



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

*ESTUDIO DE LA HIDRODESINTEGRACION CATALITICA
DE ASFALTENOS EN UN REACTOR BATCH*

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

ING. QUIMICA-INGENIERIA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

ARMANDO NOYOLA RIVERA

TUTOR:

DR. JORGE ANCHEYTA JUAREZ

2007





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.

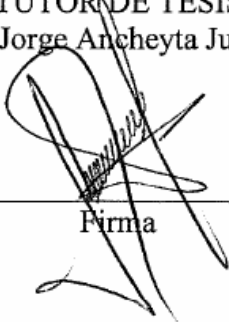
JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Najera
Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero
Vocal: Dr. Fernando Trejo Zárraga
1^{er}. Suplente: Dr. Mohan Singh
2^{do}. Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez

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 continuar con mi formación profesional.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades recibidas para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Jorge Ancheyta Juárez porque siempre me brindó su apoyo, su tiempo y su valiosa amistad.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por sus comentarios valiosos y su disposición en todo momento.

Al Dr. Luis Cedeño Caero por todos sus comentarios valiosos.

Al Dr. Fernando Trejo Zárraga por todos los comentarios y apoyos recibidos durante este trabajo pero sobre todo por brindarme su amistad.

Al Dr. Mohan Singh por sus comentarios y el apoyo recibido para la elaboración de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mis padres, por su apoyo incondicional y sobre todo por su invaluable cariño.

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

A todos mis amigos a quienes les agradezco su amistad, su confianza y todos los buenos momentos que compartimos.

En especial, a mi esposa Mary Carmen por apoyarme en todo momento y sobre todo por tu cariño y comprensión.

CONTENIDO		Página
LISTA DE TABLAS		v
LISTA DE FIGURAS		ix
RESUMEN		xv
ABSTRACT		xvii
INTRODUCCION		xix
OBJETIVOS		xxiii
CAPITULO 1		
1 GENERALIDADES SOBRE ASFALTENOS.		1
1.1 Fracciones del petróleo.		2
1.1.1 <i>Asfaltenos, Carbenos y Carboides.</i>		2
1.1.2 <i>Resinas y aceites.</i>		2
1.2 Propiedades principales de los asfaltenos.		3
1.2.1 <i>Estructura de los asfaltenos.</i>		3
1.2.2 <i>Peso molecular de los asfaltenos.</i>		7
1.3 Separación de los asfaltenos y efecto de las condiciones de precipitación.		8
1.3.1 <i>Tipo de agente precipitante.</i>		11
1.3.2 <i>Efecto de la relación disolvente/carga.</i>		12
1.3.3 <i>Efecto del tiempo de contacto.</i>		14
1.3.4 <i>Efecto de la temperatura.</i>		15
1.3.5 <i>Naturaleza del crudo.</i>		16
1.3.6 <i>Efecto del lavado de los asfaltenos.</i>		16
1.3.7 <i>Secado de los asfaltenos.</i>		22
CAPITULO 2		
2 HIDRODESINTEGRACION DE ASFALTENOS.		
2.1 Hidrotratamiento de crudos pesados.		25
2.2 Reacciones comunes de los asfaltenos.		27

2.3	<i>Cambios estructurales de los asfaltenos durante la hidrodesintegración.</i>	31
2.4	<i>Cinética de la hidrodesintegración de asfaltenos.</i>	33
2.4.1	<i>Estudios cinéticos con crudos hidrotratados.</i>	33
2.4.2	<i>Estudios cinéticos con asfaltenos puros.</i>	35
2.4.3	<i>Efecto de las condiciones de reacción.</i>	44

CAPITULO 3

3 EXPERIMENTACION.

3.1	<i>Materias primas.</i>	51
3.1.1	<i>Crudo.</i>	51
3.1.2	<i>Catalizador.</i>	51
3.1.3	<i>Disolventes.</i>	52
3.1.4	<i>Gases.</i>	52
3.2	<i>Equipo experimental.</i>	52
3.2.1	<i>Reactor de extracción de asfaltenos.</i>	53
3.2.2	<i>Planta para la activación del catalizador.</i>	55
3.2.3	<i>Sistema de hidrodesintegración de asfaltenos.</i>	56
3.3	<i>Pruebas experimentales.</i>	58
3.3.1	<i>Precipitación de asfaltenos de crudo Maya.</i>	59
3.3.2	<i>Purificación de los asfaltenos de crudo Maya.</i>	60
3.3.3	<i>Verificación de insolubles en tolueno presentes en los asfaltenos.</i>	61
3.3.4	<i>Activación del catalizador.</i>	62
3.3.5	<i>Hidrodesintegración de asfaltenos.</i>	65
3.3.6	<i>Secuencia de separación de productos de reacción.</i>	68

CAPITULO 4

4	RESULTADOS Y DISCUSION.	
4.1	<i>Asfaltenos presentes en el Crudo Maya.</i>	71
4.2	<i>Catalizador utilizado en las reacciones.</i>	72
4.3	<i>Efecto de la temperatura en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.</i>	73
4.4	<i>Cinética de la reacción.</i>	79
4.4.1	<i>Modelo cinético por pseudocomponentes general.</i>	79
4.4.2	<i>Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS1.</i>	82
4.4.3	<i>Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS2.</i>	83
4.4.4	<i>Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS3.</i>	84
4.4.5	<i>Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS4.</i>	85
4.4.6	<i>Predicciones con el modelo de reacción simplificado por pseudocomponentes MCPS4.</i>	86
4.4.7	<i>Energía de activación y factores de frecuencia.</i>	91
4.5	<i>Validación del programa empleado para la optimización de las constantes cinéticas.</i>	93
4.6	<i>Comparación de los valores de las constantes cinéticas reportadas en la literatura con los valores determinados en el presente trabajo.</i>	106
5	CONCLUSIONES.	111
6	BIBLIOGRAFIA.	113

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Intervalos de composición de las fracciones de asfaltenos, resinas y aceites presentes en el petróleo (Speight, 1998).	3
Tabla 1.2. Métodos estandarizados para la precipitación de asfaltenos (Speight, 1998).	10
Tabla 1.3. Efecto del tipo de purificación en las propiedades de los asfaltenos (Alboudwarej y col., 2002).	20
Tabla 2.1. Propiedades de los asfaltenos en la alimentación y en residuo hidrotratado del crudo Hondo (Ware y Dolbear, 1990).	32
Tabla 2.2. Propiedades de los catalizadores A, B y C empleados por Marafi y col. (2003) .	34
Tabla 2.3. Condiciones de operación para estudios del efecto de la temperatura y el espacio velocidad (Marafi y col., 2003).	34
Tabla 2.4. Resultados del hidrotratamiento de un residuo atmosférico de Kuwait (Marafi y col., 2003).	34
Tabla 2.5. Resumen de combinaciones analizadas para las rutas de reacción de los asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).	39
Tabla 2.6. Parámetros cinéticos obtenidos para la hidrodésintegración térmica de asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).	41
Tabla 2.7. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración térmica de asfaltenos de crudo sintético (Martínez y col., 1997).	42
Tabla 2.8. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración catalítica de asfaltenos provenientes de un crudo sintético (Benito y col., 1997).	43
Tabla 2.9. Condiciones experimentales para la pirólisis de los asfaltenos (Savage y Klein, 1998b).	45
Tabla 2.10. Propiedades de los soportes (Al_2O_3) (Savage y Klein, 1998b).	48

Tabla 2.11. Resumen de resultados de las reacciones de asfaltenos a 400 °C y 60 min (Savage y Klein, 1998b).	50
Tabla 3.1. Propiedades del crudo Maya.	51
Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas del catalizador.	51
Tabla 3.3. Condiciones experimentales para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya.	65
Tabla 4.1. Porcentaje de asfaltenos precipitados sin purificar.	71
Tabla 4. 2. Catalizador adicionado en cada reacción.	72
Tabla 4.3. Nomenclatura de pseudocomponentes para los modelos cinéticos.	79
Tabla 4.4. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes general.	81
Tabla 4.5. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS1.	82
Tabla 4.6. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS2.	83
Tabla 4.7. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS3.	84
Tabla 4.8. Resultados obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4.	85
Tabla 4.9. Valores estadísticos de la curva fracción calculada vs experimental.	90
Tabla 4.10. Energía de activación y factor de frecuencia para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4.	91
Tabla 4.11. Valores de constantes cinéticas con los datos experimentales de Soodhoo y Phillips (1988b) y los determinados en este trabajo.	93

Tabla 4.12. Valores de constantes cinéticas con los datos experimentales de Soodhoo y Phillips (1988b) intercambiando los valores de las constantes cinéticas de las reacciones asfaltenos a coque por la constante de la reacción de asfaltenos a gases.	103
Tabla 4.13. Valores estadísticos de la gráfica de la fracción calculada vs fracción experimental y análisis de valores residuales.	106
Tabla 4.14. Comparativo de los resultados reportados por Soodhoo y Phillips (1988b) con los obtenidos en este trabajo para la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos.	107
Tabla 4.15. Comparativo de los resultados reportados por Soodhoo y Phillips (1988b) (intercambiando las constantes cinéticas de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para la temperatura de 400 °C) con los obtenidos en este trabajo para la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos.	109
Tabla 4.16. Comparación de los resultados reportados por Soodhoo y Phillips (1988b) con valores determinados en este trabajo y con los obtenidos en este trabajo para la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos.	110

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Representación simplificada de la separación del petróleo en seis fracciones (Speight, 1998).	1
Figura 1.2. Estructura hipotética de los asfaltenos (Beaton y Bertolacini, 1991).	5
Figura 1.3. Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya (Altamirano y col., 1986).	6
Figura 1.4. Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (Speight y Moschopedis, 1979).	6
Figura 1.5. Estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de: a) California y b) Venezuela (Speight y Moschopedis, 1979).	7
Figura 1.6. Variación en la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extra-pesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo (<i>n</i> -pentano) usado (Speight y Moschopedis, 1981).	12
Figura 1.7. Efecto de la relación disolvente/carga en la extracción de asfaltenos. (○), disolvente de refinería, (●) <i>n</i> -C5. (*) Repeticiones con disolvente de refinería (Ancheyta y col., 2002).	13
Figura 1.8. Efecto de la relación heptano/Bitumen en la precipitación de asfaltenos del bitumen de Athabasca a 23 °C (Alboudwarej y col., 2002).	13
Figura 1.9. Efecto del tiempo de contacto en la precipitación de asfaltenos provenientes del bitumen de Athabasca a 23 °C y relación de <i>n</i> -heptano/bitumen de 40:1 (Alboudwarej y col., 2002).	14
Figura 1.10. Representación esquemática de diversos métodos para la purificación de los asfaltenos (Alboudwarej y col., 2002).	19
Figura 1.11. Efecto del tipo de proceso de purificación sobre el peso molecular de los asfaltenos de bitumen de Athabasca: (●), purificados mediante Soxhlet; (■), purificados mediante sonificado; (◆), purificados mediante filtración; (▲), sin purificar (Alboudwarej y col., 2002).	21
Figura 1.12. Efecto de las condiciones de secado en la solubilidad de los asfaltenos: (◆), aire a 22.5 °C; (●), nitrógeno a 22.5 °C; (■), aire a 59 °C; (▲), aire a 114 °C (Alboudwarej y col., 2002).	22

Figura 2.1. Secuencia probable con la que se destruyen las micelas de asfaltenos durante la hidrodesintegración (Takeuchi y col., 1983).	29
Figura 2.2. Ruptura de una porfirina (Furimsky y Masoth, 1999).	30
Figura 2.3. Modelo generalizado de reacciones de hidrodesintegración térmica de asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).	39
Figura 2.4. Modelo de reacciones de hidrodesintegración térmica de asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).	40
Figura 2.5. Modelo cinético para la hidrodesintegración térmica de asfaltenos de crudo sintético (Martínez y col., 1997).	41
Figura 2.6. Modelo cinético para la hidrodesintegración catalítica de asfaltenos provenientes de un crudo sintético (Benito y col., 1997).	43
Figura 2.7. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos: a) 350°C; b) 400 °C; c) 450°C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; ●, gases (Savage y Klein, 1998b).	46
Figura 2.8. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de hidrógeno: a) 400 °C; b) 450°C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (Savage y Klein, 1998b).	47
Figura 2.9. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de disolvente a 400 °C: a) pirólisis en tetralina; b) pirólisis en tolueno; c) pirólisis en tolueno y presencia de hidrógeno: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (Savage y Klein, 1998b).	47
Figura 2.10. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de catalizador a 400°C: a) soporte 1; b) soporte 2: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (Savage y Klein, 1998b).	48
Figura 3.1. Reactor Parr usado para la precipitación de asfaltenos.	53
Figura 3.2. Equipo para la filtración y purificación de asfaltenos, (a) Filtración de asfaltenos, (b) Purificación de asfaltenos.	54
Figura 3.3. Planta de activación del catalizador.	55
Figura 3.4. Sistema de hidrodesintegración de asfaltenos.	56
Figura 3.5. Sistema de evaporación de disolventes.	57

Figura 3.6. Sistema de extracción sólido-líquido de productos de reacción.	58
Figura 3.7. Rampa de activación de catalizador.	64
Figura 4.1. Distribución de productos en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano a 380 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.	74
Figura 4.2. Distribución de productos en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano a 400 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.	73
Figura 4.3. Distribución de productos en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano a 410 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.	75
Figura 4.4. Porcentaje en peso de asfaltenos vs tiempo de reacción en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.	75
Figura 4.5. Porcentaje en peso de maltenos vs tiempo de reacción en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano: (○), 380°C; (●), 400°C; (□), 410°C.	76
Figura 4.6. Porcentaje en peso de coque vs tiempo de reacción en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.	77
Figura 4.7. Porcentaje en peso de gases vs tiempo de reacción en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.	78
Figura 4.8. Esquema de reacción general por pseudocomponentes para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano.	80
Figura 4.9. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS1 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano.	82
Figura 4.10. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS2 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano.	83
Figura 4.11. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS3 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en <i>n</i> -hexadecano.	84

- Figura 4.12.** Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano. 85
- Figura 4.13.** Comparación de los resultados experimentales (■, ◆) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos. 86
- Figura 4.14.** Comparación de los resultados experimentales (▲, ●) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C: (▲), coque; (●), gases. 87
- Figura 4.15.** Comparación de los resultados experimentales (■, ◆) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 400 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos. 87
- Figura 4.16.** Comparación de los resultados experimentales (▲, ●) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 400 °C: (▲), coque; (●), gases. 88
- Figura 4.17.** Comparación de los resultados experimentales (■, ◆) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 410 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos. 88
- Figura 4.18.** Comparación de los resultados experimentales (▲, ●) con los valores calculados (—) el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 410 °C: (▲), coque; (●), gases. 89
- Figura 4.19.** Fracciones calculadas con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 vs fracciones experimentales para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases. 90
- Figura 4.20.** Valores residuales: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases. 91

- Figura 4.21.** Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (---) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 350 °C. 94
- Figura 4.22.** Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (---) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 375 °C. 94
- Figura 4.23.** Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (---) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C. 95
- Figura 4.24.** Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 350 °C, con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○). 96
- Figura 4.25.** Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 375 °C, con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○). 96
- Figura 4.26.** Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C, con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○). 97
- Figura 4.27.** Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos. Con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) 350 °C; (■) 375 °C; (▲) 400 °C y con constantes calculadas en este trabajo (○) 350 °C; (□) 375 °C; (△) 400 °C. 97
- Figura 4.28.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 350 °C. 98
- Figura 4.29.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 375 °C. 99

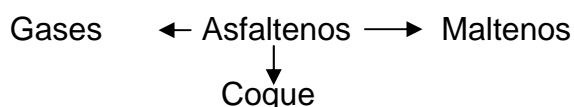
- Figura 4.30.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 400 °C. 99
- Figura 4.31.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 350, 375 y 400 °C. 100
- Figura 4.32.** Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, con valores calculados empleando constantes originales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—), con valores empleando las constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y de asfaltenos a coque (---) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C. 101
- Figura 4.33.** Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C. Con constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (△) y con constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque (○). 101
- Figura 4.34.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y con constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 400 °C. 102
- Figura 4.35.** Fracciones calculados vs fracciones experimentales para los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**: x, (MSP1) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas reportadas; +, (MSP2) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para 400 °C: *, (MSP3) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo. 104
- Figura 4.36.** Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas en la literatura y determinadas en este trabajo para los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**: x, (MSP1) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas reportadas; +, (MSP2) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para 400 °C: *, (MSP3) **Modelo Soodhoo y Phillips (1988b)** con valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo. 105

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en un reactor batch a las temperaturas de 380, 400 y 410 °C, empleando *n*-hexadecano como disolvente, tiempos de reacción de 0 a 60 minutos y un catalizador a base de níquel-molibdeno. Las relaciones de disolvente/asfaltenos y asfaltenos/catalizador se mantuvieron constantes en 40 g/g y 5 g/g respectivamente. El reactor se presionó con hidrógeno de tal manera que la presión a la temperatura de reacción se mantuviera constante en 20 kg/cm² durante.

Los productos de la reacción se separaron con base en su solubilidad en los diferentes disolventes empleados. Se separaron cuatro fracciones correspondientes a los gases, coque (insolubles en tolueno), asfaltenos (solubles en tolueno pero insolubles en *n*-heptano) y maltenos (solubles en tolueno y *n*-heptano). La cuantificación de cada fracción obtenida se realizó mediante análisis gravimétrico. Debido a que se requirió cierto tiempo para el calentamiento y enfriamiento de la mezcla de reacción fue necesario considerar dicho tiempo para poder modelar la cinética de la reacción de hidrodeseintegración de asfaltenos.

Se utilizó el siguiente sistema de reacción para modelar la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya, el cual se basa en cuatro pseudocomponentes (asfaltenos, maltenos, gases y coque) y considera que las reacciones son irreversibles de pseudoprimer orden:



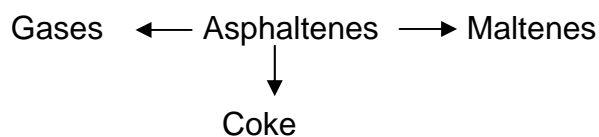
Los rendimientos de productos calculados con el modelo cinético fueron cercanos a los datos experimentales. También se observó que bajo las condiciones de reacción de este trabajo, la hidrodeseintegración de asfaltenos no fue tan severa como reportan otros autores.

