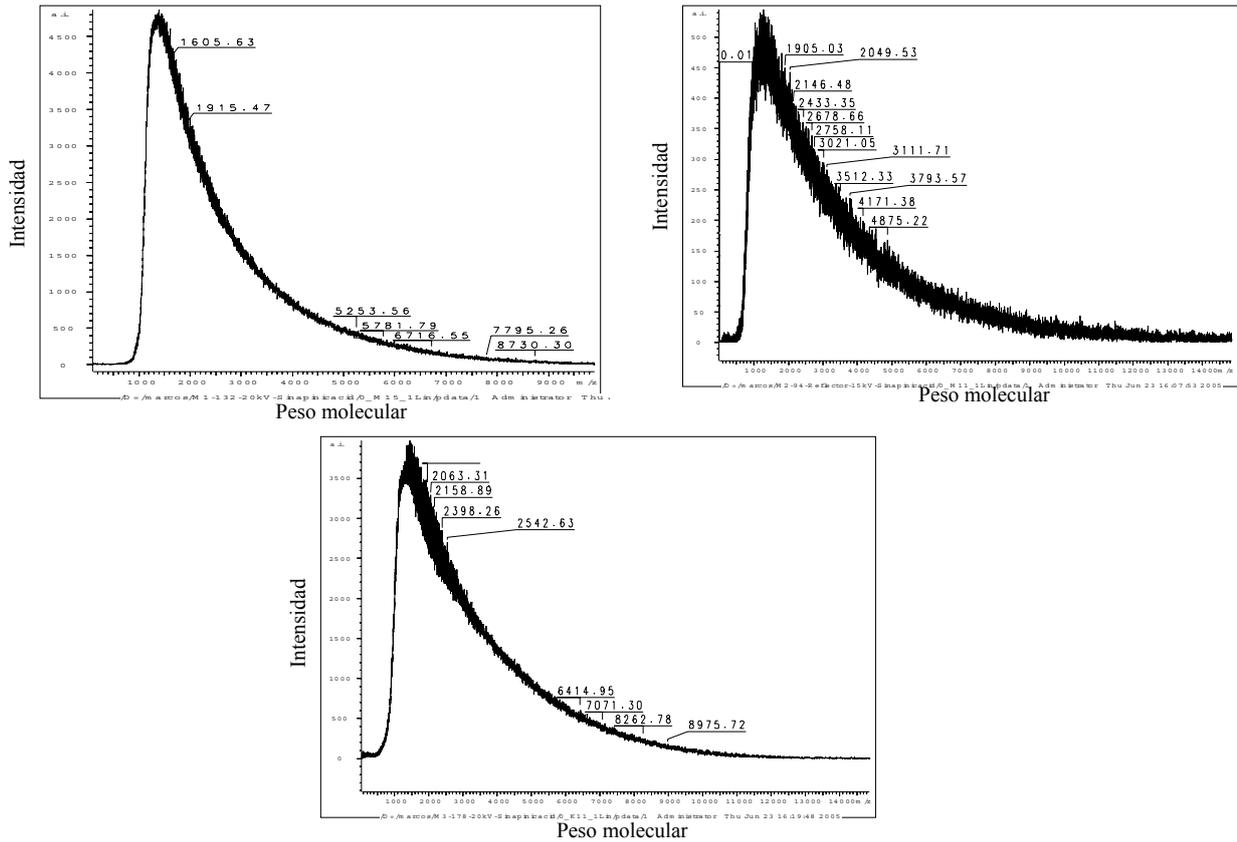
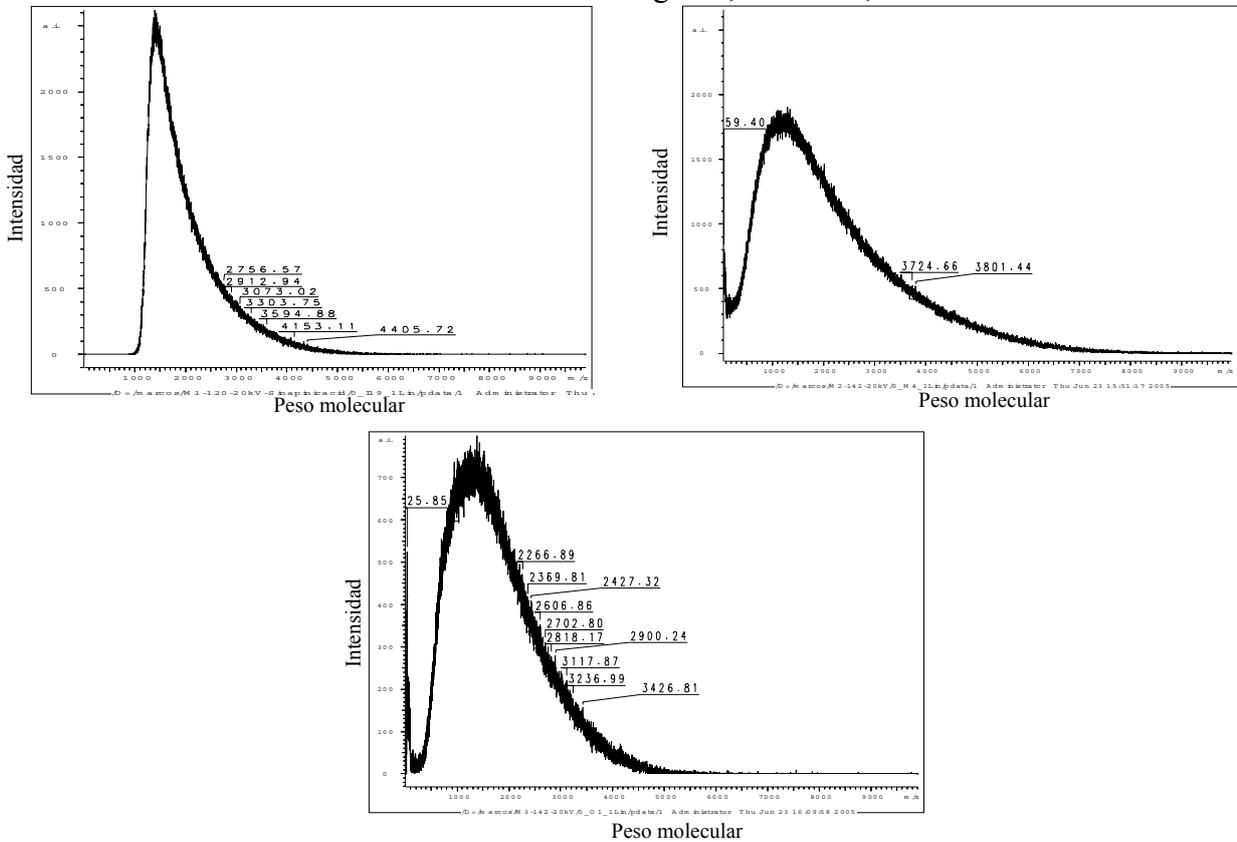


Figura 4.31e. Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=0.33 \text{ h}^{-1}$



**Figura 4.31f.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$



**Figura 4.31g.** Distribución de pesos moleculares de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=420^\circ\text{C}$ ,  $\text{LHSV}=1.0 \text{ h}^{-1}$

a) *Efecto de la presión en los asfaltenos fraccionados*

En las **Figuras 4.31a, b, d** se observa la distribución de pesos moleculares en las tres fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a una temperatura de 400°C, espacio-velocidad de 1.0 h<sup>-1</sup> y aumentando la presión a 70, 85 y 100 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

La distribución de pesos moleculares presentada en la **Figura 4.31a** muestra que las fracciones A y B son similares entre sí, no aparecen moléculas menores a 1000 unidades de peso y la distribución se extiende hasta  $\sim m/z$  8000 en la fracción A y  $\sim m/z$  7000 en la fracción B. El peso molecular más abundante es de 2000 unidades. La fracción C es la más ligera ya que su distribución de pesos moleculares se extiende hasta  $\sim m/z$  6000. El peso molecular más abundante es de 1500 unidades aproximadamente.

La **Figura 4.31b** muestra un cambio más significativo en los espectros de cada fracción. La fracción A presenta una distribución de pesos hasta  $\sim m/z$  8000 al igual que en el caso anterior. La distribución de pesos de la fracción B es  $\sim m/z$  7000. Ambas fracciones presentan espectros similares entre sí, con una abundancia mayor de moléculas cuyo peso molecular más abundante es de 2000 unidades. En la fracción C se presentan moléculas con pesos menores a 1000 unidades y un peso máximo de  $\sim m/z$  6000. El peso más abundante observado fue de 1000 unidades.

En la **Figura 4.31d** se observa que la fracción A tiene una distribución de pesos hasta  $\sim m/z$  7000, la fracción B de  $\sim m/z$  6000 y la fracción c de  $\sim m/z$  5000. La fracción C contiene moléculas con pesos menores a 1000 unidades.

El efecto del fraccionamiento sobre los asfaltenos analizados permitió separar las moléculas con base en sus propiedades de solubilidad, la fracción A es la más pesada y la fracción C es la más ligera. El efecto de la presión no cambia notablemente las distribuciones de pesos moleculares obtenidas. Dicho comportamiento es parecido al observado en los asfaltenos que no se fraccionaron y que se analizaron en la sección 4.3.

**b) Efecto de la temperatura en los asfaltenos fraccionados**

En las **Figuras 4.31d, f, g** se muestran los espectros de las fracciones de asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados a  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $LHSV=1.0 \text{ h}^{-1}$  y temperaturas de 380, 400 y 420°C.

En la **Figura 4.31f** se aprecia que con una temperatura de 380°C los espectros presentan un comportamiento similar en las tres fracciones extendiéndose hasta  $\sim m/z$  7000. Las moléculas más abundantes tienen un peso de 2000 unidades. A dicha temperatura la desintegración que sufren los asfaltenos es mínima debido a que la distribución de pesos moleculares no cambia notoriamente en cada fracción. En la fracción C no aparecen fragmentos de moléculas con peso molecular menor de 1000 unidades.

En la **Figura 4.31d** se observan los espectros de las fracciones de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a 400°C. La discusión de dichos espectros se presentó anteriormente. Se puede destacar la disminución de las fracciones de peso molecular con el aumento de la temperatura indicando que ocurrió una mayor desintegración de moléculas favoreciendo que en la fracción C se encuentran pesos moleculares más bajos.

En la **Figura 4.31g** se presentan los espectros de los asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados a 420°C. Las distribuciones del peso molecular abarcan hasta  $\sim m/z$  6000 en las fracciones A y B mientras que la fracción C es de  $\sim m/z$  4500. El efecto de la temperatura es más notorio que el de la presión, ya que hay una menor distribución de peso molecular en la fracción C que es la más ligera. El peso molecular más abundante es de 1500 unidades en las tres fracciones. Debido a la desintegración, los asfaltenos de la fracción C tienen menor peso molecular.

**c) Efecto del espacio-velocidad en los asfaltenos fraccionados**

En las **Figura 4.31c, d, e** se presentan los espectros de los asfaltenos provenientes de crudos cuyas condiciones de reacción fueron  $P=100 \text{ kg/cm}^2$ ,  $T=400^\circ\text{C}$  y espacio-velocidad de 1.5, 1.0 y  $0.33 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente.

En la **Figura 4.31c** se observa la variación de la distribución de pesos moleculares con un espacio-velocidad de  $1.5 \text{ h}^{-1}$ . Se aprecia que la fracción más ligera no presenta moléculas debajo de 1000 unidades de peso. El peso molecular más abundante es de 2000 unidades en la fracción A y de 1500 en las fracciones B y C. Con el espacio-velocidad más alto, las condiciones de reacción son menos severas y como consecuencia la desintegración no es tan notoria ya que no se obtuvieron pesos moleculares bajos en las fracciones más ligeras.

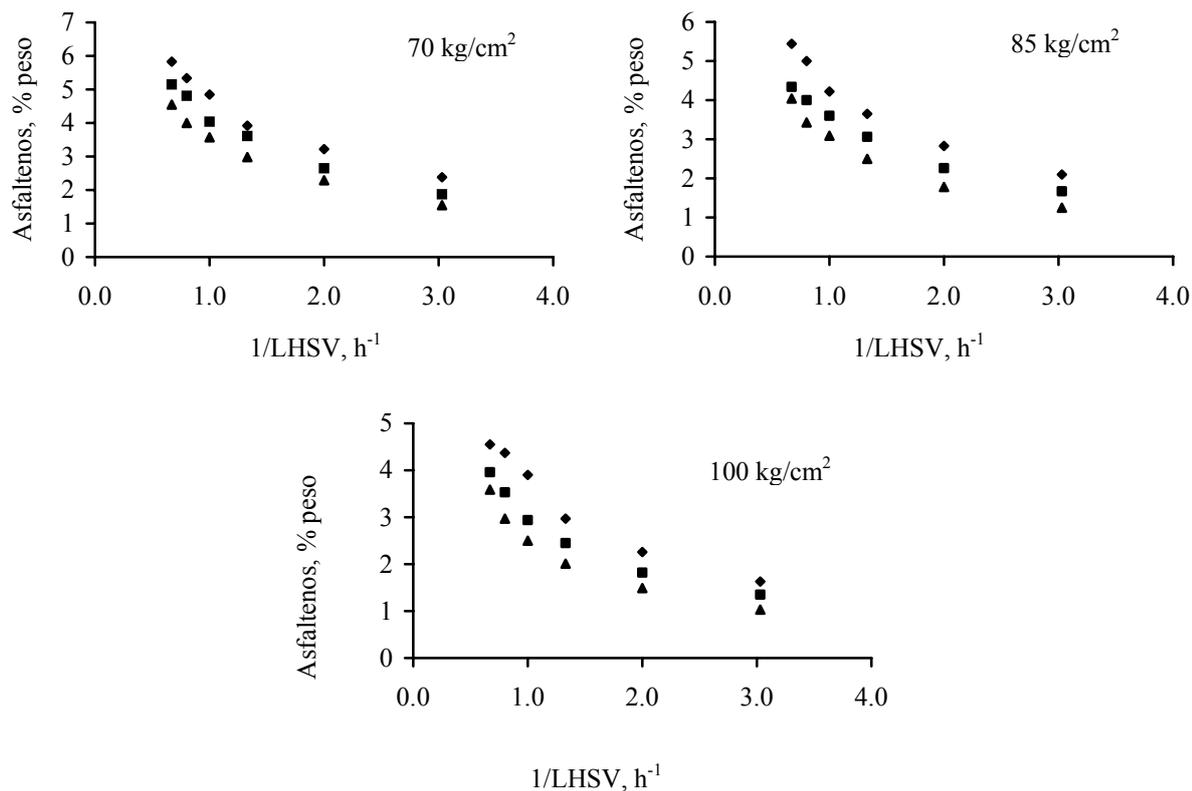
En la **Figura 4.31d** se observa un cambio en la distribución de pesos moleculares. Las fracciones A y B son más pesadas y la fracción C, que es la más ligera, contiene moléculas con un peso menor de 1000 unidades.

El efecto mayor del espacio-velocidad se observa en la **Figura 4.31e**. El espacio-velocidad fue de  $0.33 \text{ h}^{-1}$ . La fracción A es la más pesada y presenta una distribución de  $\sim m/z$  7000, la fracción B de  $\sim m/z$  6000 y la fracción C de  $\sim m/z$  5000. En las fracciones B y C existen moléculas con pesos menores de 1000 unidades. Debido a que el espacio-velocidad es bajo, las condiciones de reacción favorecieron que los asfaltenos se desintegren más fácilmente originando una mayor formación de moléculas pequeñas a partir de las más grandes.