ABSTRACT

Catalytic hydrocracking of Maya crude asphaltenes was carried out in a batch reactor at 380, 400 and 410 °C, using n-hexadecane as solvent. The reaction time was varied in the range of 0 to 60 minutes and a commercial NiMo-based catalyst was used. The solvent/asphaltenes and asphaltenes/catalyst ratios were kept constant at 40 g/g and 5 g/g, respectively. The reactor was pressurized with hydrogen in order to have a total pressure of 20 kg/cm² at all reaction temperatures.

The products of the reaction were separated based on their solubility properties in the different used solvents. The products were separated in four fractions: gases, coke (insolubles in toluene), asphaltenes (solubles in toluene but insolubles in n-heptane) and maltenes (solubles in toluene and n-heptane). The quantification of each fraction was carried out by gravimetric analysis. The heating up and cooling down periods were taken into account for obtaining the kinetic model of the catalytic hydrocracking of asphaltenes.

The following reaction scheme was used to model the catalytic hydrocracking of asphaltenes obtained from Maya crude, which is based on four pseudocomponents (asphaltenes, maltenes, gases and coke) and assumes that the reactions are irreversible of pseudo first order:



Calculated product yields by using the proposed kinetic model were in agreement with experimental data. It was also observed that under the reaction conditions of this work, the asphaltenes hydrocracking was not as severe as reported by other authors.

INTRODUCCION

Los asfaltenos son las moléculas más complejas presentes en el petróleo, las cuales consisten de compuestos aromáticos polinucleares que contienen constituyentes alquílicos, cicloalquílicos y heteroátomos. En general, los asfaltenos presentan alta aromaticidad (baja relación molar de H/C), contienen heteroátomos (S, N, O), metales (principalmente V y Ni) y poseen mayor peso molecular que las fracciones más ligeras del petróleo, es por eso que comúnmente se consideran como la fracción más difícil de procesar. Por otro lado, debido al incremento en la producción de petróleo más pesado los centros de refinación están enfrentando cambios drásticos en las propiedades del petróleo crudo a refinar. Estas nuevas cargas presentan mayor contenido de asfaltenos, lo que ocasiona que la refinación de estos tipos de crudos se vuelva más difícil de realizar.

En el caso particular del hidrotratamiento de crudo pesado, los asfaltenos pueden causar los siguientes problemas (**Callejas y Martínez, 2000; Calemma y col., 1998; Ancheyta y col., 2002**):

- Afectan la velocidad global de las reacciones de hidrotratamiento.
- Precipitan en la superficie del catalizador ocasionando que se bloqueen las entradas a los poros del catalizador (boca de poro).
- Actúan como precursores de coque, lo que finalmente origina la desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento.
- Pueden limitar el máximo nivel de conversión debido a la formación de lodos y sedimentos.

El problema principal causado por los asfaltenos es sin lugar a dudas la desactivación del catalizador, lo cual afecta la vida útil del catalizador y por lo tanto aumenta los costos del proceso de hidrotratamiento.

Dado que los asfaltenos son los componentes más difíciles de procesar y dificultan el proceso de hidrotratamiento es necesario comprender las propiedades y

cambios estructurales que esta fracción sufre durante el procesamiento de crudos pesados (**Benito y col., 1997**)

Es por este motivo que durante los últimos años se ha incrementado el estudio de las propiedades y de los cambios estructurales de los asfaltenos dado que la presencia de estos compuestos en el petróleo dificulta el proceso de hidrotratamiento del mismo.

Los estudios de los asfaltenos se han centrado principalmente en la elucidación de la estructura de los mismos (**Calemma y col., 1995; Trauth y col., 1993; Storm y col., 1994**) y muy poco se ha investigado sobre la cinética de la reacción.

Los asfaltenos sufren una gran variedad de reacciones bajo las condiciones empleadas en el proceso de refinación del petróleo debido a la complejidad de su estructura. La química de estas reacciones es completamente desconocida. Únicamente se han determinado el mecanismo de reacción y datos cinéticos de la pirólisis de compuestos modelo de asfaltenos (hidrocarburos nafténicos y compuestos aromáticos con sustituyentes alquílicos) (**Savage y Klein, 1987a; Savage y Klein, 1987b; Savage y Klein, 1988; Smith y Savage, 1991; Savage y col., 1985; Savage y col., 1985**).

La reactividad de los asfaltenos obtenidos de petróleo se ha estudiado mediante el tratamiento térmico bajo atmósfera de gas inerte a presiones bajas o elevadas en autoclaves (**Speight, 1987; Schucker y Keweshan, 1980; Nomura y col., 1981; Soodhoo y Phillips, 1988; Soodhoo y Phillips, 1988a; Martinez y col., 1997; Martinez y col., 1997a; Benito y col., 1997**). Existen algunas investigaciones que tratan sobre la reactividad de los asfaltenos obtenidos de residuo de petróleo (**Martinez y col., 1997a; Martinez y col., 1997b; Benito y col., 1997**) en el tratamiento bajo atmósfera de hidrógeno (con o sin catalizador) y sólo algunos abordan el estudio del tratamiento de los asfaltenos obtenidos de petróleo crudo (**Le Page y col., 1987; Sebor y col., 1981**).

Por lo anterior el objetivo de este trabajo es determinar la cinética de la hidrodesintegración de asfaltenos de crudo Maya durante el hidrotreatmento catalítico de los asfaltenos en *n*-hexadecano y postular un modelo cinético que permita predecir los resultados experimentales de manera adecuada.

La tesis se divide en cinco capítulos, los cuales tratan los temas indicados a continuación:

En el Capítulo 1 se proporciona información acerca de las fuentes de origen de los asfaltenos y sus propiedades principales además de mostrar las técnicas de separación así como el efecto de las condiciones de separación en las propiedades de los mismos.

El Capítulo 2 es una revisión de los estudios realizados en la hidrodesintegración de los asfaltenos, tanto en el crudo original como en asfaltenos puros, además de proporcionar información acerca de las principales reacciones, cambios estructurales y cinética de reacción de asfaltenos puros y en el crudo.

El Capítulo 3 presenta una descripción de la experimentación realizada en esta tesis y se divide en tres secciones, la primera describe las materias primas y disolventes empleados en la experimentación y las siguientes secciones proporcionan información acerca de los equipos y pruebas experimentales efectuadas.

En el Capítulo 4 se muestran y discuten los resultados obtenidos en este trabajo. También se realiza una comparación de los resultados con información reportada en la literatura.

Finalmente el Capítulo 5 se dedicó a las conclusiones derivadas de esta tesis.

OBJETIVOS

Objetivo General.

- Estudiar la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en un reactor batch empleando n-hexadecano como disolvente.

Objetivos Particulares.

- Realizar la hidrodésintegración de los asfaltenos de crudo Maya a diferentes condiciones de reacción empleando un catalizador a base de NiMo.
- Separar los diversos productos de reacción en base a su solubilidad mediante la modificación de los protocolos de separación reportados en la literatura.
- Obtener un modelo cinético para la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos que represente el comportamiento de los datos de concentración de los diversos componentes bajo las condiciones de reacción empleadas.
- Comparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con resultados reportados en la literatura.

1 GENERALIDADES SOBRE ASFALTENOS.

El tratamiento del petróleo o de un residuo con un hidrocarburo líquido de bajo punto de ebullición resulta en la separación de un material sólido (asfalteno) que presenta un color que va desde el café hasta el negro. En la **Figura 1.1** se ilustra el proceso de separación de los asfaltenos (**Speight, 1998**).

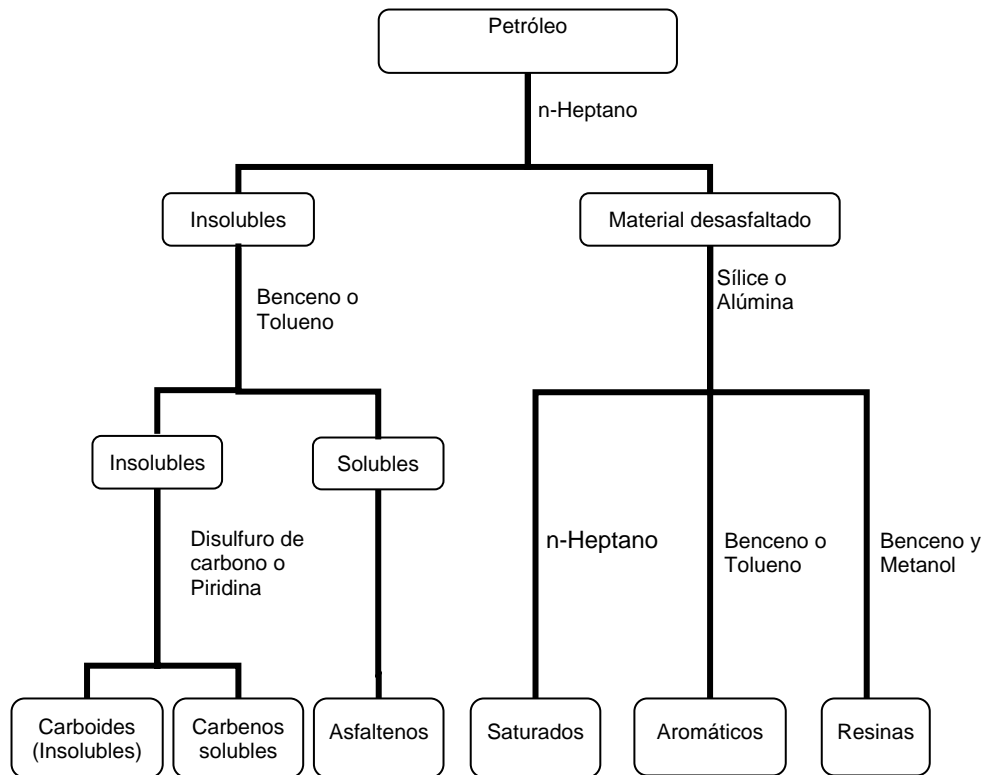


Figura 1.1. Representación simplificada de la separación del petróleo en seis fracciones (**Speight, 1998**).

Los disolventes comúnmente empleados para esta separación son *n*-pentano y *n*-heptano, aunque también se han usado otros hidrocarburos líquidos de menor peso molecular (**van Nes, 1995; Mitchel y Speight, 1973**).

1.1 *Fracciones del petróleo.*

1.1.1 *Asfaltenos, Carbenos y Carboides.*

Los asfaltenos que se obtienen de acuerdo al método ilustrado en la **Figura 1.1** a partir del petróleo, residuo, crudo pesado o bitumen se disuelven fácilmente en benceno, bisulfuro de carbono, cloroformo u otro hidrocarburo clorado. Sin embargo, en el caso de los materiales de alto peso molecular en los cuales es necesario utilizar un calentamiento intenso o prolongado para la obtención de los hidrocarburos, la fracción insoluble en *n*-pentano o *n*-heptano no se disuelve por completo en los disolventes antes mencionados, por lo que la definición de la fracción que compone a los asfaltenos se ha restringido al material insoluble en *n*-heptano o *n*-pentano y que se disuelve en disolventes como el benceno, tolueno, etc.

A los materiales insolubles en benceno o tolueno se les conoce como carbenos y carboides. Los carbenos son la fracción soluble en bisulfuro de carbono (o piridina) pero insoluble en benceno o tolueno, mientras que los carboides son la fracción insoluble en bisulfuro de carbono o piridina.

1.1.2 *Resinas y aceites.*

La porción del petróleo que es soluble en *n*-pentano o *n*-heptano se le conoce como maltenos. Esta fracción puede a su vez subdividirse mediante la percolación a través de sílice o alúmina. Mediante la elusión de este material con *n*-heptano se obtiene la fracción de saturados, al emplear benceno o tolueno se obtiene la fracción de aromáticos y finalmente se separa la fracción conocida como resinas mediante el empleo de una mezcla de benceno y metanol.

A la fracción soluble en *n*-pentano o *n*-heptano (resinas y aceites) se le conoce también como petrolenos cuando el material obtenido tiene bajo punto de

ebullición (<300°C a 700 mmHg) y que se puede destilar sin llevar a cabo una descomposición térmica, mientras que el término de maltenos se emplea de manera arbitraria para la fracción soluble en *n*-pentano o *n*-heptano que presenta un punto de ebullición relativamente alto (>300°C a 700 mmHg).

El petróleo presenta variaciones en las cantidades de asfaltenos, resinas y aceites (**Tabla 1.1**). Estas diferencias influyen de manera directa en el método empleado para refinar cada muestra.

Tabla 1.1. Intervalos de composición de las fracciones de asfaltenos, resinas y aceites presentes en el petróleo (**Speight, 1998**).

	Intervalo de composición (%peso)		
	Asfaltenos	Resinas	Aceites
Petróleo	<0.1-12	3-22	67-97
Crudo pesado	11-45	14-39	24-64
Residuo	11-29	29-39	?-49

1.2 *Propiedades principales de los asfaltenos.*

1.2.1 *Estructura de los asfaltenos.*

Usualmente se define a los asfaltenos como la parte más polar del petróleo crudo, los cuales constan de especies orgánicas naturales con variaciones continuas en su estructura química y con las propiedades físicas asociadas (**Speight, 1991**). Debido a la dificultad para separarlos y caracterizarlos de manera individual, se definen como la fracción insoluble en alcanos ligeros (por ejemplo en *n*-heptano) pero solubles en disolventes aromáticos (por ejemplo tolueno) (**Mitchell y Speight, 1973; Bungler y Li, 1981**).

Bajo esta definición de tipo operacional, se ha identificado a los asfaltenos como estructuras de anillos condensados poli-aromáticos (y poli-enos) con cadenas alifáticas cortas y con heteroátomos polares como son el oxígeno, azufre, nitrógeno y metales (por ejemplo níquel y vanadio). Los anillos aromáticos y los

heteroátomos de los asfaltenos tienden a asociarse a través de interacciones del tipo donador-receptor de electrones y de puentes de hidrógeno, los cuales permiten la formación de micelas de asfaltenos en el petróleo crudo (**Yen, 1974; Bunger y Li, 1981; Strausz y col., 1992**). Las resinas normalmente rodean y solubilizan a los asfaltenos con la parte polar de su estructura orientada hacia las partes polares de las moléculas de los asfaltenos (**Pfeiffer y Saal, 1940**).

Mucha de la información que se encuentra en la literatura sobre los parámetros estructurales de las fracciones del petróleo y de los asfaltenos se determinó a través de estudios espectroscópicos de diversas muestras de petróleo y de asfalto natural.

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 asfalteno se van agrupando en capas de hasta 5 ó 6 unidades, las cuales se encuentran rodeadas por maltenos. 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 asfalténicas apiladas (**Chakma, 2000**).

El núcleo de la molécula de asfalteno 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**).

Beaton y Bertolacini (1991) propusieron una estructura hipotética en la cual aparecen núcleos aromáticos enlazados mediante cadenas alquílicas laterales o puentes de azufre. El modelo propuesto también involucra a las porfirinas, cuyo

núcleo está formado por níquel o vanadio enlazándose con nitrógeno. En la **Figura 1.2** se observa el modelo propuesto por estos autores.

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 las **Figuras 1.3, 1.4 y 1.5** se muestran moléculas hipotéticas de los asfaltenos provenientes de crudo Maya (**Altamirano y col., 1986**), de un crudo de Irak y de un crudo de California y de Venezuela (**Speight y Moschopedis, 1979**) respectivamente.

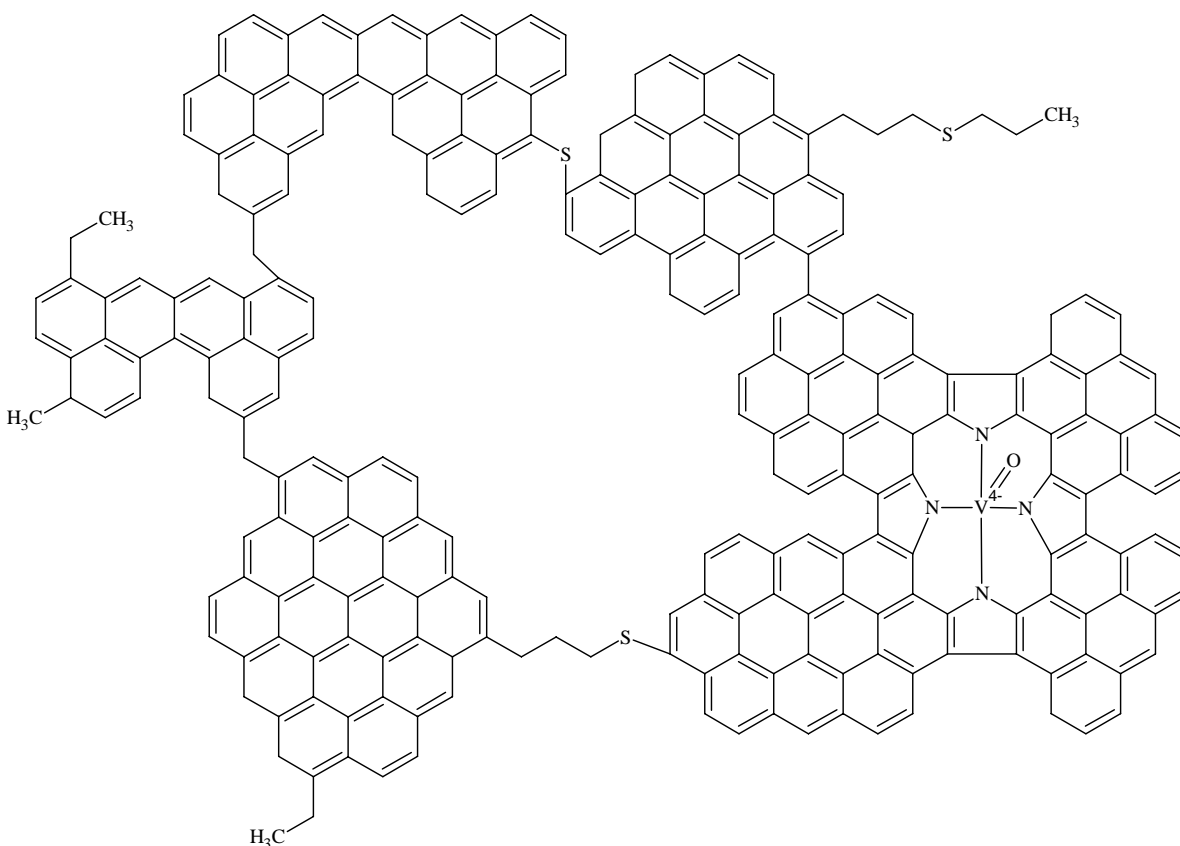


Figura 1.2. Estructura hipotética de los asfaltenos (**Beaton y Bertolacini, 1991**).

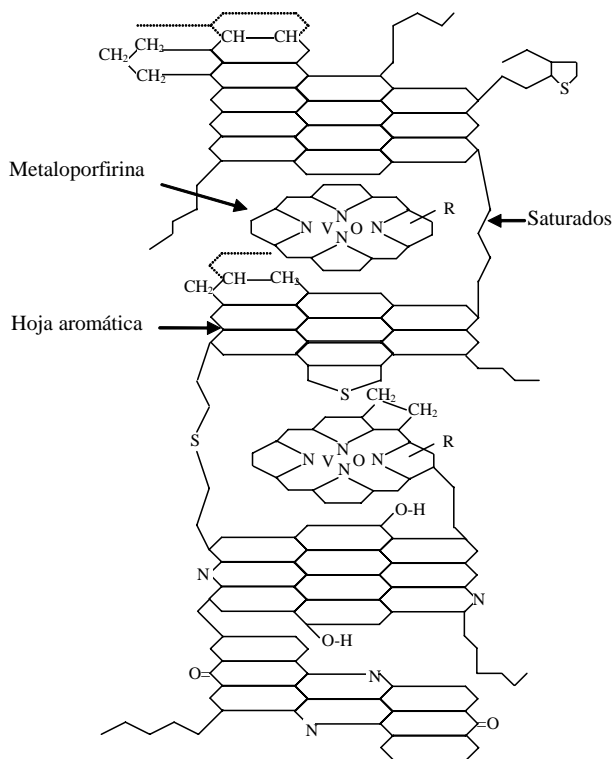


Figura 1.3. Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya (Altamirano y col., 1986).

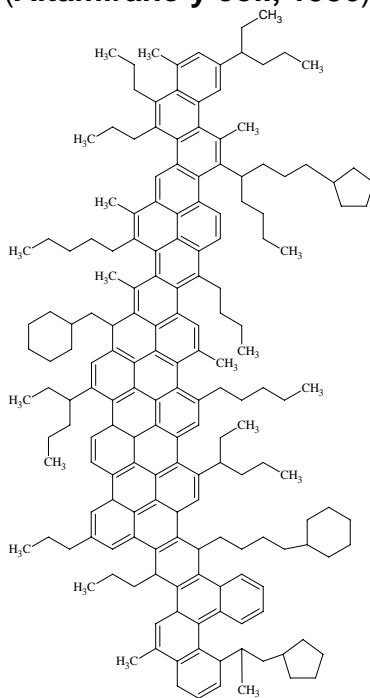


Figura 1.4. Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (Speight y Moschopedis, 1979).

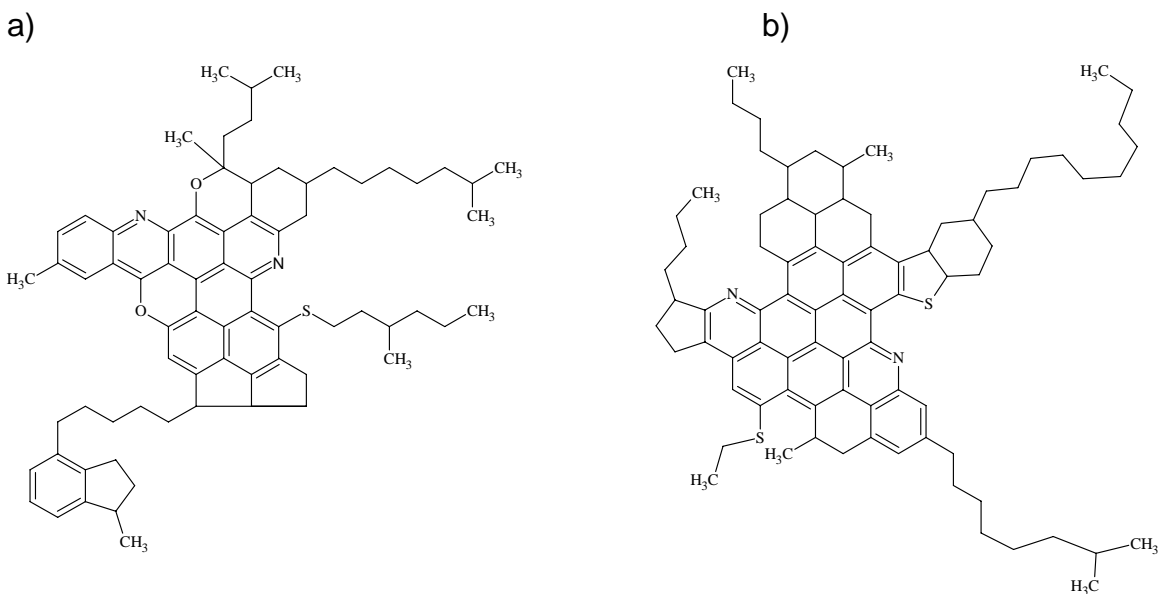


Figura 1.5. Estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de: a) California y b) Venezuela (**Speight y Moschopedis, 1979**).

Bestougeff y Byramjee (1994) establecieron que la característica principal 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 asfalteno se caracteriza por presentar estos tres elementos estructurales en común.

1.2.2 *Peso molecular de los asfaltenos.*

El peso molecular de los asfaltenos ha sido tema de controversia por más de 20 años, ya que el peso molecular se ve influido por la técnica empleada en su determinación. Cuando el peso molecular de los asfaltenos se ha determinado utilizando la técnica de espectroscopía de ionización de masas (FIMS: Field Ionization Mass Spectroscopy), el peso molecular determinado es de alrededor de 700 uma, mientras que la técnica de osmometría de presión de vapor (VPO: Vapor Pressure Osmometry) proporciona valores de peso molecular más

elevados para la misma muestra de asfaltenos, cuyos valores se encuentran cercanos a 4000 uma. El incremento en el peso molecular de los asfaltenos al usar la técnica de osmometría de presión de vapor se explica por la evidente agregación de los asfaltenos debido a la concentración de la solución (**Groenzin y Mullins, 2001**).

Andersen y Speight (1993) determinaron valores de peso molecular más elevados (hasta 10,000 uma) mediante la técnica de cromatografía de exclusión (SEC: Size Exclusion Chromatography). Recientemente, **Miller y col. (1998)** determinaron valores de peso molecular aproximados de 400 uma utilizando las técnicas de espectroscopía de ionización de masas y espectroscopía de masas por desorción láser.

Miller y col. (1998) atribuyen los resultados a que las muestras analizadas usando técnicas espectrales sufren de fragmentación, por lo que no se volatilizan las moléculas más pesadas de los asfaltenos. Sin embargo, existe un acuerdo general de que las técnicas basadas en las propiedades coligativas, como es el caso de la osmometría de presión de vapor, tienen el problema de la formación de agregados. Adicionalmente los métodos cromatográficos como la cromatografía de permeación en gel carecen de estándares adecuados.

Debido a la gran diversidad de técnicas no se ha logrado un consenso en cuanto a la más adecuada para la determinación del peso molecular de los asfaltenos.

1.3 Separación de los asfaltenos y efecto de las condiciones de precipitación.

Los asfaltenos son sólidos amorfos cuyo color va desde el café hasta el negro, los cuales no tienen un punto de ebullición definido y usualmente durante el calentamiento dejan un residuo carbonoso. Estos se obtienen a partir del petróleo por la adición de un disolvente no polar (como son los hidrocarburos),

con una tensión superficial menor a 25 dinas/cm a una temperatura de 25°C. Los líquidos empleados para su obtención son generalmente disolventes derivados del petróleo con la característica de que presentan punto de ebullición bajo, como es el caso del éter, *n*-pentano, iso-pentano y *n*-heptano. Los asfaltenos son solubles en líquidos cuya tensión superficial es superior a 25 dinas/cm, entre los que se encuentra a la piridina, el disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y benceno. Los asfaltenos son insolubles en los gases licuados del petróleo como son el metano, etano, propano y butano.

Los parámetros relevantes para la separación de los asfaltenos son de naturaleza física y química entre los que se encuentran:

- La polaridad (la presencia de grupos funcionales derivados de los heteroátomos que se encuentran en los asfaltenos) (**Speight, 1994**).
- La aromaticidad (resultado de los sistemas aromáticos polinucleares presentes en los asfaltenos) (**Mitchell y Speight, 1973**).
- Peso molecular (**Speight, 1988**).
- La estructura tridimensional (micelas) de los asfaltenos que afecta la interacción que se presenta con otros constituyentes del petróleo (**Speight, 1994**).
- El poder de solvatación del líquido usado para la separación de los asfaltenos (**Mitchell y Speight, 1973**).
- El tiempo requerido por el agente precipitante para penetrar a la micela, el cual depende de la habilidad del líquido para la penetración siendo un proceso controlado por la difusión (**Speight y col., 1984**).
- La relación de crudo/hidrocarburo, la cual determina la cantidad de asfaltenos precipitados, así como las características del producto que se obtiene (**Mitchell y Speight, 1973; Speight y col., 1984**).
- La temperatura, la cual puede reducir el periodo de inducción que se requiere durante los procesos controlados por la difusión (**Mitchell y Speight, 1973**).

- La presión ejercida por el gas usado para permitir que el líquido hidrocarburo se mantenga en la fase líquida.

Es importante hacer notar que para remover el material resinoso adsorbido en los asfaltenos se requiere que los asfaltenos se disuelvan en benceno o tolueno y posteriormente se precipiten con la adición de *n*-heptano.

Por todo lo anterior se acepta comúnmente definir a los asfaltenos con base en sus propiedades de solubilidad, es decir, como la fracción que se obtiene por la adición de un mínimo de 40 volúmenes de hidrocarburo líquido por cada volumen de carga alimentada, aunque la cantidad empleada varía de acuerdo al método utilizado como se muestra en la Tabla 1.2 (**Mitchell y Speight, 1973; Speight y col., 1984; Andersen y Birdi, 1990**).

Tabla 1.2. Métodos estandarizados para la precipitación de asfaltenos (**Speight, 1998**).

Método	Agente Precipitante	Volumen de agente precipitante por gramo de muestra
ASTM D-893	<i>n</i> -pentano	10 mL
ASTM D-2006	<i>n</i> -pentano	50 mL
ASTM D-2007	<i>n</i> -pentano	10 mL
ASTM D-3279	<i>n</i> -heptano	100 mL
ASTM D-4124	<i>n</i> -heptano	100 mL
IP 143	<i>n</i> -heptano	30 mL
Método Syncrude	<i>n</i> -pentano	20 mL

Cuando se utilizan cantidades insuficientes del precipitante puede presentarse el caso de que las resinas se adsorban en los asfaltenos, las cuales se pueden eliminar mediante la reprecipitación sucesiva. Esto se puede evitar si se siguen las siguientes recomendaciones:

- Utilizar más de 30 mL de agente precipitante por gramo de muestra.
- Emplear *n*-pentano o *n*-heptano, de los dos el *n*-heptano se ha utilizado en mayor medida porque permite obtener cantidades de asfaltenos más consistentes presentando buena reproducibilidad.

- Tiempo de contacto de entre 8 y 10 horas.
- Secuencia de por lo menos tres reprecipitaciones sucesivas para garantizar que se obtienen asfaltenos libres de resinas, que consiste de la disolución de los asfaltenos en benceno o tolueno (10 mL por g de asfalteno), seguido de la adición 50 mL del hidrocarburo con el cual se precipitó en un principio por cada mililitro de benceno o tolueno (**Speight, 1998**).

1.3.1 Tipo de agente 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, nitrobenceno, diclorometano, cloroformo y 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**).

También se prefiere utilizar *n*-heptano como precipitante dado que las propiedades de los asfaltenos no varían significativamente si se utilizan alcanos de mayor número de átomos de carbono (**Andersen, 1994**).

1.3.2 Efecto de la relación disolvente/carga.

La relación más comúnmente empleada para lograr una precipitación adecuada de los asfaltenos con el empleo de hidrocarburos líquidos de bajo punto de ebullición es de 40:1 volumen de agente precipitante/volumen de asfaltenos (**Speight y Moschopedis, 1981**). En la **Figura 1.6** se muestra la variación en la concentración de asfaltenos respecto a la cantidad de hidrocarburo usado, en este caso *n*-pentano.

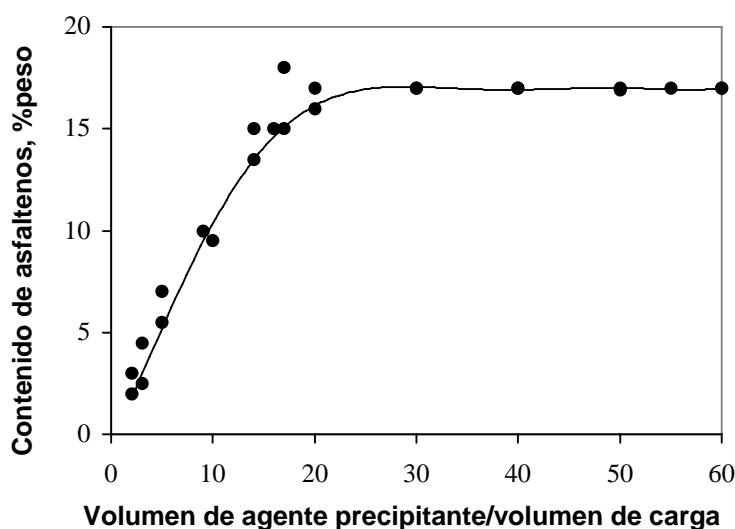


Figura 1.6. Variación en la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extra-pesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo (*n*-pentano) usado (**Speight y Moschopedis, 1981**).

Ancheyta y col. (2002) encontraron que a partir de una relación de disolvente a carga de 40:1, la cantidad de asfaltenos precipitados se mantiene constante para la obtención de asfaltenos provenientes de crudo Maya con dos diferentes disolventes: 1) *n*-pentano proveniente de una corriente de refinería (composición molar: 40.9% *n*-C₅, 30.5% *i*-C₅, 3.4% C₃-C₄ y 25.9% C₆-C₇) y 2) *n*-pentano. La diferencia en la cantidad de asfaltenos precipitados utilizando estos disolventes se debe principalmente al contenido de iso-pentano en la corriente, lo anterior se muestra en la **Figura 1.7**.

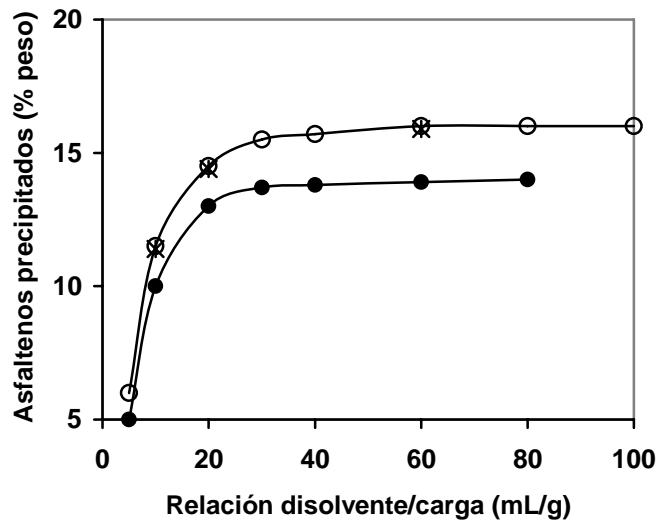


Figura 1.7. Efecto de la relación disolvente/carga en la extracción de asfaltenos. (○), disolvente de refinería, (●) *n*-C5. (*) Repeticiones con disolvente de refinería (Ancheyta y col., 2002).

Alboudwarej y col. (2002) encontraron que el cambio en la cantidad de asfaltenos precipitados a partir de una muestra de bitumen de Athabasca empleando *n*-heptano como agente precipitante variaba de 10.5 a 11.5% para una relación de disolvente/carga de 10:1 a 40:1, en la **Figura 1.8** se muestran sus resultados experimentales.

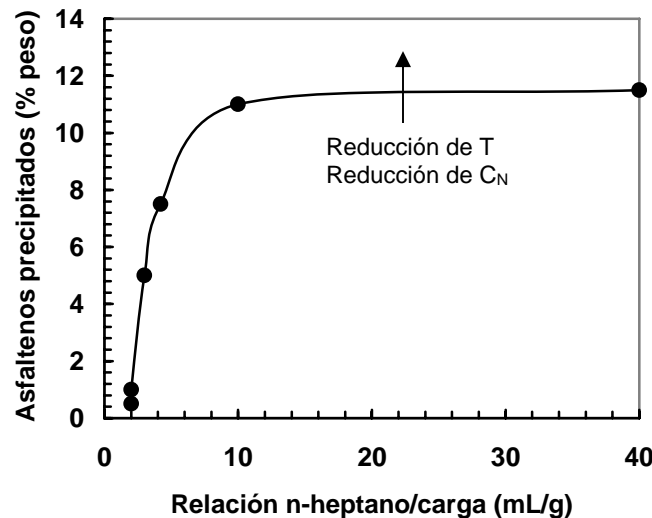


Figura 1.8. Efecto de la relación heptano/Bitumen en la precipitación de asfaltenos del bitumen de Athabasca a 23 °C (Alboudwarej y col., 2002).

1.3.3 Efecto del 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**).

Como puede verse en la **Figura 1.9** (**Speight y col., 1984, Alboudwarej y col., 2002**), la cantidad de asfaltenos precipitados se incrementa de forma importante durante las primeras horas y finalmente alcanza un punto en el cual la cantidad precipitada se mantiene constante.