## **4.5 Modelación cinética de la hidrodésintegración de asfaltenos**

### **4.5.1 Experimentos de hidrotratamiento catalítico**

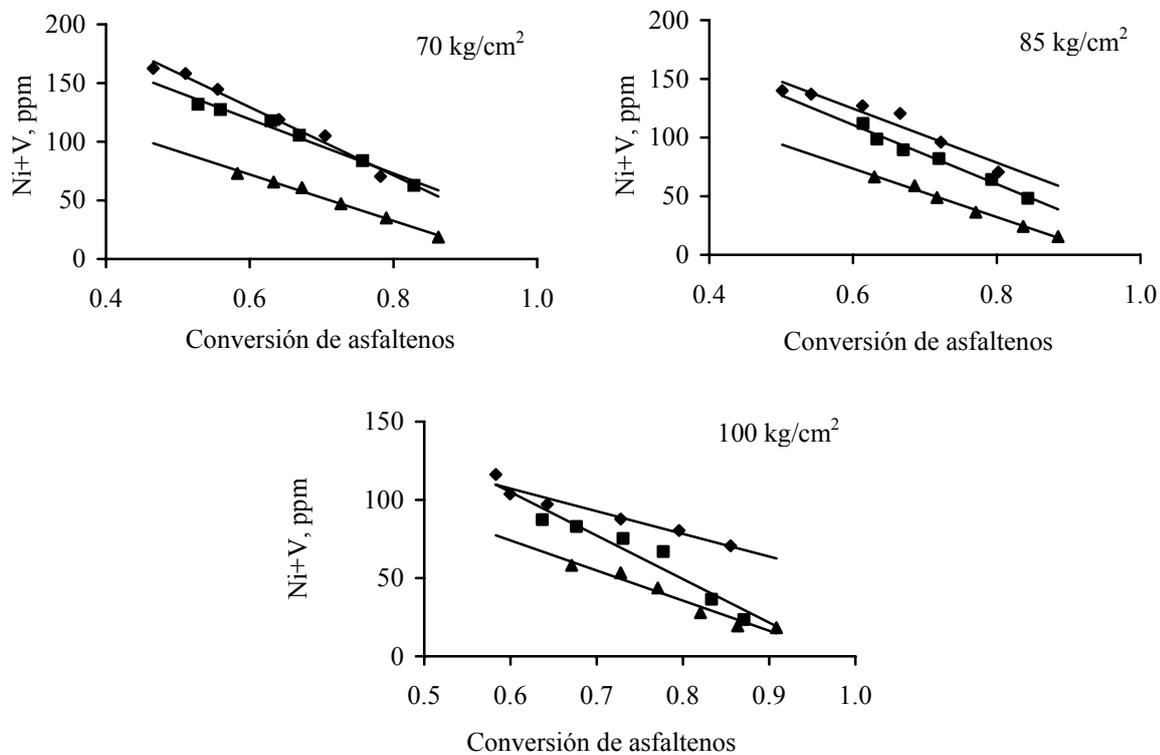
Una vez que se han definido las condiciones de reacción para que los gradientes de difusión interna y externa sean insignificantes, y se ha verificado que el patrón de flujo en el reactor es de tipo trickle, similar a la operación industrial, se efectuó una serie de reacciones a distintas condiciones de severidad, para determinar el efecto de éstas sobre la concentración de asfaltenos en los productos hidrotratados expresada como porcentaje en peso. Los resultados se muestran en la **Figura 4.32**.



**Figura 4.32.** Contenido de asfaltenos como función del espacio-velocidad, presión y temperatura. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

Como se esperaba, las condiciones de reacción más severas proporcionaron las concentraciones más bajas de asfaltenos a la salida del reactor, es decir, a mayor temperatura y presión y menor espacio-velocidad, se obtuvo la menor concentración de asfaltenos. El efecto más significativo se observó a 420°C y 100 kg/cm<sup>2</sup> debido a que en estas condiciones el contenido de asfaltenos fue el más bajo. Es importante señalar que el cambio en las concentraciones no es proporcional al incremento en la temperatura, ya que si la temperatura se incrementa de 380 a 400°C, la conversión de asfaltenos se incrementa rápidamente lo cual indica que la hidrodésintegración de asfaltenos es más alta a temperaturas elevadas. A temperaturas altas la hidrodésintegración de asfaltenos es más prominente. Se aprecia también que no sólo la temperatura influye en los cambios estructurales que presentan los asfaltenos, también lo hacen la presión y el espacio-velocidad aunque de forma distinta. Cabe mencionar que los crudos pesados poseen contenidos elevados de metales y una vez hidrotratados la concentración de éstos se reduce significativamente. Los metales eliminados del crudo se depositan sobre el catalizador. La remoción de níquel y vanadio depende directamente de la forma en que reaccionan los asfaltenos. En la **Figura 4.33** se observa que el contenido de metales (Ni+V) en el crudo hidrotratado se correlaciona bastante bien en forma lineal con la

conversión de asfaltenos. Lo anterior implica que la eliminación de metales es paralela a la desintegración de asfaltenos, lo cual sugiere que los metales presentes en forma de porfirinas en el petróleo tienden a concentrarse y precipitar como parte del material asfáltico (Speight, 1999a).



**Figura 4.33.** Contenido de metales en los productos hidrotratados en función de la conversión de asfaltenos. (♦) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

#### 4.5.2 Modelos cinéticos y ecuaciones básicas

##### a) Descripción de los modelos

Para desarrollar el modelo cinético se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- Las velocidades del gas y del líquido son constantes sobre el lecho catalítico
- Los gradientes de concentración radial y axial son despreciables
- El reactor opera en estado estacionario
- La presión del reactor se mantiene constante y opera isotérmicamente
- Las reacciones químicas sólo se llevan a cabo al estar en contacto las tres fases: *crudo Maya, hidrógeno y catalizador*

A continuación se describe cada uno de los modelos cinéticos empleados:

## Modelo 1

La cinética de la reacción se puede describir mediante un modelo de ley de potencias de la forma:



a partir de la cual se puede expresar una ecuación cinética basada en el modelo de ley de potencias:

$$-\frac{dC_{Asf}}{d(1/LHSV)} = k C_{Asf}^{\alpha} C_{Hidrógeno}^{\beta} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

donde  $C_{Asf}$  es la concentración de asfaltenos en el crudo y  $C_{Hidrógeno}$  es la concentración de hidrógeno el cual está en equilibrio gas-líquido, el  $LHSV$  es el espacio-velocidad,  $k$  es la constante de velocidad de reacción intrínseca,  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción para los asfaltenos e hidrógeno, respectivamente. Dado que el reactor opera en régimen integral y con exceso de hidrógeno, la **Ecuación 4.6** se integra de la siguiente forma:

$$\frac{C_{Asf}^{1-\alpha} - C_{Asf_0}^{1-\alpha}}{\alpha - 1} = \frac{k C_{Hidrógeno}^{\beta}}{LHSV} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde  $C_{Asf_0}$  corresponde a la concentración inicial de asfaltenos,  $C_{Hidrógeno}$  se calcula aplicando la Ley de Henry que describe el equilibrio gas-líquido. La constante de Henry se puede obtener a partir del coeficiente de solubilidad del hidrógeno de acuerdo con:

$$H = \frac{v_N}{\lambda \rho_L} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

donde  $v_N$  es el volumen molar del gas a condiciones estándar y  $\rho_L$  es la densidad del líquido a las condiciones de operación. La correlación que se usó para calcular la solubilidad del hidrógeno ( $\lambda$ ) en mezclas de hidrocarburos fue (**Korsten y Hoffman, 1996**):

$$\lambda = -0.559729 - 0.42947 \times 10^{-3} T + \frac{3.07539 \times 10^{-3} T}{\rho_{20^\circ C}} + 1.94593 \times 10^{-6} T^2 + \frac{0.835783}{\rho_{20^\circ C}^2} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

donde  $T$  es la temperatura en grados centígrados,  $\rho_{20^\circ C}$  es la densidad a 20°C dada en g/cm<sup>3</sup> y la solubilidad del hidrógeno está en (NL<sub>H2</sub>)/(kg<sub>crudo</sub> MPa), el término  $\rho_L$  que aparece en la **Ecuación 4.8** se calcula de la siguiente forma:

$$\rho_L = \rho_O + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (\text{Ec. 4.10})$$

$$\Delta\rho_P = \left[ 0.167 + 16.181 \times 10^{-0.0425\rho_O} \right] \left[ \frac{P}{1000} \right] - 0.01 \left[ 0.299 + 263 \times 10^{-0.0603\rho_O} \right] \left[ \frac{P}{1000} \right]^2 \quad (\text{Ec. 4.11})$$

$$\Delta\rho_T = \left[ 0.0133 + 152.4(\rho_O + \Delta\rho_P)^{-2.45} \right] [T - 520] - \left[ 8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(\rho_O + \Delta\rho_P)} \right] [T - 520]^2 \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde  $\rho_O$  es la densidad en condiciones estándar (15.6°C y 101.3 kPa) en lb/ft<sup>3</sup>,  $P$  es la presión en psia y  $T$  es la temperatura en grados Rankine. La concentración de hidrógeno,  $C_{\text{Hidrógeno}}$ , se determina como se muestra a continuación:

$$C_{\text{Hidrógeno}} = \frac{P}{H} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

## Modelo 2

Cuando se someten a hidrotreamiento las cargas pesadas cuyo orden de reacción es mayor a uno, el modelo cinético se puede representar en forma alternativa considerando que ocurren dos reacciones paralelas de primer orden cada una (**Kwak y col., 1992**). El esquema de reacción se muestra en la **Ecuación 4.14**:



$$(-r_{\text{Asf}}) = \gamma k_1 C_{\text{Asf}} C_{\text{Hidrógeno}}^\beta + (1 - \gamma) k_2 C_{\text{Asf}} C_{\text{Hidrógeno}}^\beta \quad (\text{Ec. 4.15})$$

donde  $A_1$  representa la porción que es factible de reaccionar más rápido mientras que  $A_2$  es la porción refractaria que reacciona más lentamente. El factor  $\gamma$  es la fracción de la molécula de interés que es más reactiva y  $(1 - \gamma)$  es la fracción que reacciona más difícilmente. En este modelo los órdenes de reacción para los asfaltenos que reaccionan más fácilmente y los que reaccionan más difícilmente son ambos iguales a uno. La **Ecuación 4.15** se puede reordenar de la siguiente forma:

$$(-r_{\text{Asf}}) = [\gamma k_1 + (1 - \gamma) k_2] C_{\text{Asf}} C_{\text{Hidrógeno}}^\beta \quad (\text{Ec. 4.16})$$

$$(-r_{\text{Asf}}) = k_o C_{\text{Asf}} C_{\text{Hidrógeno}}^\beta \quad (\text{Ec. 4.17})$$

Como se puede observar, la **Ecuación 4.17** es un modelo simple de ley de potencias similar al presentado en el Modelo 1, cuando los órdenes de reacción de los asfaltenos son igual a uno.

### Modelo 3

Debido a que pueden existir dos tipos de asfaltenos, un grupo de los cuales reacciona más fácil que el otro grupo, es probable que existan diferencias en sus reactividades.

La principal diferencia entre los Modelos 1 y 2 es que con el último modelo se pueden diferenciar la fracción más refractaria y la menos refractaria y con el primero no es posible. Por esta razón, en el Modelo 3 se consideraron los órdenes de reacción de ambos tipos de asfaltenos distintos a la unidad:  $\alpha_1$  para los asfaltenos más reactivos y  $\alpha_2$  para los menos reactivos. El modelo basado en estas consideraciones es:

$$(-r_{Asf}) = \gamma k_1 C_{Asf}^{\alpha_1} C_{Hidrógeno}^{\beta} + (1-\gamma)k_2 C_{Asf}^{\alpha_2} C_{Hidrógeno}^{\beta} \quad (Ec. 4.18)$$

#### b) Funciones objetivo

Las funciones objetivo que se emplearon para determinar los parámetros cinéticos de cada modelo son:

### Modelo 1

La **Ecuación 4.7** se puede expresar de la siguiente forma:

$$C_{Asf} = \left[ \frac{k (\alpha - 1) C_{Hidrógeno}^{\beta}}{LHSV} + C_{Asf_0}^{1-\alpha} \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (Ec. 4.19)$$

El mejor conjunto de parámetros cinéticos se determinó al minimizar la suma del cuadrado de los errores entre las concentraciones de asfaltenos experimental y calculada usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt de la librería DRNLIN IMSL 3.0 de Visual Fortran 5. La función objetivo se muestra en la **Ecuación 4.20**.

$$SCE = \left| C_{Asf}^{exp} - C_{Asf}^{calc} \right|^2 = \left\{ C_{Asf}^{exp} - \left[ \frac{Ae^{-\frac{E_A}{RT}} (\alpha - 1) C_{H_2}^\beta}{LHSV} + C_{Asf_0}^{1-\alpha} \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \right\}^2 \quad (Ec. 4.20)$$

### Modelo 2

La integración de la **Ecuación 4.15** se muestra a continuación:

$$C_{Asf} = C_{Asf_0} \left\{ \gamma \exp \left[ -\frac{k_1 C_{Hydrogen}^\beta}{LHSV} \right] + (1 - \gamma) \exp \left[ -\frac{k_2 C_{Hydrogen}^\beta}{LHSV} \right] \right\} \quad (Ec. 4.21)$$

donde:

$$k_1 = A_1 \exp \left[ -\frac{E_{A1}}{RT} \right] \quad (Ec. 4.22)$$

$$k_2 = A_2 \exp \left[ -\frac{E_{A2}}{RT} \right] \quad (Ec. 4.23)$$

La función objetivo en este caso fue:

$$SCE = \left| C_{Asf}^{exp} - C_{Asf}^{calc} \right|^2 = \left\{ C_{Asf}^{exp} - C_{Asf_0} \left\{ \gamma \exp \left[ -\frac{k_1 C_{H_2}^\beta}{LHSV} \right] + (1 - \gamma) \exp \left[ -\frac{k_2 C_{H_2}^\beta}{LHSV} \right] \right\} \right\}^2 \quad (Ec. 4.24)$$

### Modelo 3

La **Ecuación 4.18** se resolvió numéricamente aplicando la metodología siguiente:

- Con los órdenes de reacción de los asfaltenos ( $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ) e hidrógeno ( $\beta$ ), la fracción de los asfaltenos más reactivos ( $\gamma$ ) y las constantes cinéticas ( $k_1$  y  $k_2$ ) determinadas con el Modelo 2, se determinó  $(-r_{Asf})$  para cada concentración experimental de asfaltenos e hidrógeno a partir de la **Ecuación 4.15**. Estos valores se consideraron como velocidades de reacción experimentales y se denominaron como  $(-r_{Asf})^{exp}$ .
- $(-r_{Asf})^{calc}$  se evaluó con la **Ecuación 4.18** la cual es función de los términos  $\gamma$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$ ,  $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ , y de las concentraciones experimentales de asfaltenos e hidrógeno.

La función objetivo del Modelo 3 fue:

$$SCE = \left| (-r_{Asf}^{exp}) - (-r_{Asf}^{calc}) \right|^2 = \left| (-r_{Asf}^{exp}) - \left( \gamma k_1 C_{Asf}^{\alpha_1} C_{Hidrógeno}^\beta + (1 - \gamma) k_2 C_{Asf}^{\alpha_2} C_{Hidrógeno}^\beta \right) \right|^2 \quad (Ec. 4.25)$$

Los valores iniciales de los parámetros fueron iguales a los que se obtuvieron con el Modelo 2 ( $\gamma=0.4$ ,  $\alpha_1=1.0$ ,  $\alpha_2=1.0$ ,  $\beta=1.23$ ,  $E_{A1}=10433$ ,  $E_{A2}=9219$ ,  $A_1=8.95 \times 10^6$ ,  $A_2=2.86 \times 10^7$ ).

c) Estimación de parámetros

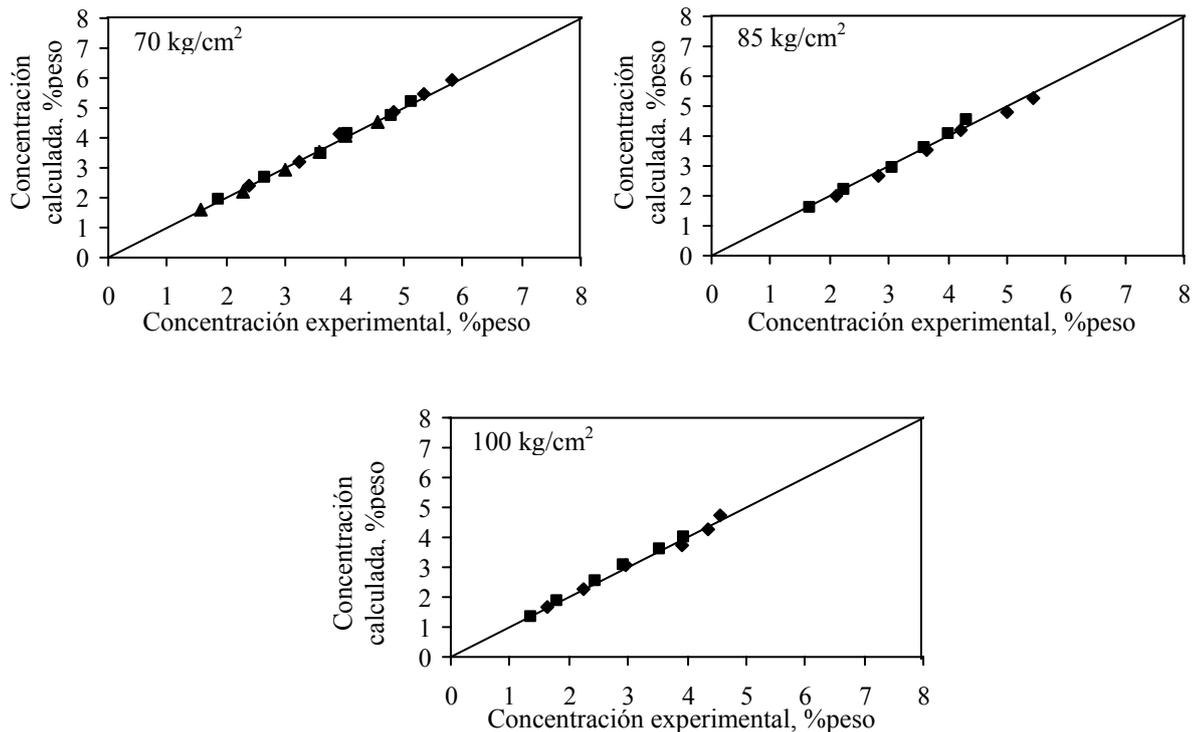
### Modelo 1

Se utilizaron los datos experimentales de las concentraciones de asfaltenos e hidrógeno para estimar los parámetros cinéticos usando las funciones objetivo anteriores y la ecuación de Arrhenius. Para el Modelo 1 representado por la **Ecuación 4.6** el orden de reacción obtenido para los asfaltenos fue de 2.1 y de 1.28 para el hidrógeno, con una energía de activación de 10.35 kcal/mol. La **Ecuación 4.26** muestra el modelo cinético obtenido:

$$(-r_{Asf}) = 5.65 \times 10^5 e^{\left[ \frac{10350}{RT} \right]} C_{Asf}^{2.1} C_{Hidrógeno}^{1.28} \quad (Ec. 4.26)$$

El orden de reacción del hidrógeno resultó más o menos la mitad que el de los asfaltenos. Esto es un hecho común cuando se estima el orden de reacción en distintas reacciones de hidrotratamiento, por ejemplo, en la hidrodesulfuración de gasóleos de vacío se han reportado órdenes de reacción de 1 y 0.45 para el gasóleo y para el hidrógeno, respectivamente, lo cual se ha atribuido a la disociación del hidrógeno sobre los sitios activos del catalizador (**Korsten y Hoffman, 1996**). El valor de la energía de activación es bajo y la posible explicación puede ser la complejidad de la estructura de los asfaltenos y las distintas rutas de reacción que pueden seguir durante el hidrotratamiento, ya que los asfaltenos del crudo Maya poseen un peso molecular alto el cual disminuye conforme la severidad de la reacción aumenta, ocasionando que cambien los parámetros estructurales de los asfaltenos.