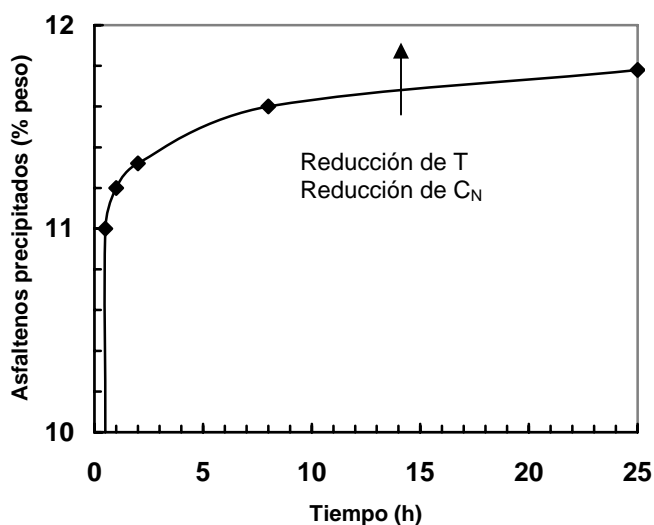


Figura 1.9. Efecto del tiempo de contacto en la precipitación de asfaltenos provenientes del bitumen de Athabasca a 23 °C y relación de *n*-heptano/bitumen de 40:1 (**Alboudwarej y col., 2002**).

La cantidad de asfaltenos que precipita depende también del disolvente empleado ya que a medida que el número de átomos de carbono del *n*-alcano se reduce, la curva de la **Figura 1.9** se desplaza hacia arriba. Esto mismo sucede con el efecto de la temperatura dado que un aumento en la temperatura

de precipitación origina una mayor solubilidad de los asfaltenos (**Speight y col., 1984**).

1.3.4 Efecto de la temperatura.

La temperatura es una propiedad termodinámica importante en la separación de los asfaltenos durante las operaciones de refinación y procesamiento de crudo. Adicionalmente, es importante comprender el cambio de la composición de los asfaltenos bajo diferentes condiciones para el desarrollo de modelos termodinámicos confiables para la precipitación de los asfaltenos (**Andersen, 1994**).

La temperatura es un factor que afecta de manera considerable a la composición de los asfaltenos (**Andersen y Birdi, 1990; Fuhr y col., 1991**). En la literatura, normalmente se observa un aumento de la cantidad de asfaltenos precipitados con el incremento de la temperatura cuando se utiliza *n*-propano como precipitante, mientras que con otros agentes precipitantes el efecto de la temperatura es distinto al observado por Andersen y Fuhr (**Sherwood, 1978**).

Andersen y Birdi (1990, 1991) reportaron un incremento inicial en la cantidad de asfaltenos precipitados seguido de un decremento de la cantidad precipitada de asfaltenos usando diferentes disolventes, ocasionando la presencia de una cantidad máxima de asfaltenos precipitados a una temperatura específica, por lo que debe existir una dependencia del efecto de la temperatura sobre el número de átomos de carbono del precipitante. **Andersen (1994)** encontró que la cantidad de asfaltenos precipitados para muestras de crudos Boscan y Kuwait se reducía a medida que la temperatura de precipitación se aumentaba.

1.3.5 *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 similares a pesar de que provengan de distintos crudos (**Speight y Moschopedis, 1981**).

1.3.6 *Efecto del lavado de los asfaltenos.*

Las propiedades de los asfaltenos varían con el método de separación y con las técnicas de lavado. Los factores como son el tiempo de contacto, la relación de crudo a precipitante y la influencia de la temperatura en la precipitación de los asfaltenos se encuentran muy estudiadas. Sin embargo, la etapa final en la mayoría de las separaciones que corresponde a la purificación de los asfaltenos no ha sido establecida de manera adecuada. Los asfaltenos pueden ser muy susceptibles a las cantidades pequeñas de resinas que se adsorben en los mismos y por consiguiente son sensibles a la forma en la cual se lleva a cabo el lavado.

En los diferentes procedimientos de precipitación, los asfaltenos se obtienen mediante filtración de la mezcla de precipitante-crudo. Los sólidos obtenidos de esta manera se lavan con el precipitante para remover las resinas que se adsorbieron en los asfaltenos, finalmente se secan.

En la mayoría de los procedimientos experimentales disponibles no se indica de forma precisa la cantidad de disolvente necesaria para eliminar las resinas. Una práctica común es lavar los asfaltenos con el disolvente hasta que el efluente sea incoloro (**ASTM D3279-97**). Otro criterio común es el de continuar con el lavado de los asfaltenos hasta que la evaporación de unas gotas del efluente no

deje algún residuo en un vidrio de reloj (**IP 143/90, 1985**) sin embargo, ambos criterios son subjetivos.

Para muchas sustancias estas variaciones pequeñas no afectarán de manera considerable las propiedades medidas, sin embargo, se ha demostrado que aun las cantidades pequeñas de material resinoso pueden afectar de manera considerable las propiedades de los asfaltenos como la solubilidad y el peso molecular (**Alboudwarej y col., 2002; Agrawala y Yarranton, 2001**). Esto implica que el método de lavado de los asfaltenos se debe considerar como punto crítico en el proceso de separación de los mismos.

Alboudwarej y col. (2002) estudiaron el efecto del tipo de lavado en las propiedades de los asfaltenos (peso molecular y solubilidad) de diferentes crudos, mediante la comparación de los resultados obtenidos con tres tipos de lavado estandarizados y un método propuesto por su grupo de trabajo. Los autores obtuvieron asfaltenos de varias fuentes de petróleo (Athabasca, Cold Lake, Lloydminster y Peace River) utilizando cuatro métodos de separación: el método **ASTM D3279-97, IP 143/90**, método de Speight (**Speight, 1998**) y un método propuesto por ellos consistente en usar un equipo Soxhlet. A continuación se describen los dos últimos métodos.

De acuerdo con **Speight (1998)**, el procedimiento de lavado consiste en:

- [1] adicionar 30 mL de n-heptano por gramo de crudo
- [2] tiempo de reposo de 8-10 horas
- [3] filtrar los asfaltenos

Los asfaltenos se disuelven en tolueno (10 mL de tolueno por gramo de asfalteno) para remover las resinas adsorbidas. Para llevar a cabo la reprecipitación de los asfaltenos se utiliza una relación de 50:1 v/v de *n*-

heptano/tolueno. Este paso se repite por lo menos 3 veces para garantizar que todas las resinas se desorbieron de los asfaltenos (**Speight, 1998**).

De acuerdo con **Alboudwarej y col. (2002)**, el lavado consiste en:

- [1] adicionar 40 mL de *n*-heptano por gramo de crudo
- [2] colocar la muestra en un baño ultrasónico por 45 min. a temperatura ambiente
- [3] tiempo de reposo de 24 h
- [4] filtrar la mezcla hasta dejar un 10% del volumen original
- [5] adicionar 4 mL de *n*-heptano por gramo de crudo
- [6] colocar la muestra en un baño ultrasónico por 30 min
- [7] tiempo de reposo de 12 h
- [8] filtrar la mezcla en el papel filtro original

Los métodos estudiados para la purificación de los asfaltenos por este grupo de investigadores se muestran en la **Figura 1.10 (Alboudwarej y col., 2002)**.

En la **Tabla 1.3** se muestran los resultados que se obtuvieron para diferentes fuentes de origen de los asfaltenos empleando las técnicas de purificación ilustradas en la **Figura 1.10**. Como puede verse, a medida que la purificación de los asfaltenos aumenta, la obtención de éstos disminuye (17% para los asfaltenos sin purificar hasta 12.7% para los purificados hasta la etapa de lavado con Soxhlet), mientras que se observa el efecto contrario con los sólidos (6.3% a 8.6%), el peso molecular (5700 a 9100 g/mol) y la densidad de los asfaltenos (1181 a 1182 g/mol), aunque en este último caso el cambio es de alrededor del 1%, por lo que se puede observar que esta propiedad no se ve tan afectada por el tipo de purificación. Los autores también reportaron cambio en la apariencia física de los asfaltenos principalmente en el color que va desde el negro para los asfaltenos sin purificación hasta el café claro para los asfaltenos purificados con Soxhlet.

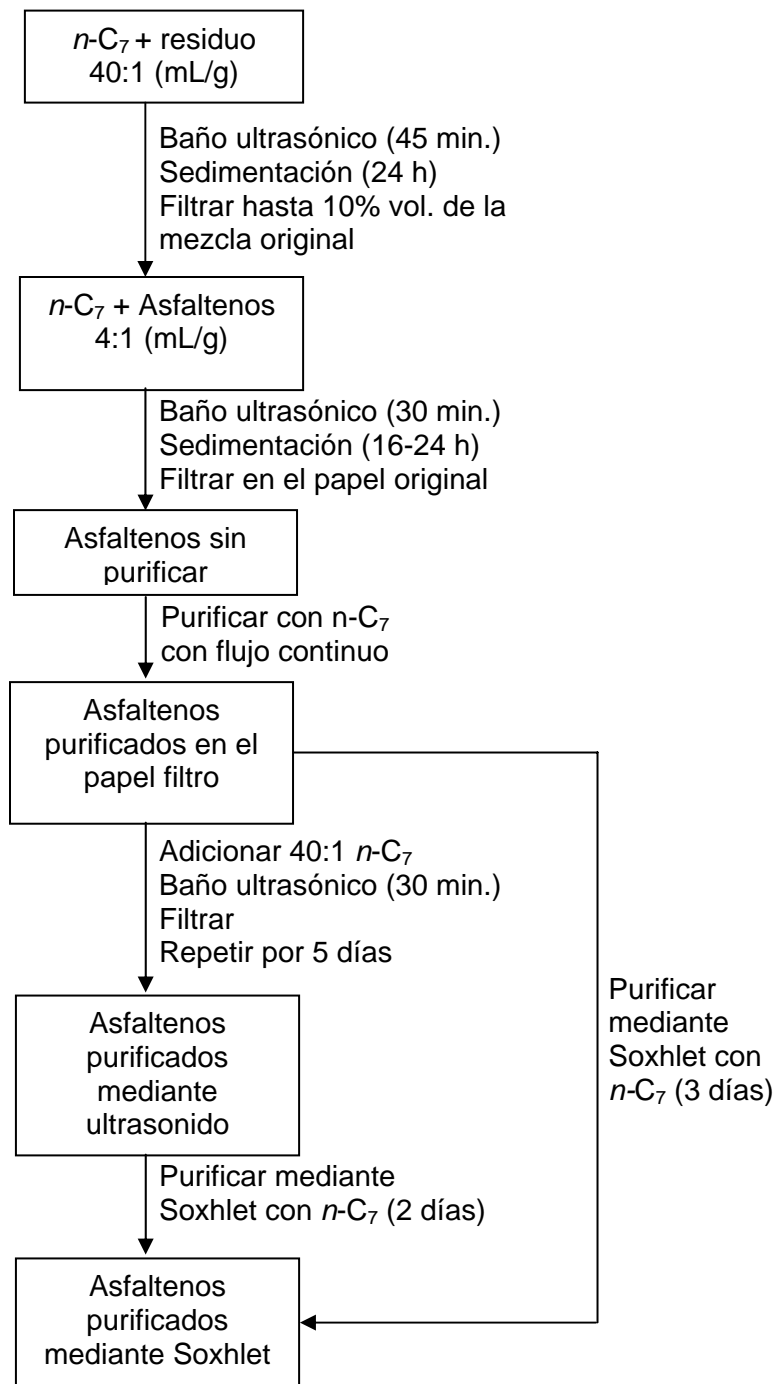


Figura 1.10. Representación esquemática de diversos métodos para la purificación de los asfaltenos (Alboudwarej y col., 2002).

Tabla 1.3. Efecto del tipo de purificación en las propiedades de los asfaltenos (Alboudwarej y col., 2002).

Muestra de asfaltenos	Precipitado ^a (%)	Sólidos ^b (%)	Densidad ^c (kg/m ³)	Peso molecular ^d (g/mol)
Athabasca				
Sin purificar	17.4	6.3	1181	5700
Purificado en el filtro	14.2	7.6	1189	7900
Purificado en ultrasonido	13.9	7.8	1190	7600
Purificado con Soxhlet	12.7	8.6	1192	9100
Cold Lake				
Sin purificar	12.7	2.1	1178	-
Purificado en el filtro	11.4	2.3	1182	7600 ^e
Purificado con Soxhlet	7.2	3.7	1190	10400
Lloydminster				
Purificado en el filtro	13.1	2.8	1177	4900
Purificado con Soxhlet	10.3	3.6	1181	9500
Peace River				
Purificado en el filtro	15.4	2.1	1180	6300
Purificado con Soxhlet	12.2	2.6	1182	9100

^a Por ciento peso del bitumen (con sólidos). ^b Por ciento masa de los asfaltenos.

^c Asfaltenos libres de sólidos. ^d Peso molecular a 10 kg/m³. ^e Interpolado. (Alboudwarej y col., 2002).

Los cambios en las diversas propiedades de los asfaltenos son el resultado de la remoción de las resinas que se adsorbieron en los asfaltenos durante la filtración de la mezcla de agente precipitante/bitumen y posiblemente de la modificación del equilibrio entre los asfaltenos precipitados y los asfaltenos en solución, dado que la mezcla original se reemplaza por disolvente fresco.

Como puede verse en la **Figura 1.11**, el peso molecular de los asfaltenos aumenta a medida que el grado de purificación de los asfaltenos se incrementa. Dado que se remueve una mayor cantidad de material resinoso, los asfaltenos tienden a asociarse en mayor medida y por consiguiente el peso molecular promedio se incrementa.

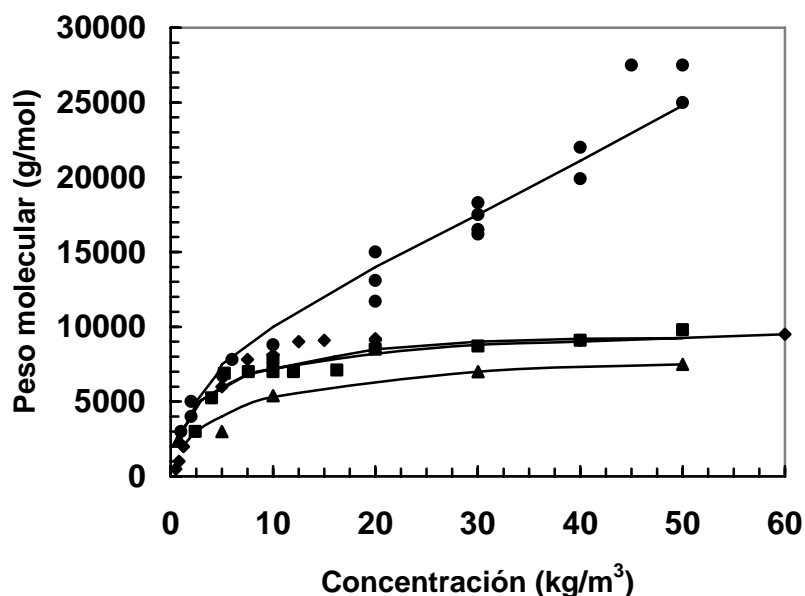


Figura 1.11. Efecto del tipo de proceso de purificación sobre el peso molecular de los asfaltenos de bitumen de Athabasca: (●), purificados mediante Soxhlet; (■), purificados mediante sonificado; (◆), purificados mediante filtración; (▲), sin purificar (Alboudwarej y col., 2002).

Con el proceso de lavado convencional, el peso molecular tiende a un valor límite. Sin embargo, cuando se emplea el lavado mediante el Soxhlet, el peso molecular tiende a incrementarse de manera continua sobre el intervalo de concentración.

El proceso extenso de lavado debe remover en su gran mayoría el material resinoso permitiendo que los asfaltenos puedan asociarse sin ningún límite a medida que la concentración de éstos aumenta.

Los autores propusieron los siguientes pasos para obtener muestras homogéneas de asfaltenos:

- (1) Relación precipitante/residuo mayor a 30 mL/g, si el proceso se lleva a temperatura ambiente.
- (2) Por lo menos 24 h para la sedimentación.
- (3) Purificar los asfaltenos mediante Soxhlet.

Como puede observarse, existen diversas técnicas para purificar los asfaltenos precipitados, sin embargo es conveniente purificarlos en un equipo Soxhlet para eliminar las resinas adsorbidas durante el proceso de precipitación de los asfaltenos.

1.3.7 Secado de los asfaltenos.

Se sabe que los asfaltenos sufren de oxidación a temperaturas elevadas o si son expuestos al aire por periodos extensos de tiempo a temperatura ambiente (**Moschopedis y col., 1978**).

Alboudwarej y col. (2002) estudiaron el efecto del aire en la solubilidad de los asfaltenos y encontraron que no hay influencia por el aire que entra en contacto durante el proceso de secado, ya que la solubilidad de los asfaltenos fue la misma antes y después como puede verse en la **Figura 1.12**.

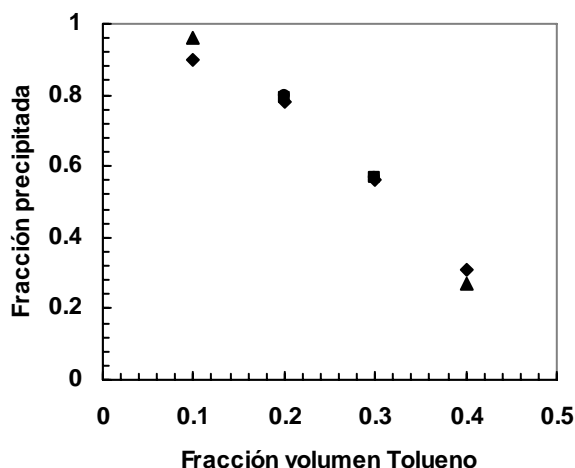


Figura 1.12. Efecto de las condiciones de secado en la solubilidad de los asfaltenos: (◆), aire a 22.5 °C; (●), nitrógeno a 22.5 °C; (■), aire a 59 °C; (▲), aire a 114 °C, (**Alboudwarej y col., 2002**).

Dado que la solubilidad de los asfaltenos es sensible a su peso molecular, se puede concluir que el peso molecular no se afecta de manera considerable durante el proceso de secado.