En la **Figura 4.34** se muestran las concentraciones calculadas contra las experimentales obtenidas al utilizar la **Ecuación 4.19**. Se puede observar que hay un buen ajuste de los datos al utilizar el modelo de ley de potencias. En promedio, la desviación obtenida es de 2.79%. La desviación más alta se obtuvo a las condiciones más severas en la reacción, es decir, que en condiciones de alta presión y temperatura y espacio-velocidad bajo, dicha desviación fue mayor, lo cual podría deberse al cambio en la selectividad durante el hidrotratamiento pasando de ser dominada por la hidrogenación a ser dominada por la hidrodesintegración.



**Figura 4.34.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 1. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

## Modelo 2

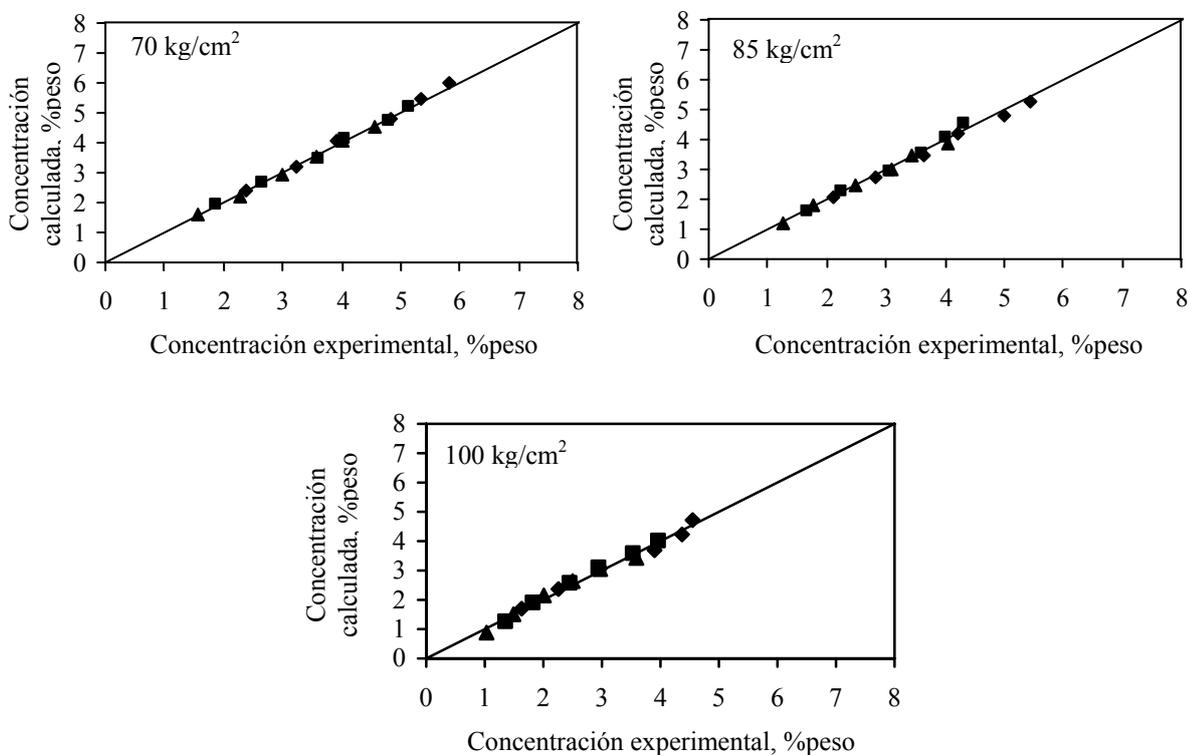
El mejor conjunto de parámetros cinéticos obtenido al minimizar la función objetivo de la **Ecuación 4.24** fue:

$$(-r_{Asf}) = (0.4)8.95 \times 10^6 e^{-\left[\frac{10433}{RT}\right]} C_{Asf} C_{H_2}^{1.23} + (0.6)2.86 \times 10^7 e^{-\left[\frac{9219}{RT}\right]} C_{Asf} C_{H_2}^{1.23} \quad (Ec. 4.27)$$

El modelo anterior considera que la hidrodésintegración de asfaltenos es una reacción en paralelo de orden uno para los asfaltenos. Se puede observar que el orden del hidrógeno es similar al mostrado en la **Ecuación 4.26**. De acuerdo con **Kwak y col. (1992)**, el valor de  $\gamma=0.4$  corresponde a la fracción de moléculas pesadas de asfaltenos que presentan cierta facilidad para reaccionar mientras que el valor de  $(1-\gamma)=0.6$  corresponde a la fracción de asfaltenos más refractaria, es decir, la menos reactiva. Los valores de las energías de activación para cada reacción son también similares a la que se muestra en la **Ecuación 4.26** y que corresponden al modelo sencillo de ley de potencias. En la **Ecuación 4.27** se pone en evidencia la dificultad para reaccionar de las moléculas más pesadas y complejas y justifica el hecho de que debido a la polidispersidad de los asfaltenos no todas las moléculas reaccionan

de la misma forma y los valores de la energía de activación obtenidos muestran las limitaciones que pueden ocurrir durante la reacción a pesar de que previamente se tomaron las medidas necesarias para que el reactor operara en régimen cinético.

En la **Figura 4.35** se muestran las concentraciones de asfaltenos experimentales y las calculadas al usar la **Ecuación 4.21**. Se puede observar una buena correspondencia entre ambas concentraciones. La desviación promedio fue de 2.38%, teniéndose la mayor desviación a las condiciones de mayor severidad, es decir, aquella realizada a 420°C, 100 kg/cm<sup>2</sup> y LHSV de 0.33 h<sup>-1</sup>.



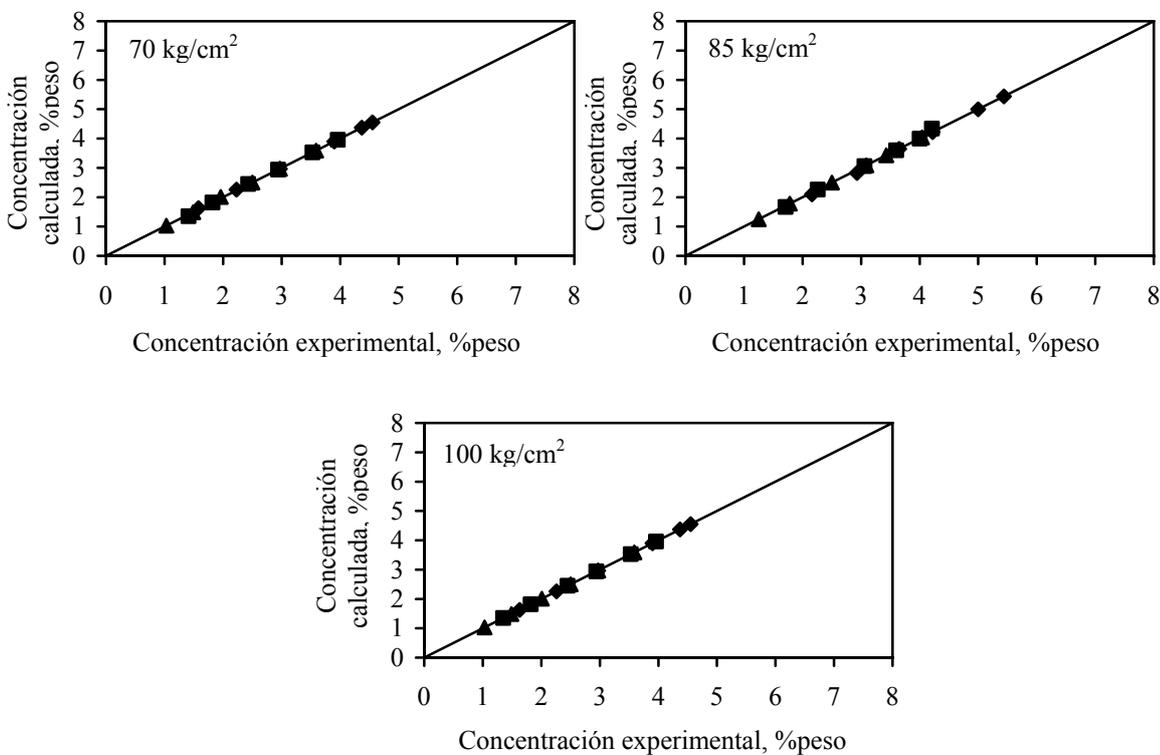
**Figura 4.35.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 2. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

### Modelo 3

La consideración de que existen dos tipos de asfaltenos (más reactivos y menos reactivos) puede ocasionar que el orden de reacción ( $\alpha$ ) sea diferente para cada tipo de asfaltenos. Por esta razón, en el Modelo 3 se asumieron distintos valores de  $\alpha$  para los asfaltenos más reactivos y para los menos reactivos en lugar de mantener constante su orden ( $\alpha \neq 1$ ). El mejor conjunto de parámetros cinéticos se muestra en la **Ecuación 4.28**:

$$(-r_{Asf}) = (0.45)8.95 \times 10^6 e^{-\left[\frac{10433}{RT}\right]} C_{Asf}^{1.1} C_{H_2}^{1.22} + (0.55)2.86 \times 10^7 e^{-\left[\frac{9219}{RT}\right]} C_{Asf}^{0.99} C_{H_2}^{1.22} \quad (Ec. 4.28)$$

La fracción más reactiva reacciona más rápido, por lo que su orden de reacción es mayor que el de la fracción más refractaria. Los resultados de la **Ecuación 4.28** están de acuerdo con estas consideraciones. De este modo, existe un 45% de moléculas de asfaltenos que reaccionan con cierta facilidad con un orden de reacción de 1.1 mientras que el 55% reacciona difícilmente y lo hace con un orden de reacción de 0.99. En la **Figura 4.36** se presentan las concentraciones de asfaltenos calculadas y las experimentales. Se observa una buena correspondencia entre ambas concentraciones con una desviación promedio de 0.51%.



**Figura 4.36.** Comparación entre concentraciones experimentales y calculadas de asfaltenos para el Modelo 3. (◆) 380°C; (■) 400°C; (▲) 420°C

La energía de activación de las moléculas más reactivas es parecida a la que se obtuvo al emplear el modelo sencillo de ley de potencias, mientras que la energía de activación de las moléculas menos reactivas es ligeramente menor. El modelo sencillo de ley de potencias podría estar tomando en cuenta un promedio de las energías de activación de las moléculas más reactivas y menos reactivas, ya que en las últimas se pueden presentar problemas de difusión hacia el interior del poro del catalizador.

La variación en las energías de activación en los asfaltenos más reactivos y en los menos reactivos puede ser una consecuencia de que existe una distribución de fuerzas en los enlaces C-C y C-H distinta en cada caso que hace que la hidrodésintegración catalítica de asfaltenos sea una reacción demandante de energía en la ruptura de enlaces. De acuerdo con **Schucker (1983)**, existen dos tipos de enlaces en los asfaltenos que al romperse generan material más ligero e incluso volátil. El primero es un grupo con energías de enlace moderadas (40-50 kcal/mol) cuyos enlaces se rompen a bajas temperaturas de reacción mientras que el segundo grupo es menos abundante pero posee energías de enlace mayores (50-70 kcal/mol). Se requiere de temperaturas más altas para la ruptura de enlaces de este tipo.

La existencia de dos tipos de moléculas de asfaltenos de diferentes reactividades no se puede distinguir durante la precipitación de asfaltenos, sin embargo es posible asignarles distintas reactividades, tal como se hizo en la aplicación del modelo modificado de ley de potencias propuesto por **Kwak y col. (1992)**, debido a que los metales se distribuyen en proporciones variables en los asfaltenos, que se evidenció con el fraccionamiento con mezclas de disolventes. La primera fracción obtenida posee mayor contenido de vanadio y níquel mientras que la última posee menor contenido de metales. Los asfaltenos que poseen contenidos altos de vanadio tienden a desintegrarse ocasionando la ruptura de micelas durante el hidrotratamiento, por lo que dicha fracción de asfaltenos es más reactiva (**Asaoka y col., 1983**). Así, esta dependencia de reactividades es función del contenido de vanadio principalmente, ya que al desintegrarse la micela es más fácil que las moléculas entren en los poros del catalizador y reaccionen, mientras que las moléculas de asfaltenos con menor contenido de vanadio no sufren la ruptura de las micelas, sino que más bien sufren de una débil remoción de azufre y por ello se conservan como moléculas más grandes, las cuales son más difíciles de reaccionar debido a su tamaño.

Tomando en cuenta lo anterior, en los Modelos cinéticos 2 y 3 que se utilizaron en este trabajo, la fracción de asfaltenos más reactivos ( $\gamma$ ) debe corresponder a un grupo de moléculas de asfaltenos con mayores cantidades de vanadio, mientras que la fracción menos reactiva ( $1-\gamma$ ) agrupa a los asfaltenos cuyo contenido de vanadio es menor.

El fraccionamiento con disolventes (Sección 4.4) utilizó distintas mezclas de *n*-heptano/tolueno para separar a los asfaltenos en tres fracciones. Sin embargo, como puede observarse en la **Figura 4.28**, las fracciones A y B poseen cantidades similares de vanadio,

mientras que la fracción C posee cantidades significativamente menores de dicho metal. Puede asumirse así que existen mayoritariamente dos fracciones con propiedades similares, ya que las fracciones A y B son parecidas y pueden agruparse como una sola, resultando finalmente una fracción con mayor contenido de vanadio y otra con menor contenido. Así se soporta la idea de la existencia de dos fracciones con distinta reactividad aplicada en los Modelos 2 y 3.

#### ***4.5.3 Fraccionamiento de asfaltenos utilizando los datos de GPC***

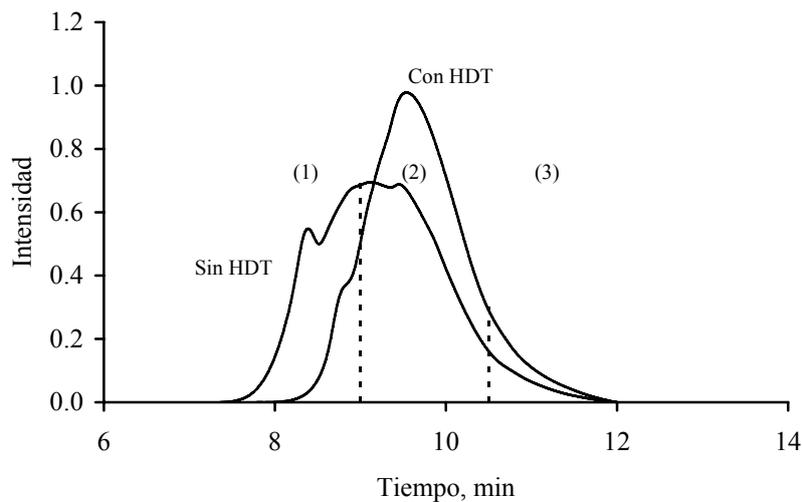
Una de las propiedades más importantes de los asfaltenos es su peso molecular, el cual depende directamente de la técnica así como de las condiciones bajo las cuales se realice su determinación. Una técnica comúnmente usada para proveer información sobre la distribución de pesos moleculares de los asfaltenos es la cromatografía de permeación en gel (**Merdrignac y col., 2004**).

De los resultados presentados anteriormente se observó que la distribución de pesos moleculares es más amplia en los asfaltenos provenientes del crudo Maya sin hidrotreatar mientras que los asfaltenos de los crudos hidrotreatados a distintas condiciones de severidad reducen considerablemente su distribución de pesos moleculares como consecuencia de las reacciones de hidrodésintegración que se llevan a cabo. Los asfaltenos presentan polidispersidad debido a la existencia de moléculas de distinto tamaño, durante el fraccionamiento dicha propiedad permite su separación mediante el uso de mezclas de disolventes. Como anteriormente se mostró, la primera fracción posee un contenido mayor de metales.

En esta sección se emplean los resultados obtenidos de la distribución de pesos moleculares y se considera el área bajo la curva del cromatograma de permeación en gel de cada muestra. De manera similar al fraccionamiento con disolventes, la distribución de pesos moleculares se dividió en tres fracciones con intervalos semejantes. Debido a que los asfaltenos provenientes del crudo Maya sin hidrotreatar presentan la distribución de pesos moleculares más amplia, cada cromatograma de los asfaltenos de los productos hidrotreatados se comparó con el de los asfaltenos del crudo Maya y se dividió en los mismos tres intervalos. Los valores de cada intervalo se presentan a continuación:

Primer intervalo: 0 a 2350 unidades  
 Segundo intervalo: 2350 a 5200  
 Tercer intervalo: 5200 hasta el límite superior

Debido a que los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados presentan una distribución de pesos moleculares menor que la de los asfaltenos del crudo Maya, los intervalos en los que se dividan no están equiespaciados. Adicionalmente, debido a la hidrodeseintegración, las moléculas de mayor tamaño disminuyen en cantidad y aumenta la de los asfaltenos con menor peso molecular porque el rompimiento de moléculas de gran tamaño genera moléculas más pequeñas. Con base en lo anterior, se puede estimar una relación de pesos moleculares desde la fracción más pesada hasta la más ligera y con ella se puede proponer una ruta que represente la forma en que cambia el peso molecular. En la **Figura 4.37** se observa esquemáticamente el tratamiento de los datos obtenidos mediante la técnica de GPC.



**Figura 4.37.** Distribución de pesos moleculares de asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados y no hidrotratados

El porcentaje de cada una de las fracciones se puede calcular con la relación que involucra los pesos moleculares de la siguiente forma:

$$y_i = \frac{PM_i}{PM_{total}} \quad (Ec. 4.29)$$

El área bajo la curva representada como (1) corresponde a la fracción más pesada y se denomina  $y_1$ , el área (2) representa una fracción de peso molecular intermedio designada como  $y_2$ , y el área (3) corresponde a la fracción más ligera denominada como  $y_3$ . Con base en

lo anterior se puede establecer el siguiente esquema de reacción donde cada fracción pesada genera una fracción más ligera:



Con este esquema y asumiendo un orden de reacción de uno para la hidrodésintegración, se establece el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dy_1}{d(1/LHSV)} = -k_1 y_1 - k_2 y_1 \quad (\text{Ec. 4.31})$$

$$\frac{dy_2}{d(1/LHSV)} = k_1 y_1 - k_3 y_2 \quad (\text{Ec. 4.32})$$

$$\frac{dy_3}{d(1/LHSV)} = k_2 y_1 - k_3 y_2 \quad (\text{Ec. 4.33})$$

Para la estimación de los parámetros cinéticos  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  en el sistema de ecuaciones anterior se requiere introducir el valor de las fracciones  $y_i$  en las que se dividió la distribución de pesos moleculares de cada muestra de asfaltenos a su correspondiente  $1/LHSV$ , lo cual se realizó con el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El programa se codificó en Matlab 7.0. En la **Tabla 4.10** se presentan los porcentajes de cada una de las fracciones para los asfaltenos provenientes de los productos hidrotratados, así como del crudo sin hidrotratar.

Como se mencionó anteriormente, la división en fracciones de la curva de distribución de pesos moleculares que sirvió como referencia fue la de los asfaltenos del crudo Maya sin hidrotratar. La selección de los intervalos se hizo de manera que sobre el eje de las abscisas fueran del mismo tamaño aproximadamente aunque no necesariamente el área bajo la curva cumpliera con dicha condición. Así, al analizar la distribución del peso molecular de los asfaltenos del crudo Maya sin hidrotratar, y de acuerdo con los intervalos seleccionados que esquemáticamente se representan en la **Figura 4.37**, la fracción  $y_1$  representa el 21% del total del peso de los asfaltenos, la fracción  $y_2$  ocupa el 36% y la fracción  $y_3$  corresponde al 43% del peso de la muestra. En esta selección se incluyó el pequeño hombro que aparece a un tiempo de retención de 8.5 minutos en los asfaltenos del crudo Maya, dicha protuberancia corresponde a un conjunto de moléculas de alto peso molecular y se ha observado un comportamiento similar por otros autores (**Merdrignac y col., 2004**).

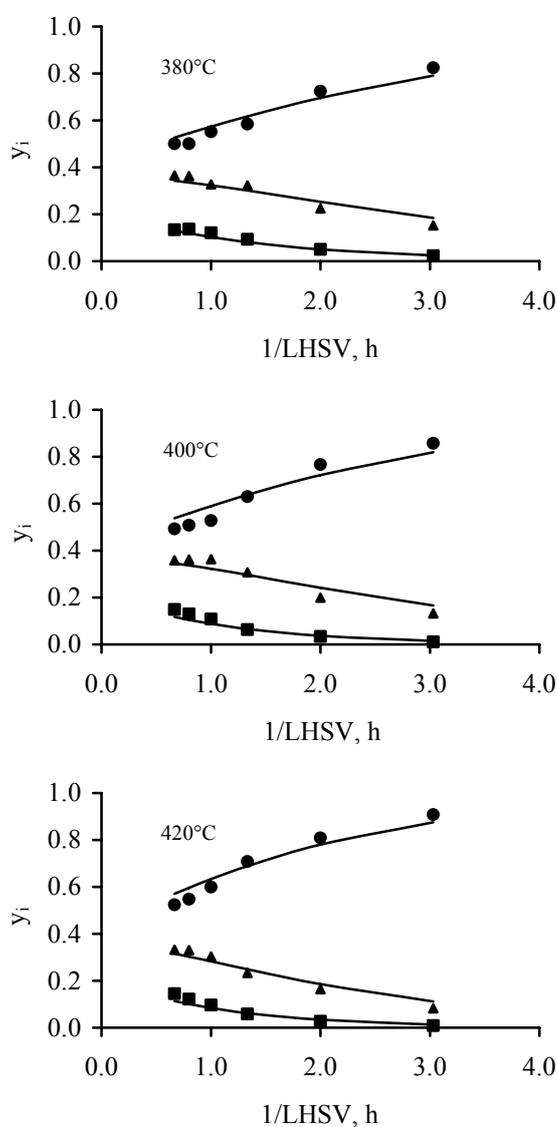
**Tabla 4.10.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados y sin hidrotratar

Carga	Condiciones de reacción								
	P=70 kg/cm <sup>2</sup>			P=85 kg/cm <sup>2</sup>			P=100 kg/cm <sup>2</sup>		
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.2102	0.3644	0.4254	0.2102	0.3644	0.4254	0.2102	0.3644	0.4254
	T=380°C								
0.33	0.0230	0.1525	0.8245	0.0193	0.1392	0.8664	0.0118	0.1355	0.8527
0.50	0.0506	0.2247	0.7247	0.0432	0.2049	0.7519	0.0310	0.1922	0.7769
0.75	0.0929	0.3230	0.5841	0.0903	0.3126	0.5970	0.0630	0.3072	0.6298
1.00	0.1210	0.3273	0.5517	0.1000	0.3532	0.5468	0.1073	0.3586	0.5341
1.25	0.1364	0.3626	0.5010	0.1333	0.3616	0.5051	0.1282	0.3600	0.5117
1.50	0.1338	0.3652	0.5010	0.1638	0.3798	0.4655	0.1529	0.3710	0.4761
	T=400°C								
0.33	0.0111	0.1317	0.8572	0.0121	0.1122	0.8757	0.0090	0.0960	0.8950
0.50	0.0343	0.1991	0.7666	0.0349	0.1810	0.7841	0.0273	0.1732	0.7996
0.75	0.0630	0.3072	0.6298	0.0616	0.2527	0.6856	0.0549	0.2464	0.6987
1.00	0.1082	0.3636	0.5282	0.1006	0.3269	0.5651	0.0953	0.3031	0.6017
1.25	0.1299	0.3619	0.5082	0.1258	0.3675	0.5068	0.1213	0.3329	0.5458
1.50	0.1491	0.3585	0.4924	0.1353	0.3645	0.5002	0.1478	0.3379	0.5143
	T=420°C								
0.33	0.0090	0.0826	0.9085	0.0060	0.0747	0.9193	0.0061	0.0786	0.9153
0.50	0.0273	0.1641	0.8086	0.0204	0.1515	0.8282	0.0216	0.1463	0.8321
0.75	0.0587	0.2333	0.7080	0.0474	0.2294	0.7232	0.0481	0.2216	0.7303
1.00	0.0968	0.3036	0.5996	0.0839	0.2975	0.6185	0.0813	0.3149	0.6038
1.25	0.1217	0.3309	0.5474	0.1109	0.3329	0.5562	0.0928	0.3491	0.5581
1.50	0.1446	0.3317	0.5237	0.1293	0.3379	0.5328	0.1197	0.3613	0.5190

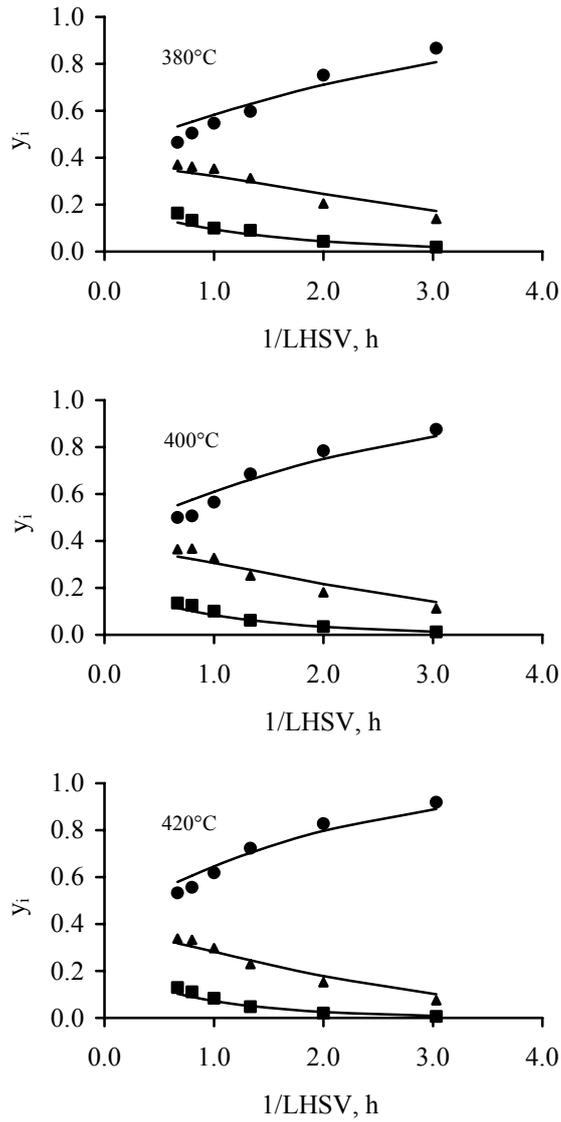
El efecto del hidrotratamiento es notorio sobre la reducción del peso molecular. Conforme aumenta la severidad de la reacción, la curva de distribución de pesos moleculares es más pequeña y la fracción  $y_1$  tiende a disminuir drásticamente mientras que la fracción  $y_3$  de menor peso molecular aumenta considerablemente. Esto se puede apreciar más claramente en los asfaltenos que provienen de los productos hidrotratados a mayores condiciones de severidad. Así, con una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 380°C, para un espacio-velocidad de 1.5 h<sup>-1</sup> la fracción  $y_1$  corresponde al 13% del total del peso, mientras que las fracciones  $y_2$  y  $y_3$  representa el 37 y 50% del total del peso, respectivamente. Al compararse estos valores con los de los asfaltenos provenientes del crudo Maya, se observa una reducción de la fracción más pesada,  $y_1$ , y un aumento pequeño de la fracción más ligera,  $y_3$ . El efecto de las condiciones de reacción es más notorio cuando el espacio-velocidad se reduce, aumentando así la severidad de la reacción. Bajo la misma presión y temperatura, con un espacio-velocidad de 0.33 h<sup>-1</sup>, la fracción  $y_1$  representa sólo el 2.3%, mientras que la fracción intermedia el 15% y la más ligera el 82% del total de la distribución del peso molecular. Con base en estos criterios, se puede establecer que un pequeño cambio en la fracción más pesada genera cambios más notables que los que se generan en una fracción más ligera, ya que las moléculas de gran tamaño se rompen y los fragmentos pequeños derivados de dicha ruptura

contribuyen a aumentar las fracciones más ligeras, en cambio, las moléculas pequeñas son menos susceptibles de sufrir rupturas que generen a su vez moléculas más pequeñas.

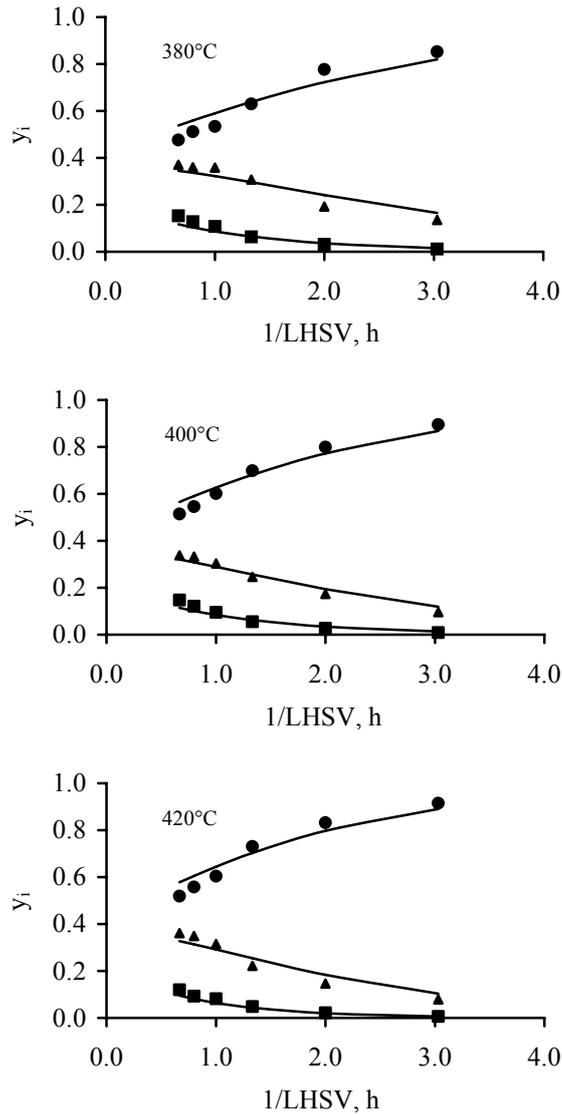
Al resolver simultáneamente las **Ecuaciones 4.31, 4.32 y 4.33**, con los resultados de la **Tabla 4.10** se obtuvo el conjunto de parámetros que minimiza la función objetivo basada en la suma del cuadrado de las diferencias entre los datos experimentales y los calculados. Los valores óptimos de los parámetros se presentan en la **Tabla 4.11**. En las **Figuras 4.38, 4.39 y 4.40** se muestran comparaciones de resultados experimentales a 70, 85 y 100 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente, con los predichos por el modelo.