Sin embargo, este experimento no demuestra que el proceso de oxidación no haya ocurrido, sino que éste no afectó de manera apreciable tanto a la solubilidad como al peso molecular de los asfaltenos.

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 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, hidrodesasfaltenización, hidrodesnitrogenación e hidrodesmetalización (**Inoue y col., 1998**).

Los contenidos altos de metales y de asfaltenos dificultan más 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 de 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 peso molecular alto 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 principalmente. 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 deposición de sulfuros metálicos formados a partir de los compuestos metálicos presentes en la alimentación. La deposición de metales ocurre en la periferia de las partículas del catalizador y lleva gradualmente al taponamiento de los poros. Las especies presentes en la carga que contienen azufre no pueden penetrar al interior de los poros del catalizador provocando que la reacción de hidrosulfuración se vuelva más lenta y los poros más pequeños se tapan fácilmente.

La conversión de asfaltenos a productos más ligeros 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 hidrotreatmento, 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 éstos se incrementa conforme el resto de los metales presentes en la carga disminuyen como consecuencia del hidrotreatmento, ya que los metales de tipo asfáltico son los menos reactivos de todos los metales presentes en el crudo.

2.2 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 estudiar algunas rutas de reacción en la pirólisis de compuestos modelo que semejan parte de la estructura de los asfaltenos (compuestos aromáticos alquil-sustituidos y naftenos).

Bajo las condiciones típicas de los procesos de hidrotreatmento catalítico (temperatura de 380 a 420 °C y presión de 70 a 120 kg/cm², relaciones H₂/Hc altas), ocurren varias reacciones de remoción, entre ellas las de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. Una gran parte de estos heterátomos se encuentra presente en los asfaltenos, por lo que al eliminar estos últimos se reduce el contenido de los heteroátomos (**Abdul-Halim y col., 1987**).

A temperaturas de reacción menores a 380 °C, las reacciones más importantes son las de saturación de anillos aromáticos y remoción de heteroátomos, pero a

temperatura superior a los 400 °C se presentan también reacciones de hidrodeseintegración (**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 resultado de la hidrodeseintegración. La conversión catalítica de los asfaltenos a fracciones más ligeras 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 se separan 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 de naftenos.
- 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 hidrodeseintegración 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
- f hidrogenación-deshidrogenación.

En estudios recientes (**Ware y Dolbear, 1990**) de la hidrodeseintegración de asfaltenos contenidos en residuos de petróleo se observó que la hidrogenación y

la desalquilación de anillos condensados poliaromáticos se suprimen por completo.

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 hidrodeseintegración de los asfaltenos.

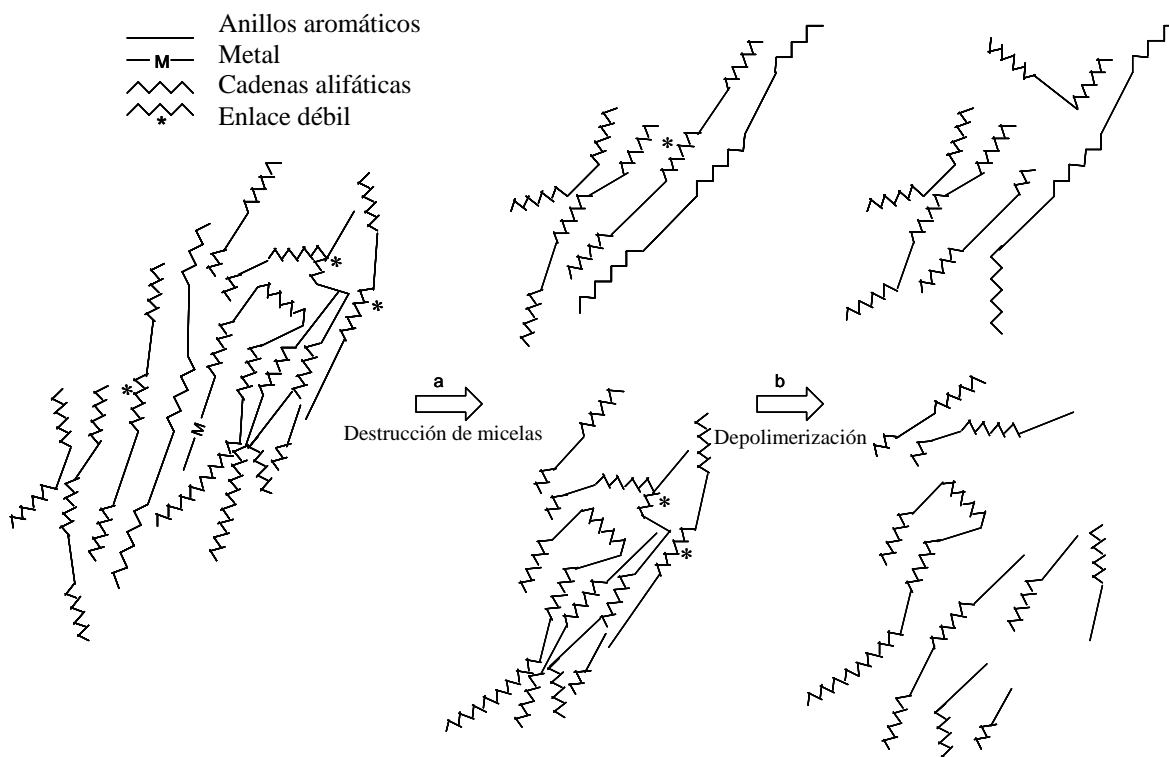


Figura 2.1. Secuencia probable con la que se destruyen las micelas de asfaltenos durante la hidrodeseintegración (**Takeuchi y col., 1983**).

Dado que las porfirinas son estructuras de gran estabilidad química presentes en las moléculas de asfaltenos, su conversión sugiere también la eliminación de metales. En la **Figura 2.2** se puede apreciar la forma en que se desintegran las porfirinas depositándose el metal sobre la superficie del catalizador (**Furimsky y Masoth, 1999**).

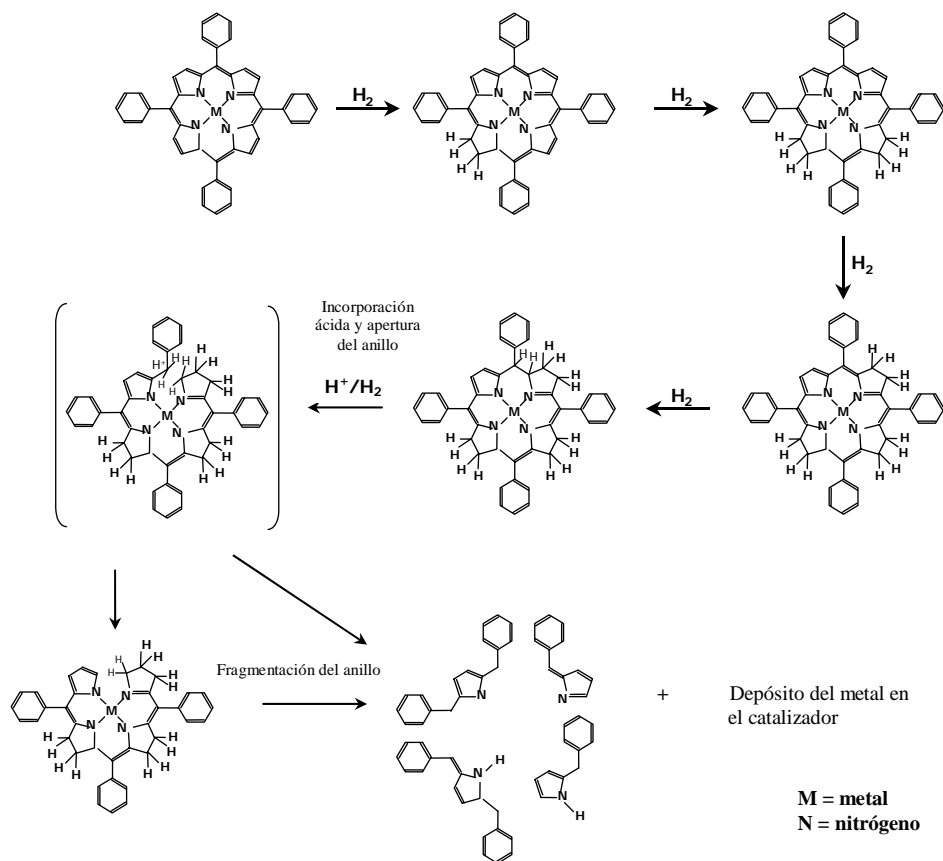


Figura 2.2. Ruptura de una porfirina (**Furimsky y Masoth, 1999**).

De acuerdo con **Trasobares y col. (1999)** la conversión de asfaltenos favorece la producción de gas y aceite, la formación de coque se inhibe fuertemente debido a la presencia de hidrógeno. La disminución del peso molecular en los asfaltenos que reaccionan a altas temperaturas indica que predominan las reacciones de hidrogenación, 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 temperatura alta.

El aumento de la aromaticidad de los asfaltenos indica la presencia de reacciones de condensación, disminuyendo el peso molecular de los asfaltenos y junto con ello el 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**).

2.3 Cambios estructurales de los asfaltenos durante de hidrodesintegración.

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**).

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 temperaturas bajas pero aumentó a temperaturas más altas.
- El porcentaje de carbono de tipo nafténico disminuyó conforme la temperatura aumentó.

En la **Tabla 2.1** se pueden ver los cambios que sufrieron los asfaltenos durante el hidrotreamiento.

Tabla 2.1. Propiedades de los asfaltenos en la alimentación y en residuo hidrotreamado del crudo Hondo (**Ware y Dolbear, 1990**).

Propiedad	Carga	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
fa*	0.43	0.41	0.59	0.58
fn*	0.32	0.21	0.14	0.13

^a f_a: Fracción de carbonos aromáticos

^b 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 hidrotreamados 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.

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.

2.4 Cinética de la hidrodesintegración los asfaltenos.

A pesar de que se han realizado numerosos estudios en torno a las características estructurales de los asfaltenos, las investigaciones relacionadas con la cinética química de la hidrodesintegración 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. A continuación se resumen los trabajos más representativos.

2.4.1 Estudios cinéticos con crudos hidrotratados.

Marafi y col. (2003) realizaron un estudio del efecto del tipo de catalizador en la cinética del hidrotratamiento de un residuo atmosférico de Kuwait, utilizando un reactor de lecho fijo con tres diferentes catalizadores (A, B y C). En la **Tabla 2.2** se muestran las principales propiedades de dichos catalizadores.

Tabla 2.2. Propiedades de los catalizadores A, B y C empleados por Marafi y col. (2003).

Propiedad		A	B	C
Tipo de catalizador		HDM	HDS	HDS/HDN
Densidad (g/mL)		0.4-0.5	0.6-0.7	0.7-0.8
Área superficial (m ² /g)		150-200	200-250	170-200
Diám. promedio de poro (Å)		150-200	80-100	80-100
Tipo de metales activos		Mo	Ni, Mo	Ni, Mo, P
Contenido de metales (%peso)	Mo	2-3	7-9	9-11
	Ni	-	2-3	2-4
	P	-	-	2-4

Las condiciones empleadas en sus estudios se muestran en la **Tabla 2.3.**

Tabla 2.3. Condiciones de operación para estudios del efecto de la temperatura y el espacio velocidad (Marafi y col., 2003).

Parámetro de proceso	Estudio del efecto de la temperatura	Estudio del efecto del espacio velocidad (LHSV)
Temperatura (°C)	360,380,400,420	380
Presión (bar)	120	120
LHSV (h ⁻¹)	1	0.5, 1.0, 2.0, 4.0
H ₂ /Residuo (mL/mL)	570	570
Tiempo de operación (h)	120	120

Estos experimentos se usaron para estudiar la cinética de las principales reacciones que ocurren durante el hidrotreamiento catalítico de los residuos de petróleo, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2.4.**

Tabla 2.4. Resultados del hidrotreamiento de un residuo atmosférico de Kuwait (Marafi y col., 2003).

	Catalizador	HDS	HDM		HDAsp	HDN
			V	Ni		
Orden de reacción	A	2	1.5	1.5	2	-
	B	2	2	2	2	1
	C	2	2	2	2	1.5
E _a (kcal/gmol)	A	26.1	27.7 ¹ 62.2 ²	12.5 ¹ 28.9 ²	23.6	-
	B	25.5	29.6	19.5	31.5	29.2
	C	28.6	23.4	25.3	15.1	31

¹ para el intervalo de temperatura de 360-400 °C. ² para temperaturas superiores a 400 °C.

HDS, Hidrodesulfuración; HDM, Hidrodesmetalización; HDN, Hidrodesnitrogenación;

HDAsp, Hidrodesasfaltenización.

Los resultados de la **Tabla 2.4** muestran que el catalizador C posee mayor actividad para las reacciones de hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación, mientras que el catalizador A presenta mayor selectividad para la remoción de los metales y para la conversión de los asfaltenos que los otros catalizadores.

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 ft³/bbl, manteniendo constante la presión de hidrógeno en 12.5 MPa, la temperatura se varió entre 375 y 415°C y el WHSV se mantuvo entre 2.3 y 7.1 L/h gcat. El catalizador utilizado (NiMo/ γ -Al₂O₃) se trituró hasta alcanzar un tamaño de partícula comprendido entre 53 y 530 μ m. Considerando el sistema como perfectamente mezclado, el orden de reacción en la hidrodesintegración de asfaltenos 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.

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

2.4.2 Estudios cinéticos con 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 emplean 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 las 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 alquil-aromáticas y alquil-nafténicas (**Savage y Klein, 1988a**).

El tratamiento de asfaltenos con un disolvente en presencia de H₂ provoca 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 H₂ 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 hidrodesintegración (**Usui y col., 2004**).

No es posible describir la cinética de las especies individuales de las reacciones de hidrotreatmento térmico o catalítico de los asfaltenos, ya que éstas y sus productos constituyen un número muy grande de compuestos diversos, por lo

que es necesario agrupar a los compuestos en grupos y tratarlos como si fueran un componente químico individual.

Los modelos de agrupamiento de los compuestos más usados en la literatura se basan en las características de solubilidad o de intervalo de ebullición.

Los pseudocomponentes “lumps” en los cuales se basan los estudios cinéticos de los asfaltenos son los siguientes: Asfaltenos, Coque, Gas y Maltenos. Con estos pseudocomponentes se proponen los modelos cinéticos que representan de mejor manera a los datos experimentales.

Soodhoo y Phillips (1988a, b) estudiaron la cinética del hidrotratamiento térmico de asfaltenos del bitumen de Athabasca en un reactor batch con un intervalo de temperatura de 340 a 425°C, a presión de 7 MPa (a temperatura ambiente). El tiempo de reacción se inició en el momento en el que el reactor alcanzó la temperatura deseada.

Los productos se cuantificaron de la siguiente manera:

- Los gases se midieron mediante un medidor de gases (“Wet test meter”), una vez que el reactor se evacuó, se adicionó benceno para lavar el reactor.
- Los productos de reacción se filtraron para separar los sólidos insolubles (coque). El coque se lavó con benceno hasta que el líquido obtenido era incoloro.
- Las demás fracciones se obtuvieron mediante la técnica SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) (**Shoodhoo y Phillips, 1988a**).

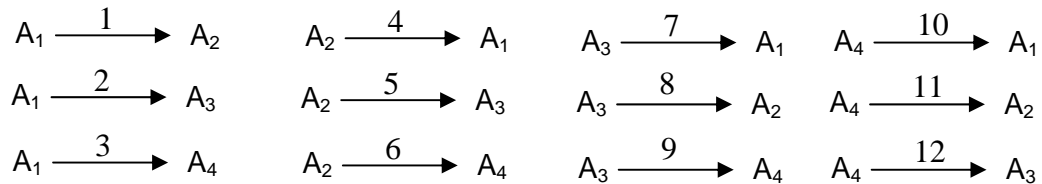
Estos autores utilizaron el siguiente modelo simple para la descomposición de los asfaltenos (**Shoodhoo y Phillips, 1988b**):



Mediante este modelo, obtuvieron una cinética de primer orden para la conversión global de los asfaltenos y los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia fueron 160 kJ/mol y $2.30 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

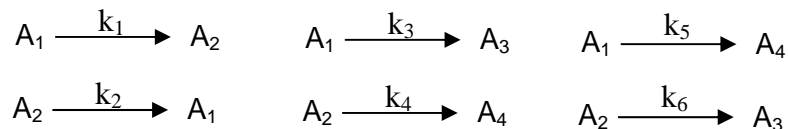
Este grupo de investigación también utilizó un modelo de cuatro pseudocomponentes (A_1 , Asfaltenos; A_2 , Maltenos; A_3 , Coque; A_4 , Gases) para analizar los datos experimentales obtenidos.

Las reacciones posibles que se pueden presentar con estos pseudocomponentes son las siguientes:



Debido a que el coque y el gas son productos finales estables se pueden eliminar las reacciones que involucran la producción de los otros productos a partir del coque y gas. Es decir, se pueden eliminar las reacciones 7 a 12. Las reacciones 1 a 6 se mantienen en el esquema de reacción para determinar el esquema que represente de mejor manera los resultados experimentales.

Las reacciones que resultan de las consideraciones anteriores se muestran a continuación:



El modelo generalizado de primer orden que propusieron se muestra en la **Figura 2.3**.

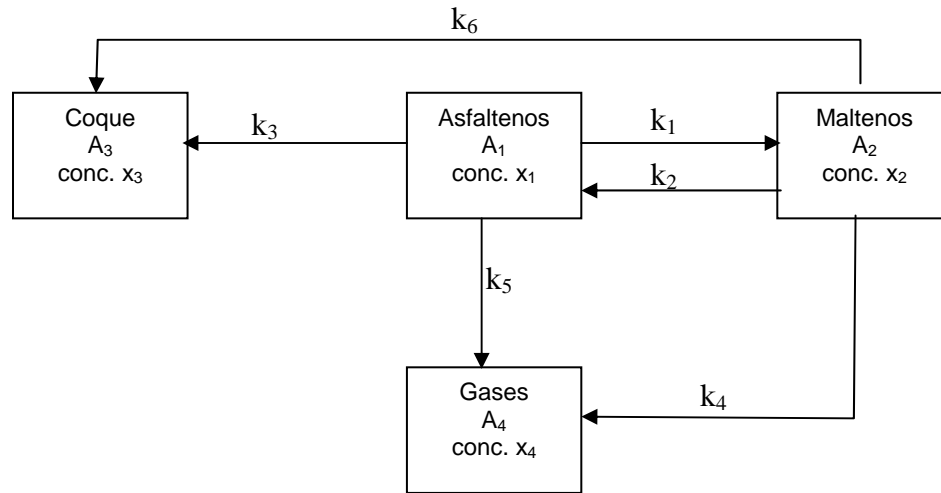


Figura 2.3. Modelo generalizado de reacciones de hidrodésintegración térmica de asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).