**Figura 4.38.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 70 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ; (●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo



**Figura 4.39.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 85 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ; (●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo



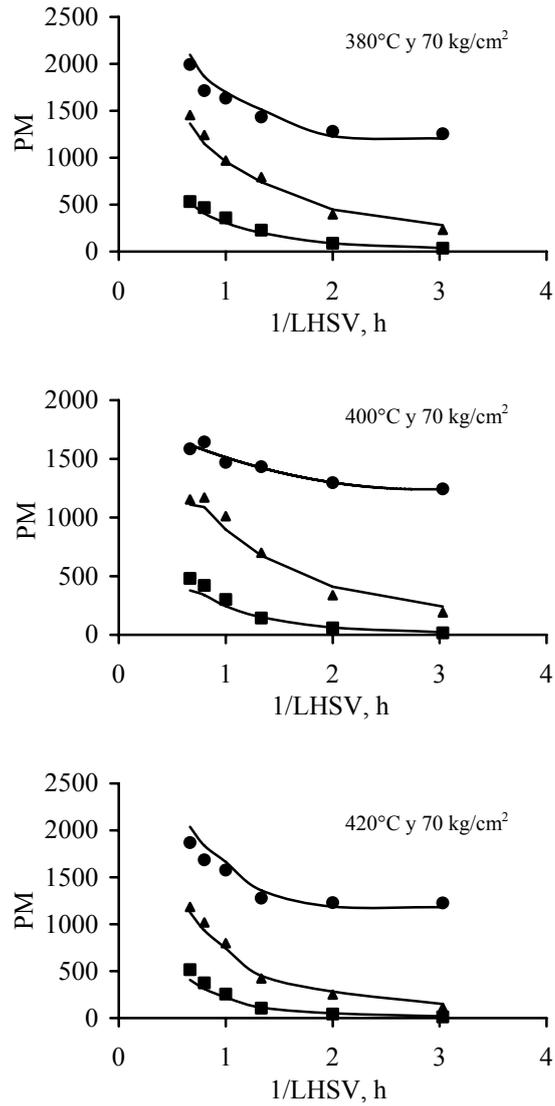
**Figura 4.40.** Fracciones de peso molecular de los asfaltenos de los crudos hidrotratados a 100 kg/cm<sup>2</sup>. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ; (●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo

**Tabla 4.11.** Constantes obtenidas en la hidrodeseintegración de las fracciones pesadas

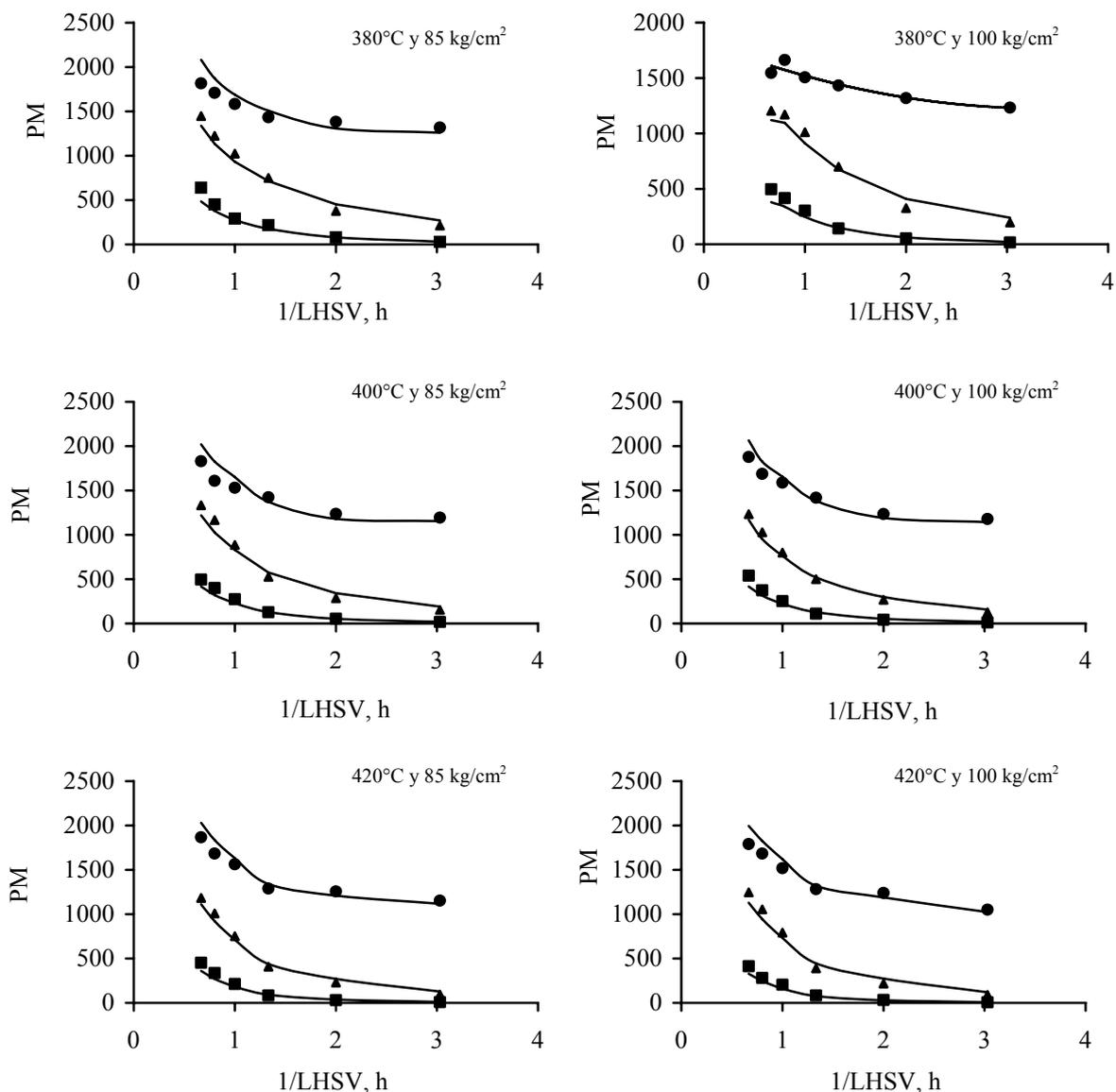
Temperatura, °C	70 kg/cm <sup>2</sup>			85 kg/cm <sup>2</sup>			100 kg/cm <sup>2</sup>		
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
380	0.7117	0	0.4247	0.7888	0	0.4512	0.8776	0	0.4692
400	0.8687	0	0.4677	0.9110	0	0.5372	0.9128	0	0.6049
420	0.9150	0	0.6320	1.0654	0	0.6475	1.1858	0	0.6650
Parámetros cinéticos									
$A_1$	58.01			143.24			149.61		
$E_{A1}$ , cal/mol	5682			6755			6717		
$A_2$	0			0			0		
$E_{A2}$ , cal/mol	0			0			0		
$A_3$	387.53			234.11			207.73		
$E_{A3}$ , cal/mol	8891			8118			7876		

En las figuras anteriores se puede observar que en general se tiene una buena correspondencia entre los datos experimentales y los calculados, a pesar de la problemática que puede presentarse en la determinación de la distribución de pesos moleculares mediante GPC, ya que las moléculas más pequeñas pueden retenerse más tiempo en el interior de los poros del empaque, provocando que el cromatograma presente una cola correspondiente a moléculas de bajo peso molecular. La integración del área bajo la curva en todos los casos tuvo como límite superior un tiempo de 12 minutos, en algunas muestras se observó una señal débil más allá de 12 minutos pero para efectos de homogenizar el límite superior, dicha señal no se tomó en cuenta. Se puede apreciar también que en todos los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados existe una abundancia mayor al 50% de la fracción más ligera  $y_3$  mientras que la fracción más pesada  $y_1$  es inferior a 20%. De acuerdo con los resultados de la **Tabla 4.11**, se observa que la fracción más pesada  $y_1$  no genera a la fracción más ligera  $y_3$ , por lo que el mecanismo procede en serie, es decir, que las moléculas de mayor tamaño generan moléculas de tamaño intermedio y éstas a su vez se descomponen en moléculas más pequeñas contribuyendo a enriquecer la fracción más ligera.

El tratamiento anterior se hizo considerando el área bajo la curva de cada cromatograma. Debido a que esta área es proporcional al peso molecular, con base en las fracciones obtenidas y con el peso total de la muestra representado como el área bajo la curva puede calcularse el peso de cada fracción. De este modo se obtuvieron los pesos de cada fracción y se compararon con los obtenidos experimentalmente. Se asumió que cada  $y_i$  representó una fracción o porcentaje del área bajo la curva y se multiplicó por el peso molecular de la muestra. La distribución de pesos moleculares para los asfaltenos provenientes de los crudos hidrotratados a distintas condiciones de reacción se muestran en la **Figura 4.41**.



**Figura 4.41.** Peso molecular de las fracciones de asfaltenos de los crudos hidrotratados a distintas condiciones de reacción. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ; (●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo



**Figura 4.41.** Continuación...

Peso molecular de las fracciones de asfaltenos de los crudos hidrotratados a distintas condiciones de reacción. (■) Fracción  $y_1$ ; (▲) Fracción  $y_2$ ;

(●) Fracción  $y_3$ ; (—) Resultados del modelo

Al combinar los resultados del fraccionamiento empleando disolventes y el realizado usando la distribución de pesos moleculares se pueden conocer en buena medida algunas propiedades de los asfaltenos como el contenido de metales (Ni y V), el contenido de C, H, N, S, así como los pesos moleculares de las fracciones, dichos resultados pueden ser útiles en el diseño de catalizadores que remuevan en mayor cantidad los contaminantes de la carga, como los metales. Adicionalmente, en el caso de los asfaltenos, su peso molecular puede indicar con qué facilidad se difunden hacia el interior de los poros, por lo que los asfaltenos de mayor

peso molecular requerirán de mayor diámetro de poros. El inconveniente de diseñar catalizadores con diámetros de poro muy grandes es que su actividad no es tan alta comparada con catalizadores con diámetros de poro más pequeño, por ello resulta conveniente conocer de la mejor manera posible el tamaño que tienen los asfaltenos y así poder preparar catalizadores con diámetros de poro adecuados.

#### 4.6 Perspectivas

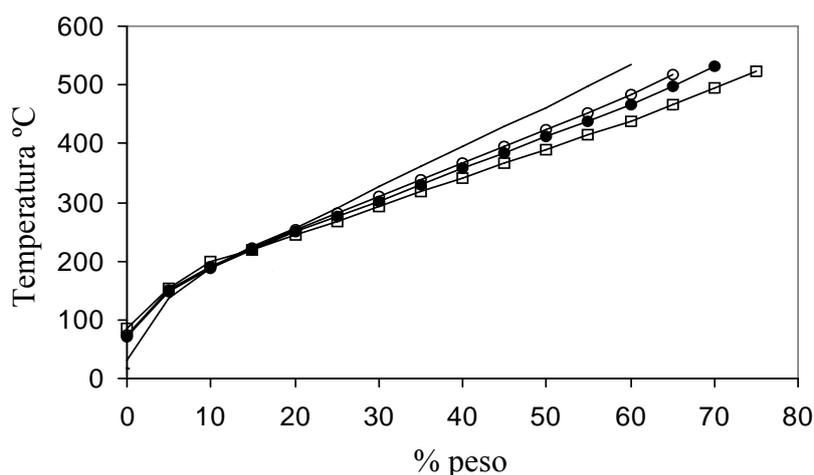
El hidrotratamiento catalítico de crudos pesados tiene como finalidad producir un crudo mejorado de mayor calidad. Las condiciones de severidad de la reacción pueden favorecer una disminución muy significativa del contenido de asfaltenos en el crudo y al mismo tiempo se pueden obtener mayores conversiones en las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesintegración, hidrodesnitrogenación e hidrodesmetalización. Uno de los problemas más comunes que se presentan durante el hidrotratamiento es la desactivación de los catalizadores debido a la formación de depósitos de metales y de coque. La selectividad hacia las reacciones de desintegración de los catalizadores convencionales de alúmina se atribuye a los sitios ácidos que presenta, sin embargo, dichos sitios se desactivan gradualmente por la presencia de compuestos que contienen nitrógeno o debido a la formación de coque originado por la policondensación de compuestos de alto peso molecular (**Gray y col., 1992**).

Un aspecto muy importante que se debe tomar en cuenta es la formación de sedimentos durante la operación de plantas comerciales, ya que si su valor es mayor al 1% peso se presentarán problemas de operación. Hacia el final de la corrida es necesario aumentar la temperatura de operación del reactor para compensar la desactivación sufrida en el catalizador, sin embargo, a temperaturas altas se forman cantidades mayores de sedimentos. Por tal motivo, es conveniente mantener la conversión de la reacción de hidrodesintegración por debajo del 50% (**Fukuyama y col., 2004**). En todos los experimentos realizados en este trabajo, la conversión de la hidrodesintegración se mantuvo menor al 50% y consecuentemente la formación de sedimentos fue menor del 0.05% peso.

La conversión en la reacción de hidrodesintegración se calcula mediante la **Ecuación 4.34**:

$$\% \text{ conversión} = \frac{538^{\circ} C^{+} (\text{alimentación}) - 538^{\circ} C^{+} (\text{producto})}{538^{\circ} C^{+} (\text{alimentación})} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.34})$$

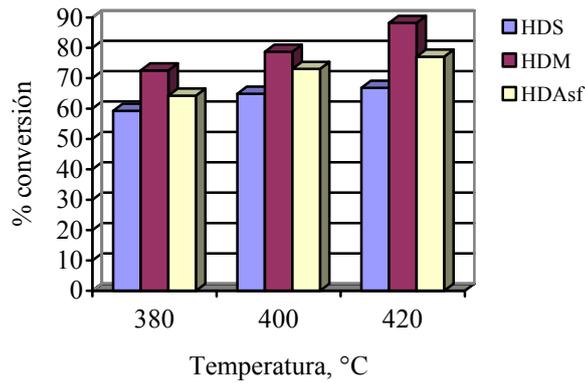
En la **Figura 4.42** se muestran las curvas de destilación del crudo Maya que se usó como carga en todas las pruebas. Igualmente se presentan las curvas de destilación de algunos productos hidrotratados a partir de las cuales se puede observar el efecto que tiene el espacio-velocidad y la temperatura en la conversión de residuos. Se puede apreciar que si las condiciones de severidad de la reacción aumentan, el producto hidrotratado es más ligero, sin embargo, la formación de sedimentos puede ser alta y ocasionar problemas.



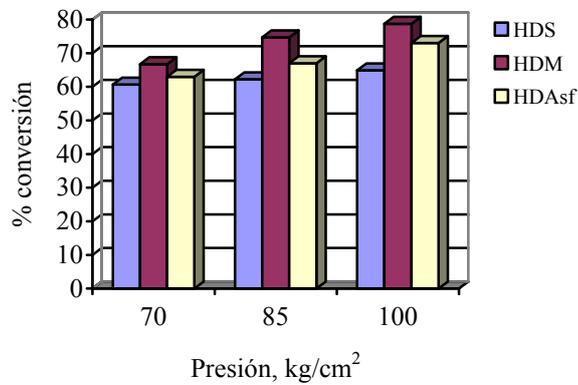
**Figura 4.42.** Efecto del LHSV en la curva de destilación de productos hidrotratados a 380°C y 70 kg/cm<sup>2</sup>. (—) Crudo Maya; (O) LHSV=1.25 h<sup>-1</sup>; (●) LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>; (□) LHSV=0.75 h<sup>-1</sup>

Se observa que cuando el espacio-velocidad se reduce y consecuentemente la severidad de la reacción se incrementa, las curvas de destilación se desplazan hacia la derecha indicando que las moléculas con punto de ebullición alto se convierten en otras más ligeras. Las cantidades totales de destilados en porcentaje peso recuperadas a 538°C obtenidas a partir de la **Figura 4.42** son 60.5% para crudo Maya, 62.6% para LHSV=1.25 h<sup>-1</sup>, 64.2% para LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>, y 65.7% para LHSV=0.75 h<sup>-1</sup>.