Del modelo generalizado de la **Figura 2.3**, Shoodhoo y Phillips (1988b) probaron diferentes modelos simplificados. Los resultados cualitativos se muestran en la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Resumen de combinaciones analizadas para las rutas de reacción de los asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).

Mecanismo de reacción	Reacciones involucradas	Comentarios
A-1	$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$	Valores negativos para k_4 y k_6
A-2	k_1, k_2, k_3, k_4, k_5	Valor negativo para k_4
A-3	k_1, k_2, k_3, k_5, k_6	Valor negativo para k_4
A-4	k_1, k_2, k_3, k_5	Valores positivos, buen ajuste de datos experimentales, relación lineal en gráfica de Arrhenius
A-5	k_1, k_2, k_3, k_4	Valores positivos, ajuste de datos experimentales, no hay relación lineal en gráfica de Arrhenius
A-6	k_1, k_3, k_4, k_5	Valor negativo para k_4

El modelo que mejor ajustó sus datos experimentales se muestra en la **Figura 2.4**.

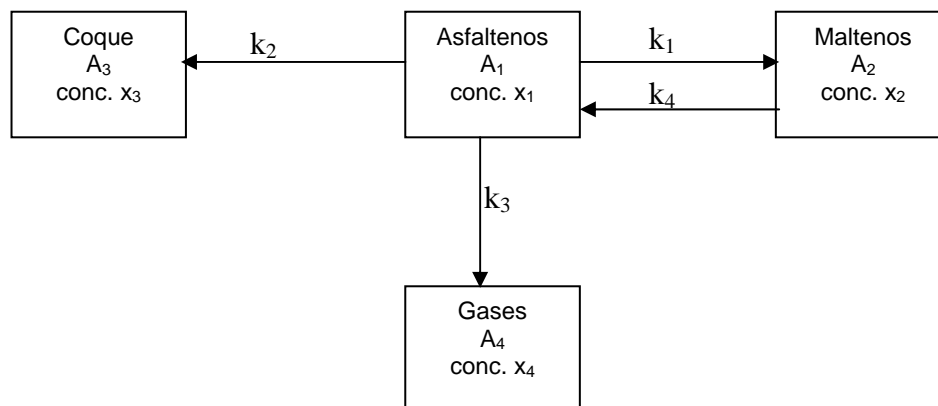


Figura 2.4. Modelo de reacciones de hidrodeseintegración térmica de asfaltenos (Shoodhoo y Phillips, 1988b).

Este modelo describe de manera adecuada a los valores experimentales obtenidos por los autores, aunque existen algunas discrepancias entre los datos experimentales y los valores calculados a una temperatura de 425 °C. La razón posible para esto puede ser que a temperaturas altas, la conversión de los asfaltenos es elevada, lo que puede originar reacciones secundarias consecutivas y paralelas (Henderson y Weber, 1965).

Los valores de las constantes cinéticas, energías de activación y factores de frecuencia para este modelo se muestran en la **Tabla 2.6**.

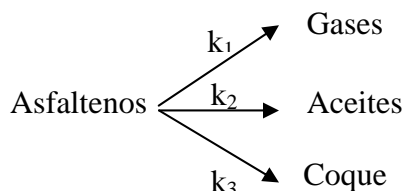
El mecanismo propuesto sugiere que el primer paso en la conversión de asfaltenos a coque, maltenos y gases es el rompimiento de sustituyentes heteroatómicos, alquílicos y nafténicos. Reacciones posteriores resultan en el rompimiento de enlaces C-C para producir aceites (saturados y aromáticos), así como gases hidrocarburos.

Tabla 2.6. Parámetros cinéticos obtenidos para la hidrodésintegración térmica de asfaltenos (**Shoodhoo y Phillips, 1988b**).

Temperatura de reacción (°C)	Constantes de Velocidad de reacción (h ⁻¹)			
	k ₁ asf→malt	k ₂ malt→asf.	k ₃ asf→coque	k ₅ asf→gases
350	0.132	0.231	7.57 x 10 ⁻³	1.25 x 10 ⁻²
375	0.250	0.243	1.57 x 10 ⁻²	4.16 x 10 ⁻²
400	0.454	0.261	6.99 x 10 ⁻²	2.21 x 10 ⁻¹
425	0.596	0.173	2.42 x 10 ⁻¹	1.095
Factor de frecuencia (h ⁻¹)	2.22 x 10 ⁶	1.16	5.74 x 10 ¹⁰	6.16 x 10 ¹⁴
Energía de activación (kJ/mol) ^a	86	8.4	154.0	200.0
Coefficiente de correlación	0.99	0.99	0.97	0.99

^a la energía de activación se determinó sólo con temperaturas de 350-400 °C.

Martínez y col. (1997) también estudiaron la cinética de la hidrodésintegración de asfaltenos de un residuo asfáltico, su modelo cinético está basado en reacciones paralelas para la formación de los pseudocomponentes (aceites, gas y coque) como se muestra en la **Figura 2.5**.

**Figura 2.5.** Modelo cinético para la hidrodésintegración térmica de asfaltenos de crudo sintético (**Martínez y col., 1997**).

Su estudio se realizó en un reactor tubular con 25 g de muestra a temperaturas de 425, 450 y 475 °C, tiempos de reacción de 5, 10, 20, 30 y 40 min. El tiempo de reacción se inició cuando el sistema alcanzó la temperatura deseada (en 2 minutos).

Los productos se separaron para analizarse mediante el siguiente procedimiento: la cantidad de coque fue el material insoluble en tolueno obtenido por la extracción mediante un baño ultrasónico con una relación de disolvente a

producto en peso de 5. Los aceites se determinaron mediante extracción de baño ultrasónico y se definieron como el material soluble en n-hexano utilizando la misma relación de disolvente a producto. Finalmente los asfaltenos se asignaron al material soluble en tolueno pero insoluble en n-hexano.

Los resultados experimentales para la hidrodésintegración de los asfaltenos se ajustaron a una cinética de segundo orden con un valor de energía de activación de 110 kJ/mol.

De igual manera el modelo se ajustó a una cinética de segundo orden para la formación de aceites, gases y coque. Los valores de energía de activación fueron de 140 kJ/mol y 104 kJ/mol para los maltenos y gases respectivamente, los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 2.7**.

Tabla 2.7. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración térmica de asfaltenos de crudo sintético (**Martínez y col., 1997**).

Temperatura de reacción (°C)	Constantes cinéticas (ppm ⁻¹ min ⁻¹)			
	k ₀ Asfaltenos	k ₁ Gases	k ₂ Aceites	k ₃ Coque
425	1.23 x 10 ⁻⁸	3.94 x 10 ⁻⁹	1.58 x 10 ⁻⁹	
450	1.47 x 10 ⁻⁸	8.49 x 10 ⁻⁹	4.11 x 10 ⁻⁹	7.53 x 10 ⁻¹⁰
475	4.38 x 10 ⁻⁸	1.30 x 10 ⁻⁸	7.82 x 10 ⁻⁹	6.14 x 10 ⁻¹⁰
Energía de activación (kJ/mol)	110 (r = 0.92)	104 (r = 0.99)	140 (r = 1.00)	ND
Coeficiente de correlación.	425 °C 0.98	425 °C 0.99	425 °C 0.99	
	450 °C 0.95	450 °C 0.99	450 °C 0.96	0.92
	475 °C 1.00	475 °C 0.96	475 °C 0.97	1.00

$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3$$

Benito y col. (1997) realizaron otro tipo de pruebas de hidrodésintegración catalítica de asfaltenos en un crudo sintético 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 hidrodésintegración térmica sin catalizador que fue de segundo orden. La formación de coque se mantuvo constante en la reacción por la presencia del

hidrógeno. La ruta de reacción que propusieron fue la que se muestra en la **Figura 2.6**.

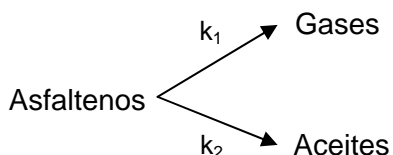


Figura 2.6. Modelo cinético para la hidrodésintegración catalítica de asfaltenos provenientes de un crudo sintético (**Benito y col., 1997**).

En sus experimentos modificaron el valor de presión inicial de hidrógeno de tal manera que la presión de operación a la temperatura de reacción fuera la misma para sólo estudiar el efecto de la temperatura. Los resultados obtenidos durante estos experimentos se muestran en la **Tabla 2.8**.

Tabla 2.8. Parámetros cinéticos para la hidrodésintegración catalítica de asfaltenos provenientes de un crudo sintético (**Benito y col., 1997**).

Temperatura de reacción (°C)	Constantes de cinéticas (10^{-1} min^{-1})		
	k_0 Asfaltenos	k_1 Gas	k_2 Aceites
425	13.2	1.5	10.7
450	14.6	1.5	11.4
475	17.0	2.6	12.7
Energía de activación (kJ/mol)	22.2 ($r = 0.99$)	49.4 ($r = 0.87$)	14.7 ($r = 0.98$)
Coeficiente de correlación	425 °C	0.98	0.99
	450 °C	0.98	0.97
	475 °C	0.97	0.98

$$k_0 = k_1 + k_2$$

El catalizador reduce de manera considerable la energía de la reacción, $E_A = 22.2 \text{ kJ/mol}$ para el proceso catalítico comparada con $E_A = 110 \text{ kJ/mol}$ del proceso térmico, lo que indica que en este intervalo de temperaturas el rompimiento de los asfaltenos para producir aceites y gases es menos influido por la temperatura.

El valor de E_A para el gas es mayor que el de los maltenos, por lo que el rompimiento de los asfaltenos debe producir compuestos pertenecientes a los

maltenos en lugar de la fracción de gas especialmente a tiempos cortos de reacción.

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.

Zhan y col. (2001) efectuaron reacciones de descomposición térmica y catalítica de asfaltenos en forma similar a **Weller y col. (1951)** y propusieron que los productos de reacción seguían la ruta:

Asfaltenos → Aceites → Gases

La presencia de un catalizador incrementó la velocidad de reacción de los asfaltenos hacia aceites y gases, pero la ruta de reacción se mantuvo sin cambio, favoreciendo la producción de componentes ligeros.

2.4.3 Efecto de las condiciones de reacción.

Los heteroátomos que contienen los asfaltenos y metales son precursores de coque. Por eso las rutas de reacción son complejas y no sólo se ven afectadas por los parámetros de procesamiento, como son la temperatura y la presión, sino también por la atmósfera de hidrógeno, el tipo de disolvente y el tipo de catalizador empleado.

Savage y Klein (1998b) estudiaron el efecto del ambiente de reacción en la ruta de reacción de los asfaltenos. Para ello realizaron la pirólisis de asfaltenos bajo las condiciones que se muestran en la **Tabla 2.9**.

Tabla 2.9. Condiciones experimentales para la pirólisis de los asfaltenos (**Savage y Klein, 1998b**).

Disolvente	Temperatura de reacción, (°C)		
	Térmico		Catalítico
	Sin H ₂	H ₂	H ₂
Sin disolvente	350, 400, 450	400, 450	-
Tetralina	400	-	-
Tolueno	400	400	400

Los autores utilizaron un reactor batch especialmente diseñado para los estudios cinéticos (**Savage y col., 1985**), el cual se agitó mediante un mecanismo recíprocante.

Los experimentos se llevaron a cabo con 1 g de asfaltenos y dependiendo de la reacción en particular, se adicionó 5 mL de disolvente y 0.5 g de catalizador. Los productos se separaron en la siguiente forma:

El gas formado se cuantificó mediante la medición de la presión alcanzada en el sistema y su composición se determinó mediante cromatografía de gases. Se adicionó 10 mg de fenil éter como estándar externo en el análisis cromatográfico de los productos solubles en *n*-heptano. El contenido del reactor se sometió a una serie de extracciones con disolvente para separar y cuantificar los productos de la reacción.

Los maltenos se obtuvieron por la extracción con *n*-heptano hasta que el extracto obtenido era incoloro. La fracción obtenida de esta manera se analizó por cromatografía de gases y su rendimiento se determinó mediante la evaporación del *n*-heptano a temperatura ambiente.

Los asfaltenos que no reaccionaron se separaron por extracción con benceno. Finalmente el benceno se evaporó para determinar la cantidad de asfaltenos que no reaccionaron.

Los sólidos insolubles remanentes en el reactor se secaron y pesaron para determinar su concentración, esta fracción se consideró como coque (**Savage y col., 1985**).

La **Figura 2.7** muestra los resultados obtenidos para la pirólisis de los asfaltenos a 350, 400 y 450 °C. En estas gráficas se puede ver que el coque no se forma a una temperatura de 350 °C y que las otras fracciones se encuentran presentes desde esta temperatura. En las siguientes temperaturas el coque formado se incrementa de manera considerable y el tiempo en el cual inicia su producción disminuye a medida que la temperatura aumenta.

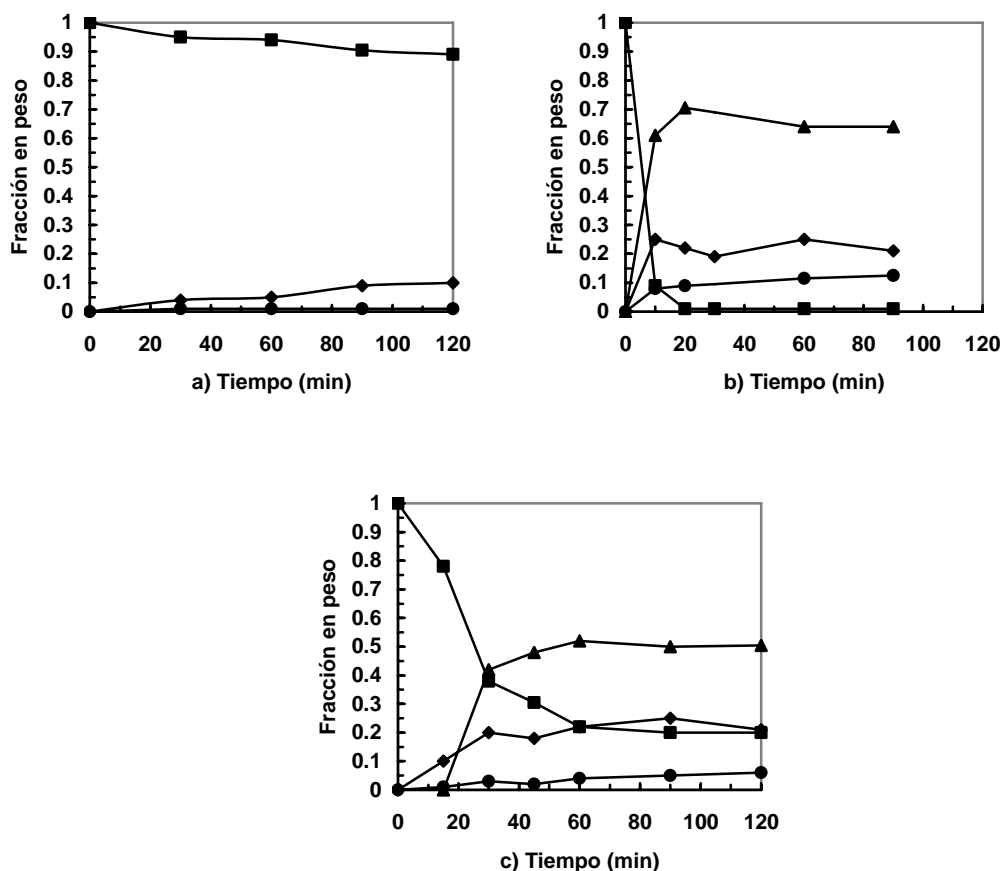


Figura 2.7. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos: a) 350°C; b) 400 °C; c) 450°C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; ●, gases (**Savage y Klein, 1998b**).

La **Figura 2.8** muestra los resultados obtenidos para la pirólisis en presencia de hidrógeno, a las temperaturas de reacción estudiadas la formación de coque se incrementa a medida que aumenta la severidad de la reacción. De igual manera que las reacciones de pirólisis sin hidrógeno, se observa un tiempo en el cual no existe la producción de coque a ambas temperaturas.

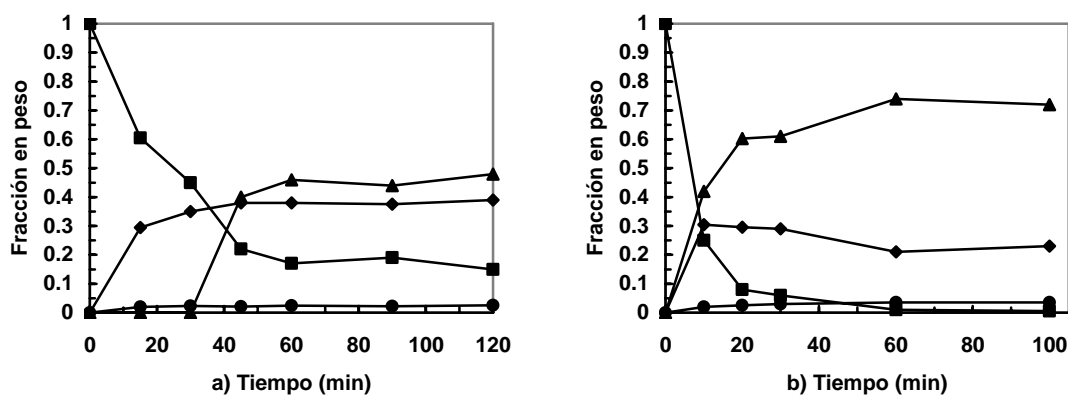


Figura 2.8. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de hidrógeno: a) 400 °C; b) 450°C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (**Savage y Klein, 1998b**).