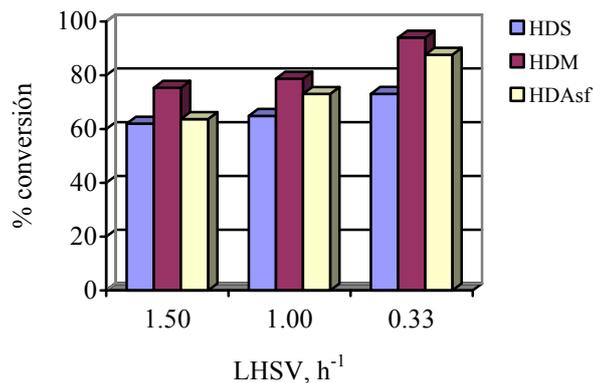
Las conversiones de las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesmetalización (Ni+V) y de remoción de asfaltenos aumentan al incrementar la severidad de la reacción por lo que los productos líquidos obtenidos contienen una menor cantidad de azufre, metales y asfaltenos. En las **Figuras 4.43, 4.44 y 4.45** se muestran las conversiones obtenidas en las distintas reacciones que se llevan a cabo durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya y bajo distintas condiciones de severidad.



**Figura 4.43.** Efecto de la temperatura en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Presión: 100 kg/cm<sup>2</sup>, LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>



**Figura 4.44.** Efecto de la presión en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Temperatura: 400°C, LHSV=1.0 h<sup>-1</sup>

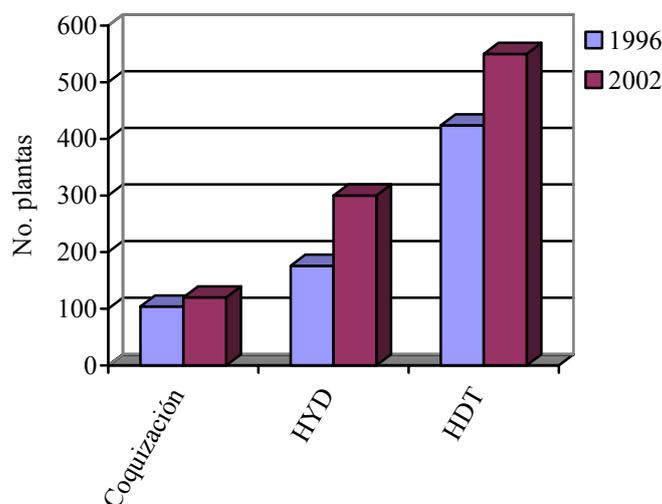


**Figura 4.45.** Efecto del espacio-velocidad en las conversiones de distintas reacciones durante el hidrotratamiento catalítico del crudo Maya. Presión: 100 kg/cm<sup>2</sup>, T=400°C

Los productos obtenidos sirven como carga para otros procesos de modo que si se elimina una gran cantidad de azufre, metales y asfaltenos se asegurará que las cargas para etapas

posteriores al hidrot ratamiento catalítico posean un menor contenido de contaminantes, haciendo más eficientes las reacciones subsecuentes y obteniendo productos finales con mayor valor económico. A pesar de que este proceso requiere de cantidades muy grandes de hidrógeno a nivel industrial, el hidrot ratamiento se ha venido usando progresivamente como una buena alternativa para la mejora de productos del petróleo en los esquemas de refinación tradicionales.

La mejora de crudos pesados y residuos incluye procesos como la coquización, el hidrot ratamiento catalítico y la hidrodesintegración. La tendencia a nivel mundial durante los últimos años indica que tanto el hidrot ratamiento como la hidrodesintegración han crecido significativamente y se perfilan como opción viable en el tratamiento de crudos pesados y residuos atmosféricos o de vacío. En la **Figura 4.46** se muestra una gráfica generalizada del crecimiento del número de plantas industriales de coquización, hidrot ratamiento e hidrodesintegración durante el periodo de 1996 a 2002 (**Refining Processes 1996, 2002**).



**Figura 4.46.** Comparación del crecimiento del número de plantas para el procesamiento de cargas pesadas (**Refining Processes 1996, 2002**)

En la **Tabla 4.12** se presentan los costos de operación aproximados así como la inversión inicial requerida para las distintas plantas capaces de procesar cargas pesadas.

**Tabla 4.12.** Costos de operación de distintas plantas de procesamiento de cargas pesadas  
(Refining Processes 1996, 2002)

Costos	Planta		
	Coquización	Hidrodesintegración	Hidrotratamiento
Inversión, USD/bbl por día	2500-4000	2000-5500	3500-5500
Base (bbl/día)	20000	25000	20000
Combustible, 10 <sup>3</sup> BTU	120	40-100	60
Electricidad, kWh	3.6	9-15	10
Vapor, lb	40	---	70
Agua, gal	36	100-200	40
Reposición de catalizador, \$	---	0.2-1.5	---

De acuerdo con los resultados obtenidos se observó que la operación a condiciones moderadas produce buenos niveles de conversión de azufre, metales (Ni+V), asfaltenos y de hidrodesintegración de residuos, sin que la formación de sedimentos sea problemática y favoreciendo la producción de destilados intermedios por lo que se puede optar por el procesamiento de crudo Maya en reactores de lecho fijo. Debido a que los catalizadores de HDT tienden a desactivarse por la formación de depósitos de coque y metales, se recomienda realizar estudios futuros sobre el desarrollo de catalizadores con alta retención metálica.

## 5 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que:

- Bajo condiciones de reacción (p. ej. temperatura elevada) las reacciones que predominan son las de hidrogenación de asfaltenos, lo cual se refleja en un contenido bajo de asfaltenos en los productos hidrotratados (conversión cercana al 90%).
- La relación entre la hidrogenación y la remoción de metales mostró un comportamiento casi lineal, especialmente con presiones de 70 y 85 kg/cm<sup>2</sup>.
- Los cambios en los parámetros estructurales de los asfaltenos indicaron que los metales (Ni+V) se concentran en los asfaltenos conforme la temperatura aumenta, debido a que se encuentran en el interior de la molécula y permanecen sin cambios, mientras que el número promedio de carbonos por cadena alquílica disminuye.
- La aromaticidad de los asfaltenos se incrementó conforme la temperatura y presión aumentaron y el espacio-velocidad disminuyó. La relación atómica H/C disminuyó como consecuencia de que predomina la reacción de rompimiento de cadenas alquílicas.
- El peso molecular agregado obtenido mediante VPO disminuyó conforme la presión y la temperatura aumentaron y el espacio-velocidad decreció. La disminución se debió al rompimiento de las cadenas alquílicas y fue más notoria con la temperatura, ya que al incrementarse disminuyó drásticamente el peso molecular. El espacio-velocidad también influyó notablemente en el decrecimiento del peso molecular mientras que la presión no lo alteró de forma significativa.
- La distribución de pesos moleculares mediante GPC es menos amplia en los asfaltenos provenientes de crudos hidrotratados bajo condiciones de severidad mayores. La temperatura y el espacio-velocidad influyen más notablemente en la disminución del peso molecular que la presión.
- Las distribuciones de pesos moleculares obtenidas mediante las técnicas de LDMS y MALDI mostraron el mismo comportamiento que las obtenidas mediante GPC. La técnica de MALDI permitió obtener distribuciones de pesos moleculares más amplias comparadas con la técnica LDMS. Las distribuciones mostraron picos más estrechos en las condiciones de mayor severidad indicando que los asfaltenos son menos polidispersos en esas condiciones.

- La difracción de rayos X mostró que las micelas de los asfaltenos se desintegran conforme las condiciones de reacción son más severas. La disminución del número de capas de moléculas en las micelas se debió no sólo al rompimiento de las cadenas alquílicas sino también a la disminución del número de anillos aromáticos, esto último se comprobó mediante los análisis de NMR que mostraron una disminución en el número de anillos aromáticos conforme aumentaron las condiciones de severidad.
- Los asfaltenos precipitados de los crudos hidrotratados se separaron con base en sus propiedades de solubilidad y se dividieron en tres fracciones usando una mezcla de disolventes de *n*-heptano/tolueno en proporción variable. Cada fracción está constituida por un grupo de moléculas con propiedades de solubilidad semejantes entre sí. Al comparar una sola fracción, los contenidos de Ni y V aumentaron conforme las condiciones de severidad también aumentaron, es decir, que su contenido fue mayor con presión y temperatura altas y espacio-velocidad bajo. La relación atómica H/C disminuyó conforme aumentaron las condiciones de severidad.
- Al comparar las tres fracciones entre sí, se observó que el contenido de metales Ni y V fue mayor en la primera fracción y menor en la última. El contenido de metales aumentó en cada fracción con el incremento de la presión y temperatura y la disminución del espacio-velocidad. La primera fracción presentó un contenido mayor de metales. La relación atómica H/C fue menor en la primera fracción indicando que los asfaltenos son más aromáticos que los de la última fracción.
- La distribución de pesos moleculares obtenida mediante la técnica de MALDI mostró que la primera fracción tuvo la distribución más amplia y la última fracción fue la más ligera al presentar una distribución menos amplia. La temperatura y el espacio-velocidad influyeron más notoriamente que la presión sobre los pesos moleculares de cada fracción.
- Los resultados experimentales obtenidos a partir de la hidrodeseintegración de asfaltenos se ajustaron muy bien mediante un modelo de ley de potencias. Los órdenes de reacción de los asfaltenos e hidrógeno fueron 2.1 y 1.28, respectivamente. La energía de activación fue de 10.35 kcal/mol. El valor bajo de la energía de activación puede atribuirse a la complejidad de los asfaltenos y a la dificultad que presentan para reaccionar.
- Se obtuvo igualmente un buen ajuste al considerar que los asfaltenos reaccionan en paralelo y que existe una fracción de moléculas que reaccionan muy difícilmente. Bajo este esquema, el orden de reacción de los asfaltenos fue uno y el del hidrógeno 1.23. De acuerdo con los resultados obtenidos, existe una fracción de moléculas del 40% que son

más factibles de reaccionar mientras que el 60% restante son moléculas refractarias que reaccionan difícilmente. La energía de activación para las moléculas menos refractarias fue de 10.433 kcal/mol mientras que para las moléculas más refractarias fue de 9.219 kcal/mol.

- Al suponer órdenes de reacción distintos para los asfaltenos, se obtuvo un orden de reacción de 1.1 para los más reactivos y de 0.99 para los menos reactivos. La fracción más reactiva fue de 45% y la más refractaria de 55%. El orden de reacción del hidrógeno fue 1.22. Las energías de activación fueron similares a las reportadas en el punto anterior.
- Las energías de activación presentan valores bajos en todos los modelos utilizados. Los asfaltenos son moléculas que poseen distintas energía de enlace C-C y C-H, mismas que hacen que su hidrodeseintegración sea un proceso demandante de energía durante la ruptura de los enlaces.
- Se fraccionó la distribución de pesos moleculares de los asfaltenos a partir de cada cromatograma obtenido mediante GPC. El área bajo la curva del cromatograma se dividió en tres intervalos con tiempos de retención aproximadamente iguales y el cromatograma de los asfaltenos del crudo Maya se usó como referencia. De acuerdo con los resultados obtenidos, las moléculas de peso molecular mayor generan moléculas de menor peso mediante una desintegración en serie.

## **6 RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO**

- Se pueden aplicar otras técnicas de caracterización como la despolarización fluorescente para medir el peso molecular. Esta técnica ha recibido gran auge en los últimos años en el análisis de pesos moleculares de asfaltenos y establece que los asfaltenos son moléculas de bajo peso molecular.
- Estudiar el impacto del hidrotratamiento catalítico en las propiedades del crudo sintético obtenido y seleccionar aquellas condiciones de reacción que favorezcan conversiones mayores hacia destilados intermedios con una reducción significativa del contenido de asfaltenos.

## 8 BIBLIOGRAFIA

Abdul-Halim, A-K M., Abdullah, A. A., Ayad, B-A A., Abdul-Salam, K-A M. "Catalytic hydrotreatment of petroleum residue". *Fuel Science Technology International* 5(6) (1987) 655-675.

Alboudwarej, H., Beck, J., Svrcek, W. Y., Yarranton, H. W., Akbarzadeh, K. "Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques". *Energy Fuels* 16(2) (2002) 462-469.

Altgelt, K., Boduszynski, M. M. "Composition and analysis of heavy petroleum fractions". Marcel Dekker, Inc. New York. (1994).

Altamirano, J. J., Flores, M. A., Pie, O., Panivino, N., Arzate, C., Kappelmann, G., López, M. T., Espinoza, S., Rosales, S. "Caracterización físico-química de asfaltenos procedentes de los crudos Maya e Istmo". *Revista Instituto Mexicano del Petróleo* 18 (1986) 32-44.

Anabtawi, J. A., Ali, S. A. "Effects of catalytic hydrotreating on light cycle oil fuel quality". *Industrial Engineering Chemistry Research* 30(12) (1991) 2586-2592.

Ancheyta, J., Aguilar, E., Salazar, D., Betancourt, G. "Hydrotreating of straight run gas-oil/light cycle oil blends". *Applied Catalysis A* 180(1-2) (1999) 195-205.

Ancheyta, J., Betancourt, G., Moreno, A. "Importancia de la presulfhidración de catalizadores de hidrotratamiento de destilados del petróleo". *Revista IMIQ, Enero-Febrero* (1996) 25-28.

Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G. "Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes". *Energy Fuels* 17(5) (2003) 1233-1238.

Ancheyta, J., Betancourt, G., Centeno, G., Marroquín, G., Alonso, F., García Figueroa, E., "Catalyst Deactivation during Hydroprocessing of Maya Heavy Crude Oil (I) Evaluation and Constant Operating Conditions". *Energy Fuels* 16(6) (2002) 1438-1443.

Andersen, S. I. "Association of petroleum asphaltenes and related molecules – a study on interactions and phase equilibria". Ph. D. Thesis. Technical University of Denmark. (1990).

Andersen, S. I. "Concentration effects in HPLC-SEC analysis of petroleum asphaltenes". *Journal Liquid Chromatography* 17(19) (1994) 4065-4079.

Andersen, S. I., Birdi, K. S. "Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry". *Journal Colloid Interface Science* 142(2) (1991) 497-502.

Andersen, S. I., Jensen, J. O., Speight, J. G. "X ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes". *Energy Fuels* 19(6) (2005) 2371-2377.

Andersen, S. I., Speight, J. G. "Thermodynamic models for asphaltenes solubility and precipitation". *Journal Petroleum Science Engineering* 22(1-3) (1999) 53-66.

Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., Nomura, M. "Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltenes". *Energy Fuels* 13(2) (1999) 287-296.

Asaoka, S., Nakata, S., Shioto, Y., Takeuchi, C. "Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oils. 2. Study of changes in asphaltene structure during catalytic hydroprocessing". *Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development* 22(2) (1983) 242-248.

ASTM-D-3279 "Standard test method for n-heptane insolubles". (1997). Reapproved in 2001.

Badre, S., Goncalves, C. C., Norinaga, K., Gustavson, G., Mullins, O. C. "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen". *Fuel* 85(1) (2006) 1-11.

Bansal, V., Patel, M. B., Sarpal, A. S. "Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques". *Petroleum Science Technology* 22(11-12) (2004) 1401-1426.

Bartholdy, J., Andersen, S. I. "Changes in asphaltene stability during hydrotreating". *Energy Fuels* 14(1) (2000) 52-55.

Bauer, H. H. "Instrumental analysis". Boston Allyn and Bacon Ed. (1978)

Beaton W. I., Bertolacini, R. J. "Resid hydroprocessing at Amaco". *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 33(3-4) (1991) 281-317.

Benito, A. M., Callejas, M. A., Martínez, M. T. "Kinetics of asphaltene hydroconversion. 2. Catalytic hydrocracking of a coal residue". *Fuel* 76(10) (907-911) 1997.

Bestougeff, M. A., Byramjee, R. J. in "Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors) Elsevier Science. (1994) 7-66.

Bhatia, S., Tian, K. P., Mohamed, A. R. "Catalytic upgrading of petroleum residual oil by hydrotreating catalysts: A comparison between dispersed and supported catalysts". *Fuel* 77(11) (1998) 1221-1277.

Buch, L., Groenzin, H., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Lira-Galeana, C., Mullins, O. C. "Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment". *Fuel* 82(9) (2003) 1075-1084.

Buenrostro-Gonzalez, E., Groenzin, H., Lira-Galeana, C., Mullins, O. C. "The overriding chemical principles that define asphaltenes". *Energy Fuels* 15(4) (2001) 972-978.

Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L. "Structural characterization of asphaltenes of different origins". *Energy Fuels* 9(2) (1995) 225-230.

Calemma, V., Rausa, R., D'Antona, P., Montanari, L. "Characterization of asphaltenes molecular structure". *Energy Fuels* 12(2) (1998) 422-428.

Callejas, M. A., Martínez, M. T. "Hydroprocessing of a Maya residue 1. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions". *Energy Fuels* 14(6) (2000) 1304-1308.