Los resultados obtenidos para la pirólisis de los asfaltenos en disolventes se muestran en la **Figura 2.9**.

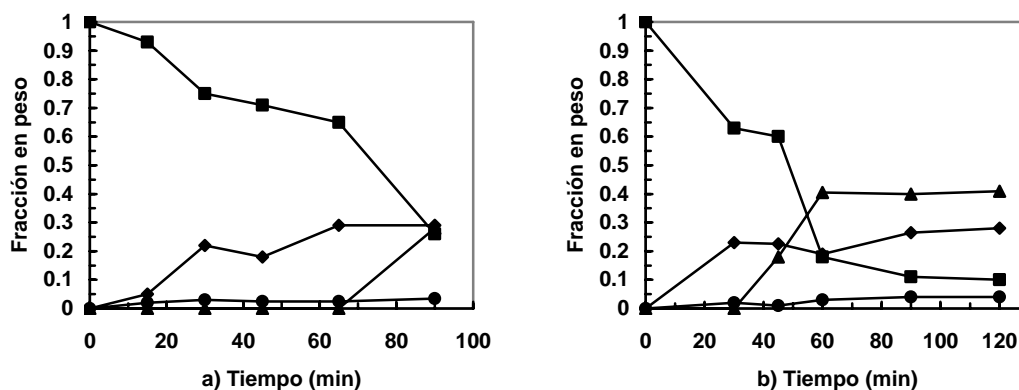


Figura 2.9. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de disolvente a 400 °C: a) pirólisis en tetralina; b) pirólisis en tolueno; c) pirólisis en tolueno y presencia de hidrógeno: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (**Savage y Klein, 1998b**).

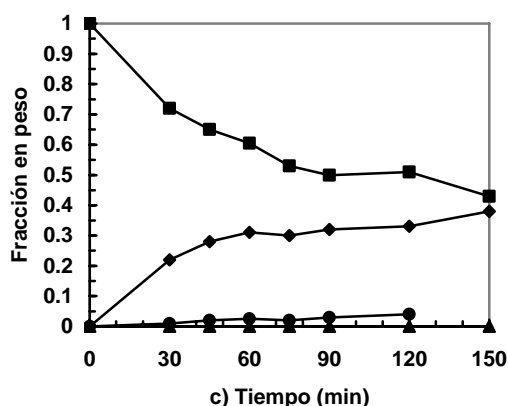


Figura 2.9. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de disolvente a 400 °C: a) pirólisis en tetralina; b) pirólisis en tolueno; c) pirólisis en tolueno y presencia de hidrógeno: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (**Savage y Klein, 1998b**) (continuación).

Se puede observar que la pirólisis de los asfaltenos tanto en tetralina como en presencia de hidrógeno retrasa la formación de coque así como la cantidad formada.

Los experimentos de la pirólisis de asfaltenos en presencia de catalizador se llevaron a cabo con un catalizador de Co-Mo/Al₂O₃ suspendido en tolueno a 400 °C. Se utilizaron dos soportes con diferentes tamaños de poro, la **Tabla 2.10** muestra las propiedades físicas de los soportes.

Tabla 2.10. Propiedades de los soportes (Al₂O₃) (**Savage y Klein, 1998b**).

Propiedad	Soporte 1	Soporte 2
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.94	0.97
Area específica (cm ² /g)	171	144
Diámetro de poro, (Å)	132	194

La **Figura 2.10** muestra los resultados obtenidos para estas reacciones.

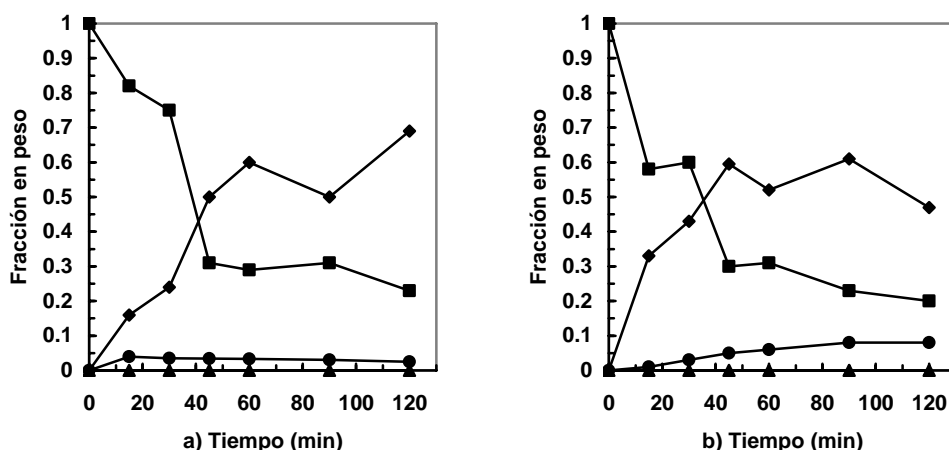


Figura 2.10. Variación de las fracciones de productos obtenidos de la pirólisis de los asfaltenos en presencia de catalizador a 400°C: a) soporte 1; b) soporte 2: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases (**Savage y Klein, 1998b**).

Estas reacciones producen gases, maltenos, asfaltenos que no reaccionaron y una pequeña cantidad de coque. El rendimiento de insolubles en tolueno, calculados en estos experimentos como la diferencia en peso entre los insolubles y el catalizador original en el reactor, fue siempre bajo (5-10%), aunque nunca cero. Estos resultados se contraponen a los obtenidos en la hidropirólisis de los asfaltenos, en donde el coque nunca se formó por lo que existe la posibilidad de que este incremento en peso del catalizador se pueda deber a asfaltenos adsorbidos en los poros del catalizador.

Los autores pusieron en contacto una solución de asfaltenos con catalizador a temperatura ambiente por 7 días y después sometieron esta solución al mismo tipo de separación y encontraron que el aumento de peso en el catalizador fue de alrededor de 5%, por lo que concluyeron que el incremento en peso del catalizador es el resultado de los asfaltenos adsorbidos en los poros del catalizador

La **Tabla 2.11** muestra un resumen de los resultados más importantes para la comparación de las condiciones de reacción. Se calcularon las constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden para las conversiones que se

muestran en la misma tabla y la selectividad de maltenos se determinó como su rendimiento entre la conversión de asfaltenos.

Tabla 2.11. Resumen de resultados de las reacciones de asfaltenos a 400 °C y 60 min (**Savage y Klein, 1998b**).

Reacción	k min ⁻¹	Conversión de asfaltenos	Rendimiento de maltenos	Selectividad de maltenos
Pirólisis	0.025	0.774	0.212	0.273
Hidro-pirólisis	0.029	0.826	0.368	0.445
Pirólisis en tolueno	0.030	0.834	0.187	0.224
Pirólisis en tetralina	0.007	0.341	0.282	0.827
Pirólisis en tolueno e H ₂	0.008	0.392	0.312	0.796
Catalítica (Soporte 1)	0.021	0.713	0.599	0.840
Catalítica (Soporte 2)	0.019	0.681	0.532	0.781

Una revisión de los resultados mostrados en la **Tabla 2.11** revela que existen tres categorías sobre las bases de selectividad y cinética de los asfaltenos:

- Reacciones en ausencia de un donador de hidrógeno (reacciones de pirólisis, pirólisis en tolueno e hidropirólisis), estas reacciones muestran los valores más altos de constantes de reacción, pero también la menor selectividad de asfaltenos.
- Reacciones en presencia de un donador eficiente de hidrógeno (reacciones en tetralina e hidro-pirólisis en tolueno), en las cuales las velocidades de reacción ocurren de manera más lenta, pero se incrementa la selectividad de maltenos.
- Reacciones en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento, estas reacciones tienen valores de velocidad de reacciones intermedias, pero mantienen una buena selectividad hacia los maltenos.

3 EXPERIMENTACION.

3.1 *Materias primas.*

3.1.1 *Crudo.*

Se empleó crudo Maya para la obtención de los asfaltenos utilizados en todas las pruebas experimentales, el cual proviene de Nuevo Teapa, Veracruz y se recuperó en septiembre de 2004. En la **Tabla 3.1** se presentan las principales propiedades físicas y químicas del crudo Maya.

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	10.91
Nitrógeno, ppm	3086
S, %peso	3.521
Ni, ppm	51.77
V, ppm	242.26

3.1.2 *Catalizador.*

El catalizador utilizado en la experimentación es a base de NiMo soportado en gama-alúmina, cuyas propiedades físicas y químicas se muestran en la **Tabla 3.2.**

Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas del catalizador.

Propiedades físicas	
Forma	Extrudado tetralobular
Diámetro, mm	2.54
Tamaño nominal, pulg	1/10
Área superficial específica ¹ , m ² /g	175
Volumen de poro ¹ , cm ³ /g	0.56
Densidad compacta, g/cm ³	0.7305
Diámetro promedio de poro ¹ , Å	127
Propiedades químicas	
Mo, % peso	10.66
Ni, % peso	2.88
Soporte	γ -Al ₂ O ₃

¹. Se determinaron mediante adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo modelo Automatic Micromeritics ASAP2100.

3.1.3 *Disolventes.*

Para las diferentes etapas del desarrollo experimental se utilizaron los siguientes disolventes:

- Tolueno obtenido de la compañía J. T Baker, con pureza de 99.4% para uso en HPLC.
- *n*-heptano de la compañía Fermont, con pureza de 99.9%.
- *n*-hexadecano.
- Bisulfuro de carbono de la compañía Fermont con pureza de 99.9%.

3.1.4 *Gases.*

Se utilizaron gas hidrógeno y gas nitrógeno de ultra alta pureza (99.99%) obtenido de las compañías Infra y Aga.

3.2 ***Equipo experimental.***

La precipitación de los asfaltenos se realizó en un reactor batch a presión y temperatura moderada (60 °C y 25 kg/cm²). La purificación de los asfaltenos se llevó a cabo en un equipo Soxhlet. La activación del catalizador se realizó *ex-situ* en un reactor de vidrio. La hidrodeseintegración de los asfaltenos se efectuó en un reactor batch, los gases se cuantificaron mediante un totalizador de gases (Wet Test Meter); los disolventes se evaporaron en un sistema a vacío y los productos se determinaron mediante gravimetría.

A continuación se describe cada uno de los equipos utilizados.

3.2.1 Reactor para la precipitación de asfaltenos.

Para la precipitación de asfaltenos se utilizó un reactor por lotes, marca Parr modelo PARR 4841 TEMP CONTROL PROPORTION (**Figura 3.1**), el cual tiene una capacidad de 2 litros, sistema de agitación, control de temperatura, alimentación de gas nitrógeno para presionar el sistema, regulador de presión en la línea de gas, indicador de presión, válvulas de desfogue de gases, separador gas-líquido, disco de ruptura, válvula para descarga de sistema y termopozo. También posee una línea de admisión de aire para acelerar el enfriamiento del sistema.

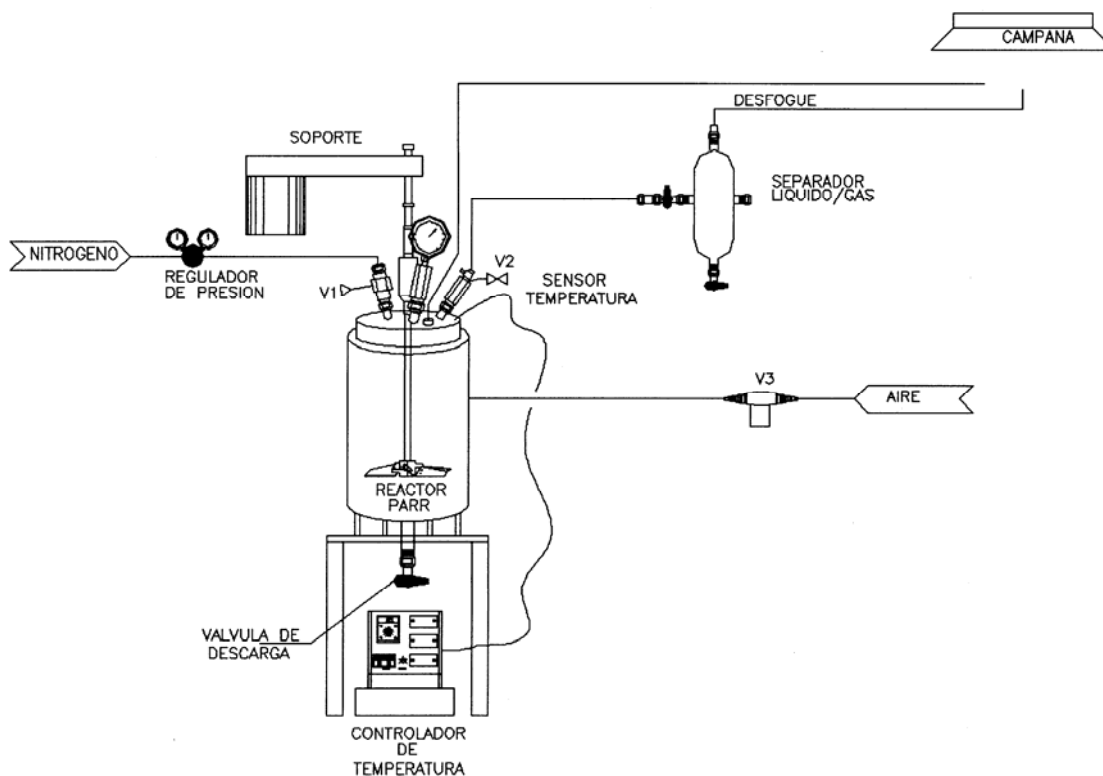


Figura 3.1. Reactor Parr usado para la precipitación de asfaltenos.

Para realizar la filtración de los asfaltenos se requirió de un crisol Gooch, papel filtro con diámetro de poro de $6 \mu\text{m}$, un matraz Kitazato para filtración al vacío, una bomba para generar vacío y un adaptador de hule para ajustar el crisol sobre el matraz. En la **Figura 3.2(a)** se muestra el esquema del equipo de filtración.

La purificación de los asfaltenos se realizó en un equipo Soxhlet empleando *n*-heptano como disolvente, el equipo cuenta con un matraz balón de fondo plano de 1000 mL, un cuerpo cilíndrico con tubo sifón en el cual se adapta un dedal de celulosa donde se deposita la muestra y un condensador. Además se requirió de un baño de enfriamiento con control de temperatura. En la **Figura 3.2 (b)** se muestra el esquema de este equipo.

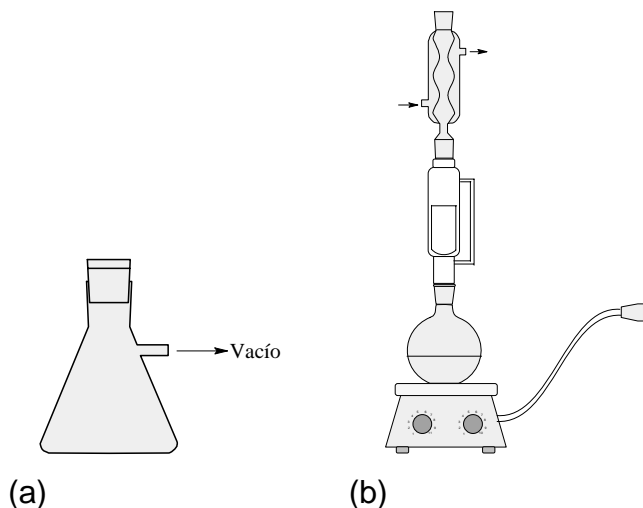


Figura 3.2. Equipo para la filtración y purificación de asfaltenos, (a) Filtración de asfaltenos, (b) Purificación de asfaltenos.

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

Se verificó la cantidad de insolubles presentes en los asfaltenos mediante la adición de tolueno (100 mL) en una muestra de 2.5 g de asfaltenos a temperatura ambiente, después de solubilizados se dejó reposar por 30 minutos y se filtró a vacío, la muestra se secó en una mufla a 100 °C por una hora. El peso se determinó mediante gravimetría.

3.2.2 Planta para la activación del catalizador.

La activación del catalizador se realizó en sistema que se muestra en la **Figura 3.3**. El sistema para la activación cuenta con regulador de presión en las líneas de gases, válvula de dos vías para la selección del gas de arrastre (hidrógeno o nitrógeno), válvula de admisión de hidrógeno al saturador de disulfuro de carbono, válvula micrométrica para regular flujo de hidrógeno al saturador, saturador de disulfuro de carbono, válvula de tres vías para la admisión de la corriente deseada ya sea hidrógeno, mezcla de hidrógeno y disulfuro de carbono o una mezcla de aire/nitrógeno, reactor de vidrio con termopozo, termopar, sistema de calentamiento, controlador programable de temperatura, sistema de medición de flujo a la salida del reactor así como sistema de extracción de gases.