- Callejas, M. A., Martínez, M. T. "Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of sulfur-, nitrogen-, nickel-, and vanadium removal reactions". *Energy Fuels* 13(3) (1999) 629-636.
- Chapman, J. R. "Practical organic spectrometry". John Wiley & Sons. United Kingdom. (1993).
- Chakma, A. in "Asphaltenes and Asphalts 2. Developments in Petroleum Science" (Yen, T. F., and Chilingarian, G. V., Editors) Elsevier Science. (2000). Chapter 5.
- Corbett, L. W, Petrossi, U. "Differences in distillation and solvent separated asphalt residua". *Industrial Engineering Chemistry, Product Research Development* 17(4) (1978) 342-346.
- Dickie J. P., Yen, T. F. "Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods". *Analytical Chemistry* 39(14) (1967) 1847-1852.
- Delmon, B. "The synergetic system  $\text{MoS}_2 + \text{Co}_9\text{S}_8$  in hydrodesulfurization catalysts". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 22(2) (1977) 503-516.
- Domin, M., Herod, A., Kandiyoti, R., Larsen, J. W., Lazaro, M-J., Li, S., Rahimi, P. "A comparative study of bitumen molecular-weight distributions". *Energy Fuels* 13(3) (1999) 552-557.
- Fabuss, B. M., Smith, J. O., Satterfield, C. N. "Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons". *Advances in Petroleum Chemistry and Refining* 9 (1964) 157-162.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*. John Wiley. (1979).
- Fukuyama, H., Terai, S., Uchida, M., Cano, J. L., Ancheyta, J. "Active carbon catalyst for heavy oil upgrading". *Catalysis Today* 98(1-2) (2004) 207-215.
- Furimsky, E., Massoth, E. F. "Deactivation of hydroprocessing catalysts". *Catalysis Today* 53(4) (1999) 381-495.
- Galya, L. G., Young, D. C. "New carbon-13 method for determining aromatic, naphthenic and paraffinic carbon". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 28(5) (1983) 1316-1318.
- Girgis, M. J., Gates, B. C. "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing". *Industrial Engineering Chemistry Research* 30(9) (1991) 2021-2058.
- Gawrys, K. "Synthesis and characterization of substituted triphenylenes to mimic the solubility behavior and interfacial activity of asphaltenes". Ph.D. Dissertation. Department of Chemical Engineering. North Carolina State University. (2002).
- Gray, M. R., Khorasheh, F., Wanke, S. E., Achia, U., Krzywicki, A., Sanford, E. C. Sy, O. K. Y. Ternan, M. "Role of catalyst in hydrocracking of residues from Alberta bitumens". *Energy Fuels* 6(4) (1992) 478-485.

Groenzin, H., Mullins, O. C. "Asphaltene molecular size and structure". *Journal Physical Chemistry A* 103(50) (1999) 11237-11245.

Groenzin, H., Mullins, O. C. "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources". *Energy Fuels* 14(3) (2000) 677-684.

Groenzin, H., Mullins, O. C., Eser, S., Mathews, J., Yang, M-G, Jones, D. "Molecular size of asphaltenes solubility fractions". *Energy Fuels* 17(2) (2003) 498-503.

Gutiérrez, L. B., Ranaudo, M. A., Méndez, F., Acevedo, S. "Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids". *Energy Fuels* 15(3) (2001) 624-628.

Hallie, H. "Experience reveals best presulfiding techniques for HDS and HDN catalysts". *Oil Gas Journal* 80(51) (1982) 69-74.

Hanson, F. V., Kim, J-W. "Catalytic hydrotreatment of PR Spring bitumen over an HDM catalyst". *Energy* 23(3) (1998) 221-229.

Hayashitani, M., Bennion, D. W., Donnelly, J. K., Moore, R. G. "Thermal cracking models for Athabasca oil sands oil". *Proceedings of Oil Sands of Canada-Venezuela Symposium, CIM Special Publication* 17 (1977) 233-247.

Herod, A. A., Lazaro, M. J., Domin, M., Islas, C. A., Kandiyoti, R. "Molecular mass distributions and structural characterization of coal derived liquids". *Fuel* 79(3-4) 2000 (323-337).

Herod, A. A., Zhuo, Y., Kandiyoti, R. "Size-exclusion chromatography of large molecules from coal liquids, petroleum residues, soots, biomass tars and humic substances". *Journal Biochemical Biophysical Methods* 56 (2003) 335-361.

Inoue, S., Takatsuka, T., Wada Y., Nakata, S., Ono, T. "New concept for catalysts of asphaltene conversion". *Catalysis Today* 43(3-4) (1998) 225-232.

Joshi, N. B., Mullins, O. C., Jamaluddin, A., Creek, J., McFadden, J. "Asphaltene precipitation from live crude oil". *Energy Fuels* 15(4) (2001) 979-986.

Kaminski, T. J., Fogler, H. S., Wolf, N., Wattana, P., Mairal, A. "Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics". *Energy Fuels* 14(1) (2000) 25-30.

Karaca, F., Islas, C. A., Millan, M., Behrouzi, M., Morgan, T. J., Herod, A. A., Kadiyoti, R. "The Calibration of Size Exclusion Chromatography Columns: Molecular Mass Distributions of Heavy Hydrocarbon Liquids". *Energy Fuels* 18(3) (2004) 778-788.

Kasztelan, S., Harlé, V., Kressmann, S., Morel, F. "Recent developments in fixed bed catalytic residue upgrading". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 42(2) (1997) 340-342.

Kim, H., Curtis, C. W. "Reaction pathways of model coprocessing systems using molybdenum-naphthenate and excess sulfur". *Energy Fuels* 4(2) (1990) 206-214.

Koinuma, Y., Kushiya, S., Aizawa, R., Kobayashi, S., Uemasu, I., Mizuno, K., Shimizu, Y. "Distribution of heteroatoms in asphaltenes separated from Khafji residue before and after hydrotreatment as studied by GPC fractionation". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 42(2) (1997) 331-335.

Korsten, H., Hoffmann, U. "Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors". *AIChE Journal* 42(5) (1996) 1350-1360.

Köseoglu, R. Ö., Phillips, C. F. "Kinetics of non catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen". *Fuel* 66(6) (1987) 741-746.

Kumar, A., Vasudeva, A., Klein, M. "Stochastic modeling of petroleum resid – the use of reactivity information in structure determination". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 44(4) (1999) 750-754.

Kwak, S., Longstaff, D. C., Deo, M. D., Hanson, F. V. "Hydrotreating process kinetics for bitumen and bitumen-derived liquids". *Eastern Oil Shale Symposium. Institute for Mining & Minerals Research. University of Kentucky.* (1992) 208-215.

Larachi, F., Grandjean, B., Iliuta, I., Bensetiti, Z., André, A., Wild, G., Chen, M. "Trickle Bed Simulator". *Université Laval.* (1999).

Lazaro, M. J., Herod, A. A., Cocksedge, M., Domin, M., Kandiyoti, R. "Molecular mass determinations in coal-derived liquids by MALDI mass spectrometry and size-exclusion chromatography". *Fuel* 76(13) (1997) 1225-1233.

León, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. "Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior". *Energy Fuels* 14(1) (2000) 6-10.

Le Page, J. F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J. P., Jacquin, Y. J., Marcilly, B. C., Martino, G., Miquel, J., Miquel, R., Montarnal, R., Sugier, A., Landeghem van H. "Applied heterogeneous catalysis, design, manufacture, use of solid catalysts". *Editions Technip.* (1987).

Li, W., Morgan, T. J., Herod, A. A., Kandiyoti, R. "Thin-layer chromatography of pitch and a petroleum vacuum residue. Relation between mobility and molecular size shown by size-exclusion chromatography". *Journal Chromatography* 1024 (2004). 227-243.

Marroquín, G., Ancheyta, J., Díaz, J. A. I. "On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst". *Catalysis Today* 98(1-2) (2004) 75-81.

Martínez, T. M., Benito, A. M., Callejas, M. A. "Kinetics of asphaltene hydroconversion, 1. Thermal hydrocracking of a coal residue". *Fuel* 76(10) (1997a) 899-905.

Martínez, T. M., Benito, A. M., Callejas, M. A. "Kinetics of asphaltene hydroconversion, 2. Catalytic hydrocracking of a coal residue". *Fuel* 76(10) (1997b) 907-911.

- Mejlholm, M. "Structure, characterization, and stability of asphaltenes during hydrotreatment". Master Thesis. Technical University of Denmark. (2000).
- Merdrignac, I., Truchy, C., Robert, E., Guibard, I., Kressmann, S. "Size exclusion chromatography: Characterization of heavy petroleum residues. Application to resid desulfurization process". *Petroleum Science Technology* 22(7-8) (2004) 1003-1022.
- Millan, M., Behrouzi, M., Karaca, F., Morgan, T. J., Herod, A. A., Kandiyoti, R. "Characterising high mass materials in heavy oil fractions by size exclusion chromatography and MALDI-mass spectrometry". *Catalysis Today* 109(1-4) (2005) (154-161).
- Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiyagarajan, P., Winans, R E., Hunt, J. E. "Subfraction and characterization of Mayan asphaltene". *Energy Fuels* 12(6) (1998) 1290-1298.
- Mitchell, D. L., Speight, J. G. "The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents". *Fuel* 52(2) (1973) 149-152.
- Mitra-Kirtley, S., Mullins, O. C., Elp, J. V., George, S. J., Chen, J., Cramer, S. P., "Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy". *Journal American Chemical Society* 115(1) (1993) 252-258.
- Moschopedis, S. E., Fryer, J. F., Speight, J. G. "Investigation of asphaltene molecular weights". *Fuel* 55(3) (1976) 227-232.
- Mojelsky, T. W., Ignasiak, T. M., Frakman, Z., McIntyre, D. D., Lown, E. M., Montgomery, D. S., Strausz, O. P. "Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes". *Energy Fuels* 6(1) (1992) 83-96.
- Mullins, O. C., Groenzin, H. "Petroleum asphaltene molecular size and estructure". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 44(4) (1999) 728-732.
- Nali, M., Manclossi, A. "Size Exclusion Chromatography and Vapor Pressure Osmometry in determination of asphaltene molecular weight". *Fuel Science Technology International* 13(10) (1995) 1251-1264.
- Nalwaya, V., Tangtayakom, V., Piumsomboon, P., Fogler, S. "Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions". *Industrial Engineering Chemistry Research* 38(3) (1999) 964-972.
- Parker, J. E., Johnson, C. A. F., John, P., Smith, G. P., Herod, A. A., Li, C-Z, Humphrey, P., Chapman, J. R., Kandiyoti, R. "Molecular masses up to 270 000 u in coal and coal-derived products by matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry (MALDI-m.s.)". *Fuel* 73(10) (1994) 1606-1616.
- Parker, J. E., Johnson, C. A. F., John, P., Smith, G. P., Herod, A. A., Stokes, B. J., Kandiyoti, R. "Identification of large molecular mass materials in high temperature coal tars and pitches by laser desorption mass spectroscopy". *Fuel* 72(10) (1993) 1381-1391.
- Peramanu, S., Pruden, B. B., Rahimi, P. "Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold Lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions". *Industrial Engineering Chemistry Research* 38(8) (1999) 3121-3130.

- Perego, C., Peratello, S. "Experimental methods in catalytic kinetics". *Catalysis Today* 52(2-3) (1999) 133-145.
- Philippopoulos, C., Papayannakos, N. "Intraparticle diffusional effects and kinetics of desulfurization reactions and asphaltenes cracking during catalytic hydrotreatment of a residue". *Industrial Engineering Chemistry Research* 27(3) (1988) 415-420.
- Phillips, C. F., Haidar, N. I., Poon, Y. C. "Kinetic models for the thermal cracking of Athabasca bitumen-the effect of the sand matrix". *Fuel* 64(5) (1985) 678-683.
- Refining Processes 1996. *Hydrocarbon Processing* 75(11) (1996) 89-146.
- Refining Processes 2002. *Hydrocarbon Processing* 81(11) (2002) 98-129.
- Savage, P. E., Klein, M. T. "Asphaltene reaction pathways, 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin". *Industrial Engineering Chemistry Research* 27(8) (1988) 1348-1356.
- Savage, P. E., Klein, M. T. "Asphaltene reaction pathways, 5. Chemical and mathematical modeling". *Chemical Engineering Science* 44(2) (1989) 393-404.
- Savage, P. E., Klein, M. T. "Discrimination between molecular and free-radical models of 1-phenyl-dodecane pyrolysis". *Industrial Engineering Chemistry Research* 26(2) (1987) 374-376.
- Schucker, R. C. "Measurement dependent variations in asphaltene thermal cracking kinetics". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 28(3) (1983) 683-690.
- Schuit, G. C. A., Gates, B. C. "Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization". *AIChE Journal* 19(3) (1973) 417-438.
- Seki, H., Kumata, F. "Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization". *Energy Fuels* 14(5) (2000) 980-985.
- Sharma, A., Groenzin, H., Tomita, A., Mullins, O. C. "Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM". *Energy Fuels* 16(2) (2002) 490-496.
- Shirokoff, J. W., Siddiqui, M. N., Ali, M. F. "Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction". *Energy Fuels* 11(3) (1997) 561-565.
- Shiroto, Y., Nakata, S., Fukui, Y.; Takeuchi, C. "Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oils. 3. Characterization of products from catalytic hydroprocessing of Khafji vacuum residue". *Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development* 22(2) (1983) 248-257.
- Siddiqui, M. N., Ali, M. F., Shirokoff, J. "Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions". *Fuel* 81(1) (2002) 51-58.
- Speight, J. G. "The desulfurization of heavy oils and residua". Marcel Dekker. (1981).

Speight, J. G. "The chemical and physical structure of petroleum: Effects on recovery operations". *Journal Petroleum Science Engineering* 22(1-3) (1999a) 3-15.

Speight, J. G. "The chemistry and technology of petroleum". Marcel Dekker (1999b).

Speight, J. G. in "Asphaltenes and asphalts. 1. Developments in Petroleum Science". (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science. (1994) Chapter 2.

Speight, J. G., Moschopedis, S. E. "Chemistry of asphaltenes. Advances in chemistry series". (M. Joan Comstock, Editor). (1981) Chapter 1.

Speight, J. G., Moschopedis, S. E. "Some observations on the molecular nature of petroleum asphaltenes". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 24(4) (1979) 910-923.

Spengler, B., Bahr, U., Karas, M., Hillenkamp, F. "Postionization of laser-desorbed organic and inorganic compounds in a time of flight mass spectrometer". *Analytical Instrumentation* 17(1-2) (1988) 173-193.

Stanislaus, A., Fukase, S., Koide, R., Al-Barood, A., Marafi, A., Al-Jasem, F., Absi-Halabi, M. "Pilot plant study of the performance of an industrial  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in hydrotreatment of Kuwait atmospheric residue". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 44(4) (1999) 827-831.

Storm, D. A., Decanio, S. J., DeTar, M. M., Nero, V. P. "Upper bound on number average molecular weight of asphaltenes". *Fuel* 69(6) (1990) 735-738.

Strausz, O. P., Mojelsky, T. W., Lown, E. M. "The molecular structure of asphaltene: an unfolding story". *Fuel* 71(12) (1992) 1355-1363.

Takeuchi, C., Fukui, Y., Nakamura, M., Shiroto, Y. "Asphaltene cracking in catalytic hydrotreating of heavy oil.1. Processing of heavy oils by catalytic hydroprocessing and solvent deasphalting". *Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development* 22(2) (1983) 236-242.

Tanaka, R., Sato, S., Takanohashi, T., Hunt, J. E. Winans, R. E. "Analysis of the molecular weight distribution of petroleum asphaltenes using Laser Desorption-Mass Spectrometry". *Energy Fuels* 18(5) (2004) 1405-1413.

Tanaka, R., Waki, H., Ido, S., Akita, S., Yoshida, Y., Yoshida, T. *Rapid Communications Mass Spectrometry* 2(1) (1988) 151-156.

Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., Furuta, A. "Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil". *Catalysis Today* 43(3-4) (1998) 347-351.

Topsøe, H., Clausen, B. "Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization". *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 26(3-4) (1984) 395-420.

Trasobares, S., Callejas, M. A., Benito, A. M., Martinez, M. T., Severin, D., Brouwer, L. "Upgrading of a petroleum residue. Kinetics of Conradson carbon residue conversion". *Industrial Engineering Chemistry Research* 38(3) (1999) 938-943.

Trejo, F., Centeno, G., Ancheyta, J. "Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils". *Fuel* 83(16) (2004) 2169-2175.

Trejo, F. Precipitación, fraccionamiento y caracterización de asfaltenos de diferentes crudos. Tesis de Maestría. ESIQIE-IPN. (2002).

Usui, K., Kiden, K., Murata, S., Nomura, M., Trisunaryanti, W. "Catalytic hydrocracking of petroleum-derived asphaltenes by transition metal-loaded zeolite catalysts". *Fuel* 83(14-15) (2004) 1899-1906.

Ware, J. C., Dolbear, G. E. "Resid hydrotreating chemistry – Analyses of Hondo feed and product fractions". *Fuel Science Technology International* 8(6) (1990) 575-592.

Weller, S., Pelipetz, M. G., Friedman, S. "Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphalt". *Industrial Engineering Chemistry* 43(7) (1951) 1572-1575.

Whitehead, E. V. in "Asphaltenes and Asphalts. 1. Developments in Petroleum Science". (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science. (1994) Chapter 4.

Wiehe, I. A. "A solvent-resid phase diagram for tracking resid conversion". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31(2) (1992) 530-536.

Winans, R. E., Hunt, J. E. "An overview of resid characterization by mass spectrometry and small angle scattering techniques". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 44(4) (1999) 725-727.

Yang, M-G, Eser, S. "Fractionation and molecular analysis of a vacuum residue asphaltenes". *Preprints ACS Division of Fuel Chemistry* 44(4) (1999) 768-771.

Yang, X., Guin, J. A. "Diffusion-controlled adsorptive uptake of coal and petroleum asphaltenes in a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst". *Chemical Engineering Communications* 166(1) (1998) 57-79.

Yen, T. F., Chilingarian, G. V. in "Asphaltenes and Asphalts. 1. Developments in Petroleum Science". (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science. (1994) Chapter 1.

Zhan, C., Lee, C. W., Keogh, R. A., Demirel, B., Davis, B. H. "Thermal and catalytic conversion of asphaltenes". *Fuel* 80(8) (2001) 1131-1146.

Zou, R.; Liu, L. in *Asphaltenes and Asphalts, 1 Developments in Petroleum Science*". (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science. (1994) Chapter 14.

## 7 ANEXOS

### 7.1 Programa en Fortran para el ajuste de datos mediante el modelo sencillo de ley de potencias

```
INTEGER LDR, NOBS, NPARM
PARAMETER (NOBS=63, NPARM=4, LDR=NPARM)
INTEGER IDERIV, IPARAM(6), IRANK, IWK(NPARM), NOUT
REAL ABS, DFE, R(LDR, NPARM), RPARAM(7), SCALE(NPARM), SSE, THETA(NPARM), WK(11*NPARM+4)
INTRINSIC ABS
EXTERNAL EXAMPL, R2LIN, R8LIN, UMACH, WROPT, WRRRN
DATA THETA/1000000, 10000, 2.1, 1.2/
CALL UMACH (2, NOUT)
IDERIV = 0
CALL R8LIN (IPARAM, RPARAM)
RPARAM(3) = 0.0
RPARAM(4) = 0.0
IPARAM(6) = 0
SCALE(1) = 1.0/ABS(THETA(1))
SCALE(2) = 1.0/ABS(THETA(2))
SCALE(3) = 1.0/ABS(THETA(3))
SCALE(4) = 1.0/ABS(THETA(4))
CALL R2LIN (EXAMPL, NPARM, IDERIV, THETA, R, LDR, IRANK, DFE, SSE, IPARAM, RPARAM, SCALE, IWK, WK)
WRITE (NOUT,*) 'THETA = ', THETA
WRITE (NOUT,*) 'IRANK = ', IRANK, ' DFE = ', DFE, ' SSE = ', SSE
WRITE (NOUT,*) 'Number of iterations = ', IPARAM(3)
WRITE (NOUT,*) 'Number of SSE evaluations = ', IPARAM(4)
END
SUBROUTINE EXAMPL (NPARM, THETA, IOPT, IOBS, FRQ, WT, E, DE, IEND)
INTEGER NPARM, IOPT, IOBS, IEND
REAL THETA(NPARM), FRQ, WT, E, DE(1)
INTEGER NOBS
PARAMETER (NOBS=63)
REAL EXP, XDATA1(NOBS), XDATA2(NOBS), XDATA3(NOBS), YDATA(NOBS)
INTRINSIC EXP
*
**          Asphaltenes concentration Y (% w)
**
DATA YDATA/ 10.91,5.83, 5.34, 4.85, 3.92, 3.22, 2.38,
& 10.91,5.15, 4.81, 4.04, 3.61, 2.65, 1.87,
& 10.91,4.55, 4.00, 3.57, 2.97, 2.29, 1.50,
& 10.91,5.44, 5.00, 4.22, 3.65, 3.03, 2.16,
& 10.91,4.21, 4.00, 3.60, 3.06, 2.26, 1.71,
& 10.91,4.04, 3.43, 3.09, 2.50, 1.78, 1.25,
& 10.91,4.55, 4.37, 3.90, 2.97, 2.23, 1.58,
& 10.91,3.96, 3.53, 2.94, 2.43, 1.82, 1.41,
& 10.91,3.59, 2.97, 2.50, 1.96, 1.49, 1.03/

**          Tau X1 (h)
**
DATA XDATA1/0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
& 0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03/
*
**          Temperature X2 (K)
**
DATA XDATA2/653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
& 673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
& 693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15,
& 653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
& 673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
& 693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15,
```

```

&          653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
&          673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
&          693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15/

**          Conc H2 X3
**
DATA XDATA3/4.224E-4,4.117E-4,4.111E-4,4.106E-4,4.093E-4,4.076E-4, 4.069E-4,
&          4.398E-4,4.281E-4,4.271E-4,4.270E-4,4.256E-4,4.223E-4,4.218E-4,
&          4.575E-4,4.392E-4,4.392E-4,4.377E-4,4.363E-4,4.331E-4,4.268E-4,
&          5.127E-4,5.007E-4,5.001E-4,4.993E-4,4.985E-4,4.975E-4,4.924E-4,
&          5.339E-4,5.179E-4,5.173E-4,5.167E-4,5.165E-4,5.139E-4,5.092E-4,
&          5.554E-4,5.368E-4,5.358E-4,5.348E-4,5.339E-4,5.273E-4,5.207E-4,
&          6.031E-4,5.903E-4,5.901E-4,5.895E-4,5.877E-4,5.864E-4,5.835E-4,
&          6.280E-4,6.117E-4,6.110E-4,6.107E-4,6.098E-4,6.061E-4,5.995E-4,
&          6.534E-4,6.312E-4,6.296E-4,6.271E-4,6.246E-4,6.193E-4,6.171E-4/

IF (IOBS .LE. NOBS) THEN
WT = 1.0E0
FRQ = 1.0E0
IEND = 0
E = YDATA(IOBS)-(THETA(1)*EXP(-THETA(2)/1.987/XDATA2(IOBS))*
& XDATA1(IOBS)*(XDATA3(IOBS)**THETA(4))*(THETA(3)-1)+
& 10.91*(1-THETA(3))**(1/(1-THETA(3)))

ELSE
IEND = 1
END IF
RETURN
END

```

## 7.2 Programa en Fortran para el ajuste de datos mediante el modelo que considera a los asfaltenos como moléculas más y menos reactivas

```

INTEGER LDR, NOBS, NPARM
PARAMETER (NOBS=63, NPARM=6, LDR=NPARM)
INTEGER IDERIV, IPARAM(6), IRANK, IWK(NPARM), NOUT
REAL ABS, DFE, R(LDR, NPARM), RPARAM(7), SCALE(NPARM), SSE, THETA(NPARM), WK(11*NPARM+4)
INTRINSIC ABS
EXTERNAL EXAMPL, R2LIN, R8LIN, UMACH, WROPT, WRRRN
DATA THETA/0.8, 100000, 100000, 100, 100, 1.7/
CALL UMACH (2, NOUT)
IDERIV = 0
CALL R8LIN (IPARAM, RPARAM)
RPARAM(3) = 0.0
RPARAM(4) = 0.0
IPARAM(6) = 0
SCALE(1) = 1.0/ABS(THETA(1))
SCALE(2) = 1.0/ABS(THETA(2))
SCALE(3) = 1.0/ABS(THETA(3))
SCALE(4) = 1.0/ABS(THETA(4))
SCALE(5) = 1.0/ABS(THETA(5))
SCALE(6) = 1.0/ABS(THETA(6))
CALL R2LIN (EXAMPL, NPARM, IDERIV, THETA, R, LDR, IRANK, DFE, SSE, IPARAM, RPARAM, SCALE, IWK, WK)
WRITE (NOUT,*) 'THETA = ', THETA
WRITE (NOUT,*) 'IRANK = ', IRANK, ' DFE = ', DFE, ' SSE = ', SSE
WRITE (NOUT,*) 'Number of iterations = ', IPARAM(3)
WRITE (NOUT,*) 'Number of SSE evaluations = ', IPARAM(4)
CALL WROPT (-6, 2, 1)
END
SUBROUTINE EXAMPL (NPARM, THETA, IOPT, IOBS, FRQ, WT, E, DE, IEND)
INTEGER NPARM, IOPT, IOBS, IEND
REAL THETA(NPARM), FRQ, WT, E, DE(1)
INTEGER NOBS
PARAMETER (NOBS=63)
REAL EXP, XDATA1(NOBS), XDATA2(NOBS), XDATA3(NOBS), YDATA(NOBS)
INTRINSIC EXP
*
**          Asphaltenes concentration Y (%w)
**
DATA YDATA/ 10.91,5.83, 5.34, 4.85, 3.92, 3.22, 2.38,
&          10.91,5.15, 4.81, 4.04, 3.61, 2.65, 1.87,
&          10.91,4.55, 4.00, 3.57, 2.98, 2.29, 1.55,
&          10.91,5.44, 5.00, 4.22, 3.65, 2.83, 2.10,

```

```

&      10.91,4.34, 4.00, 3.60, 3.06, 2.26, 1.67,
&      10.91,4.04, 3.43, 3.09, 2.50, 1.78, 1.25,
&      10.91,4.55, 4.37, 3.90, 2.97, 2.26, 1.63,
&      10.91,3.96, 3.53, 2.94, 2.45, 1.82, 1.35,
&      10.91,3.59, 2.97, 2.50, 2.01, 1.49, 1.03/

```

```

**      Tau X1 (h)

```

```

**
DATA XDATA1/0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03,
&      0, .67, .8, 1, 1.33, 2, 3.03/

```

```

*
**      Temperature X2 (K)

```

```

DATA XDATA2/653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
&      673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
&      693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15,
&      653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
&      673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
&      693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15,
&      653.15,653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15, 653.15,
&      673.15,673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15, 673.15,
&      693.15,693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15, 693.15/

```

```

**      Conc H2 X3

```

```

DATA XDATA3/4.224E-4,4.117E-4,4.111E-4,4.106E-4,4.093E-4,4.076E-4, 4.069E-4,
&      4.398E-4,4.281E-4,4.271E-4,4.270E-4,4.256E-4,4.223E-4,4.218E-4,
&      4.575E-4,4.392E-4,4.392E-4,4.377E-4,4.363E-4,4.331E-4,4.268E-4,
&      5.127E-4,5.007E-4,5.001E-4,4.993E-4,4.985E-4,4.975E-4,4.924E-4,
&      5.339E-4,5.179E-4,5.173E-4,5.167E-4,5.165E-4,5.139E-4,5.092E-4,
&      5.554E-4,5.368E-4,5.358E-4,5.348E-4,5.339E-4,5.273E-4,5.207E-4,
&      6.031E-4,5.903E-4,5.901E-4,5.895E-4,5.877E-4,5.864E-4,5.835E-4,
&      6.280E-4,6.117E-4,6.110E-4,6.107E-4,6.098E-4,6.061E-4,5.995E-4,
&      6.534E-4,6.312E-4,6.296E-4,6.271E-4,6.246E-4,6.193E-4,6.171E-4/

```

```

IF (OBS .LE. NOBS) THEN
WT = 1.0E0
FRQ = 1.0E0
IEND = 0

```

```

C  FUNCION OBJETIVO

```

```

E=YDATA(IOBS)-10.91*(THETA(1)*EXP(-THETA(2))*EXP(-THETA(4)/
&1.987/XDATA2(IOBS))*XDATA3(IOBS)**THETA(6)*XDATA1(IOBS))+
&(1-THETA(1))*EXP(-THETA(3))*EXP(-THETA(5)/1.987/XDATA2(IOBS))*
&XDATA3(IOBS)**THETA(6)*XDATA1(IOBS)))

```

```

ELSE
IEND = 1
END IF
RETURN
END

```

## 7.3 Programa en Matlab para el ajuste de datos del fraccionamiento de asfaltos mediante GPC

### a) Programa principal para la minimización de los parámetros cinéticos

```
clc
clear
format long
global XC
k=[1 1 1];
lb=[0 0 0];
ub=[10 10 10];
options=optimset('TolX',1e-8,'MaxFunEvals',1000000,'LevenbergMarquardt','on')
[k,fval] = fmincon(@mixto3lumps,k,[],[],[],[],lb,ub)%,options)
%[k,fval] = fminsearch(@mixto3lumps,k,options)
a = k(1)
b = k(2)
c = k(3)

XE1=[0.2102 0.3644 0.4254]; % valores iniciales

tiempo1 = 3.03;
tiempo2 = 2.00;
tiempo3 = 1.33;
tiempo4 = 1.00;
tiempo5 = 0.80;
tiempo6 = 0.67;

suma = 0;
tf = tiempo1;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]

tf = tiempo2;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]

tf = tiempo3;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]

tf = tiempo4;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]

tf = tiempo5;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]

tf = tiempo6;
y0 = XE1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)]
```

### b) Programa que contiene los valores experimentales

```
function f=mixto3lumps(k)
global XC
clc
XE1=[0.2102 0.3644 0.4254]; % fracción inicial en el crudo Maya
```

```

XS1=[0.0090 0.0826 0.9085];
XS2=[0.0273 0.1641 0.8086];
XS3=[0.0587 0.2333 0.7080];
XS4=[0.0968 0.3036 0.5996];
XS5=[0.1217 0.3309 0.5474];
XS6=[0.1446 0.3317 0.5237];

tiempo1 = 3.03;
tiempo2 = 2.00;
tiempo3 = 1.33;
tiempo4 = 1.00;
tiempo5 = 0.80;
tiempo6 = 0.67;

suma = 0;
tf = tiempo1;
y0 = XE1;
XE = XS1;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

tf = tiempo2;
y0 = XE1;
XE = XS2;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

tf = tiempo3;
y0 = XE1;
XE = XS3;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

tf = tiempo4;
y0 = XE1;
XE = XS4;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

tf = tiempo5;
y0 = XE1;
XE = XS5;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

tf = tiempo6;
y0 = XE1;
XE = XS6;
tspan = [0 tf];
[t,y]=ode45(@Sistemamixto3lumps,tspan,y0,[],k);
XC=[XC(1) XC(2) XC(3)];
suma = suma + sum((XC-XE).^2);

f = suma

```

### c) Función objetivo que se minimizará

```

function dydt = Sistemamixto3lumps(t,y,k)
global XC;

dydt = [-k(1)*y(1)-k(2)*y(1)
        k(1)*y(1)-k(3)*y(2)
        k(2)*y(1)+k(3)*y(2)
        ];
XC=y;

```

## 7.4 Artículos publicados como resultado de esta tesis

### *Revistas internacionales*

#### *Publicados:*

1. Trejo, F., Ancheyta, J., Centeno, G., Marroquín, G. "Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters". *Catalysis Today* 109(1-4) (2005) 178-184.
2. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Speight, J.G. "Asphaltene characterization as function of time-on-stream during hydroprocessing of Maya crude". *Catalysis Today* 109(1-4) (2005) 162-166.
3. Trejo, F., Ancheyta, J. "Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude". *Catalysis Today* 109 (1-4) (2005) 99-103.
4. Trejo, F., Centeno, G., Ancheyta, J. "Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils". *Fuel* 83(16) (2004) 2169-2175.
5. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F. "Effects of catalyst properties on asphaltenes composition during hydrotreating of heavy oils". *Petroleum Science Technology* 22(1-2) (2004) 219-225.
6. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G. "Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes". *Energy Fuels* 17(5) (2003) 1233-1238.
7. Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., Torres, A. "Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents". *Energy Fuels* 16(5) (2002) 1121-1127.

#### *Enviados:*

1. Trejo, F., Ancheyta, J., Herod, A. A., Kandiyoti, R., Morgan, T. J. "Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR and XRD". *Fuel*.
2. Trejo, F., Ancheyta, J. "Comparison of different power-law kinetic models for hydrocracking of asphaltenes". *Petroleum Science Technology*.

### *Revistas nacionales*

1. Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J. Carlos, A. "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión". *Revista Sociedad Química de México* 48 (2004) 186-195.

### *Trabajos presentados en congresos*

#### Presentación póster:

Trejo, F., Ancheyta, J. "Effect of reaction conditions during hydrocracking of asphaltenes". 13<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. July 11-16<sup>th</sup> 2004. Paris, France.