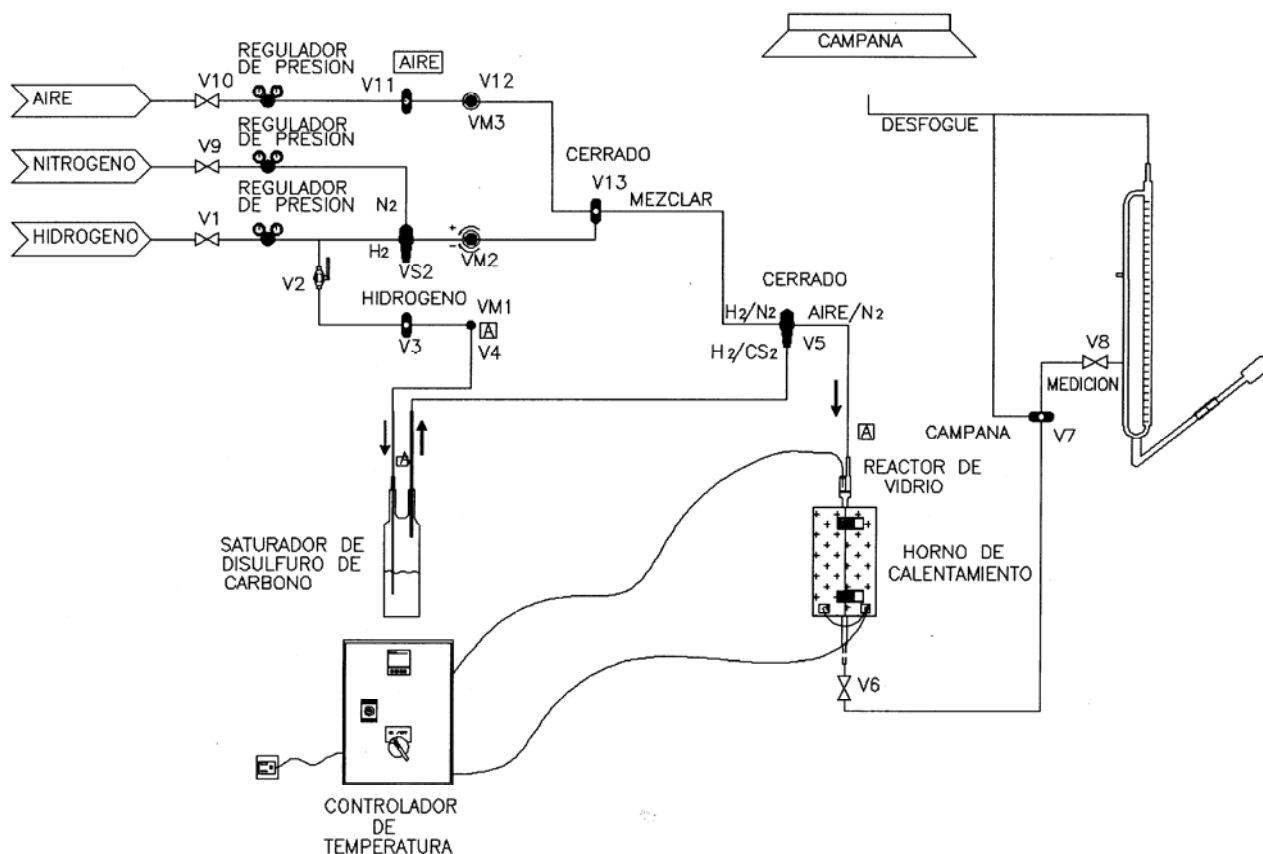


Figura 3.3. Planta para la activación del catalizador.

3.2.3 Sistema de hidrodesintegración de asfaltenos.

La reacción de hidrodesintegración de los asfaltenos se realizó en un reactor batch Parr modelo 4573 de control de temperatura y velocidad de agitación.

El sistema cuenta con calentamiento mediante resistencias eléctricas, línea de admisión de aire para acelerar el enfriamiento del sistema, línea de suministro de hidrógeno y/o nitrógeno, válvulas de bloqueo de sistema, conexión rápida para toma de muestra de gases, bala para muestreo de gases, línea de interconexión a medidor de gases (Wet Test Meter), separador gas-líquido, válvula de descarga de productos de reacción en la parte inferior del reactor, agitador de tipo paleta, dispositivos de seguridad (línea de desfogue y disco de ruptura) y bomba para generar vacío. El esquema de este equipo se muestra en la **Figura 3.4**.

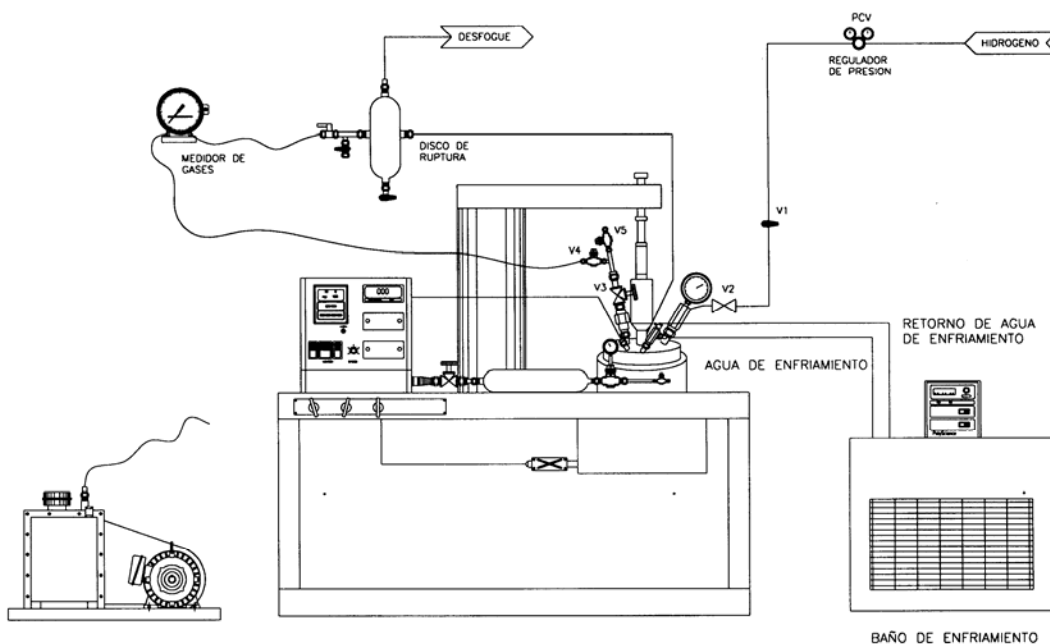


Figura 3.4. Sistema de hidrodesintegración de asfaltenos.

Para la separación y cuantificación de los productos de reacción se usaron los siguientes equipos:

El equipo de evaporación de disolvente usado se muestra en la **Figura 3.5**. Este sistema consta de un matraz de fondo redondo de 500 mL de dos bocas con termopozo, canasta de calentamiento, termopar, mantilla de calentamiento, regulador de velocidad de calentamiento, sistema de condensación de vapores (recirculador de medio de enfriamiento), trampa de hielo seco, indicador de vacío, matraz de 500 mL para recolección de disolvente y bomba para generar vacío en el sistema, válvula reguladora de vacío, manómetro diferencial tipo U y sistema de suministro de gas inerte (nitrógeno).

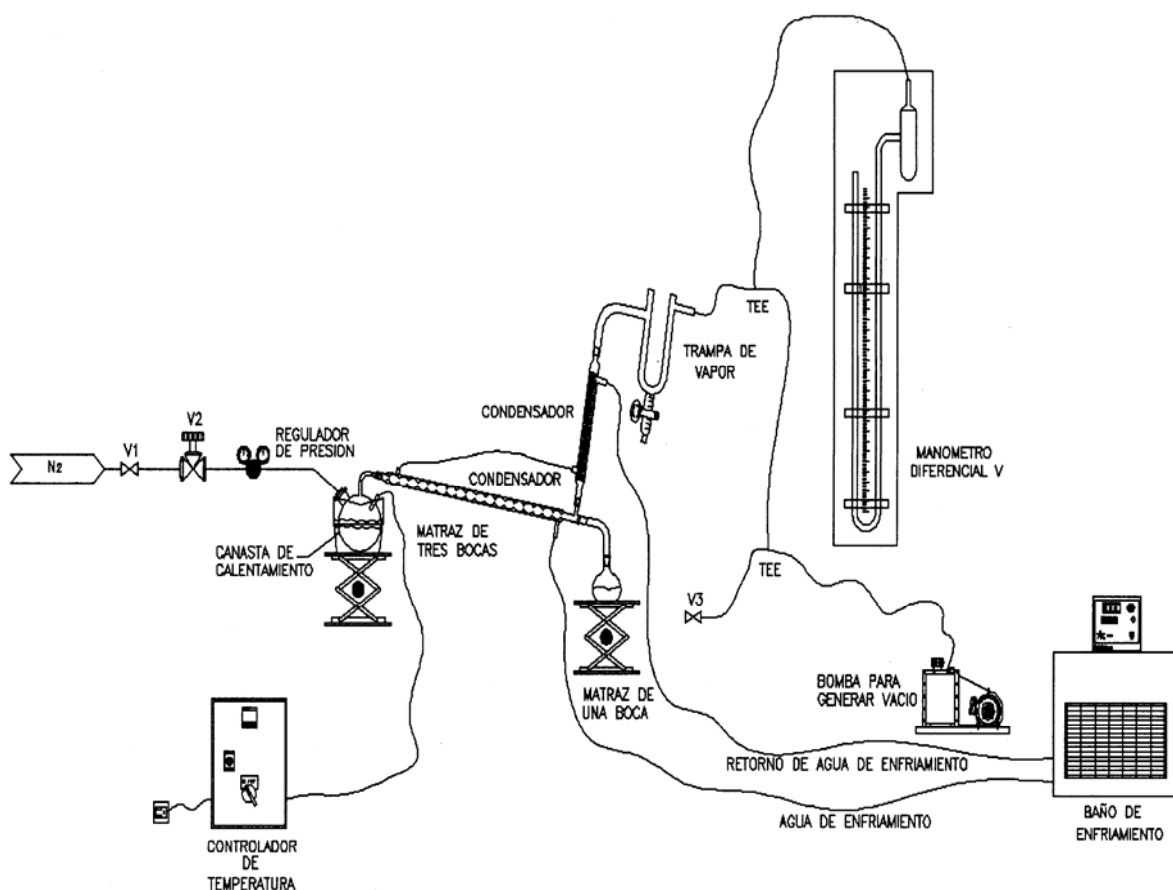


Figura 3.5. Sistema de evaporación de disolventes.

Para la obtención de los productos finales de la reacción se usó un sistema de extracción líquido-sólido con el disolvente adecuado, este sistema consta de una

parrilla de calentamiento con control de temperatura, matraz de dos bocas con fondo redondo de 500 mL, termopozo, condensador de rosario y sistema de recirculación de medio de enfriamiento (**Figura 3.6.**)

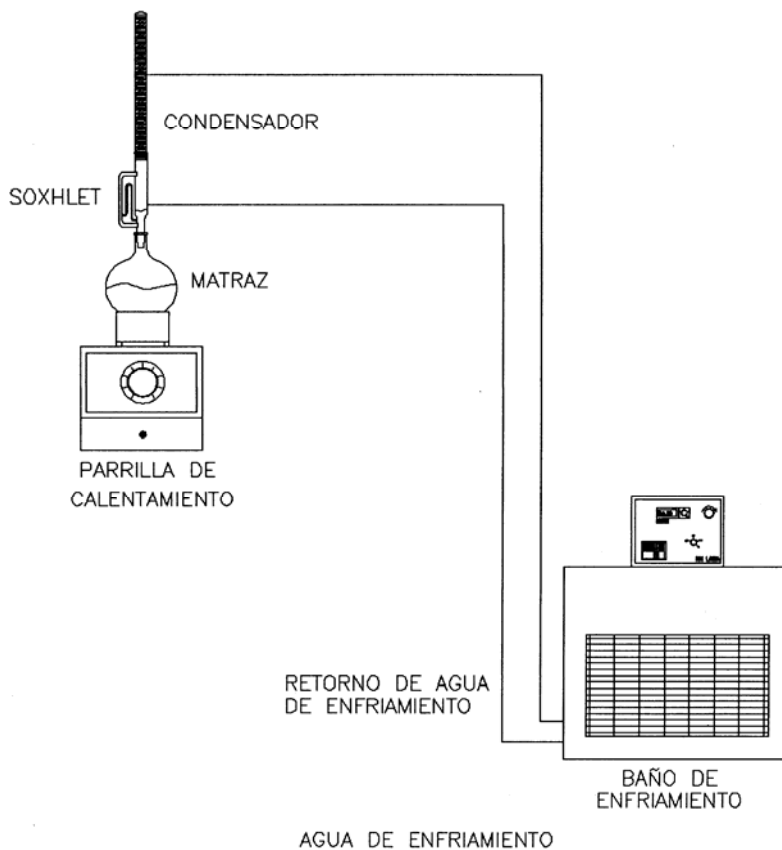


Figura 3.6. Sistema de extracción sólido-líquido de productos de reacción.

Los sólidos se separaron mediante filtración (**Figura 3.2 (a)**) y posteriormente se secaron en una estufa de calentamiento.

3.3 Pruebas experimentales.

A continuación se describen las actividades experimentales realizadas en este trabajo.

3.3.1 *Precipitación de asfaltenos de crudo Maya.*

Se adicionaron al reactor 350±3 mL de *n*-heptano y 70±0.2 g de crudo Maya (para mantener una relación de disolvente a crudo de 5 mL/g), se procedió a cerrar el reactor conectando el disco de ruptura, línea de desfogue y línea de suministro de nitrógeno. La presión inicial del reactor fue de 20 kg/cm², la cual se mantuvo durante 10 minutos para verificar que no existiera pérdida de presión en el sistema. Transcurrido este tiempo y sin observar disminución en el valor inicial de la presión se inició el calentamiento del sistema, cuando se alcanzó la temperatura de 60 °C se ajustó la presión a 25 kg/cm², a estas condiciones se inició la agitación a una velocidad de 600 rpm durante 30 minutos.

Transcurrido el tiempo de contacto deseado se suspende la agitación y se enfria el sistema mediante el suministro de aire. Cuando la temperatura del sistema alcanza los 35 °C se inicia el procedimiento de descarga del reactor.

A esta temperatura se despresuriza el sistema, para lo cual se abre la válvula de desfogue, el gas pasa a través de un separador gas-líquido en el cual se separa el líquido arrastrado por el gas.

Posteriormente se abre el reactor para iniciar la descarga de la mezcla de crudo y *n*-heptano, esta muestra se obtiene mediante la apertura de la válvula inferior del mismo en un vaso de precipitados de 500 mL, el material adherido al vaso del reactor y las aspas del agitador se recuperan mediante el lavado con una parte de *n*-heptano empleado para la purificación de los asfaltenos.

Durante la filtración de los asfaltenos en un inicio se utilizó papel filtro GF/A (934-AH: 1.5 µm), el cual se recomienda en el método estándar **ASTM D-3279**, sin embargo se observó que después del secado de los asfaltenos, una parte importante del papel filtro se adhería a los asfaltenos por lo que se realizaron

pruebas con diversos papeles filtros para seleccionar el más adecuado. Se observó que cuando se utilizaba el medio filtrante Whatman 1003 110 (6 μm) este problema ya no se presentaba, por lo que durante todos los experimentos se empleó este filtro.

Después de descargar el reactor se procedió a filtrar a vacío (5 mmHg), utilizando el papel filtro de peso conocido y teniendo cuidado de que los asfaltenos no tocaran la pared del embudo Büchner. Durante el proceso de filtración se dio al sistema el tiempo necesario para permitir que los asfaltenos sufrieran un rompimiento para permitir que la filtración se agilizará, evitando de esta forma que las resinas se adsorbieran por formar una capa de asfaltenos considerable que imposibilitara la filtración de las resinas.

El lavado de los asfaltenos se realizó mediante la adición de 200 mL de *n*-heptano, los cuales se utilizaron también para el lavado del reactor, las aspas del agitador y del propio vaso.

Los asfaltenos se colocaron en un cristizador para su secado en una estufa a 100 °C durante una hora y se enfriaron a temperatura ambiente en un desecador durante una hora. Transcurrido este tiempo los asfaltenos y el papel filtro se pesan en una balanza analítica para determinar la cantidad de asfaltenos precipitados. Los asfaltenos se guardan en frascos de color ámbar para su almacenamiento en un desecador para su posterior purificación.

El procedimiento de precipitación de asfaltenos se repitió en varias ocasiones para obtener una cantidad suficiente de los mismos para su posterior purificación mediante Soxhlet.

3.3.2 *Purificación de los asfaltenos de crudo Maya.*

Los asfaltenos obtenidos se pulverizaron y homogenizaron para su purificación, la cual se realizó en un equipo Soxhlet en donde se colocaron 20 gramos de asfaltenos en un dedal (previamente pesado), en el matraz de 1000 mL se colocaron 400 mL de *n*-heptano para mantener una relación de *n*-heptano/asfaltenos de 20. La velocidad de calentamiento del sistema se ajustó para que se condensaran aproximadamente 2 gotas de *n*-heptano por segundo. Este reflujo se mantuvo durante 24 horas.

Al término de las 24 horas el dedal se retiró para la evaporación de los restos de *n*-heptano en una campana de extracción para acelerar la evaporación del disolvente entrampado.

El dedal se colocó en una mufla a 100 °C durante una hora, al terminar este tiempo, el dedal y su contenido se colocaron en un desecador para enfriar el sistema y retirar la humedad presente, después se pesaron en una balanza analítica para obtener el peso de asfaltenos libres de resinas.

Los asfaltenos se molieron en un mortero para homogenizar la muestra y permitir la disolución de los mismos durante la hidrodeseintegración.

3.3.3 Verificación de insolubles en tolueno presentes en los asfaltenos.

Dado que uno de los productos de la reacción de hidrodeseintegración de los asfaltenos se define como sólidos insolubles en tolueno, fue necesario verificar la ausencia de este material en la materia prima, para esto se disolvieron 5 gramos de asfaltenos en 200 mL de tolueno a temperatura ambiente agitando la solución con un agitador de vidrio, al final la solución se filtró a vacío y el papel se lavó con tolueno hasta que el efluente fue incoloro. El papel y su contenido se secaron y pesaron de la misma manera determinándose el mismo peso del papel filtro original, es decir los asfaltenos se encontraban libres de materiales insolubles.

3.3.4 Activación del catalizador.

Para la activación del catalizador se empleó el siguiente procedimiento:

El catalizador utilizado fue a base de NiMo el cual se tamizo hasta obtener material de M-60 y M+70 (U. S. Mesh).

El catalizador y reactor de vidrio se colocaron en una mufla a 100 °C por 12 horas previo a su activación para retirar la humedad del catalizador. El catalizador se colocó en un desecador por aproximadamente media hora para eliminar la humedad y llevarlo a temperatura ambiente en un sistema libre de humedad.

Para determinar la cantidad de catalizador que se impregna en las paredes del reactor de vidrio se realizaron los siguientes experimentos:

Se determinó la cantidad de material que a temperatura ambiente retenía el reactor de vidrio, para esto se cargó en el reactor 1.01 ± 0.05 gramos de catalizador y se descargó al mismo papel para determinar la cantidad de catalizador retenido en las paredes del reactor de vidrio. Se observó que el reactor retiene aproximadamente el 1% en peso del catalizador original, por lo que se decidió utilizar un exceso de catalizador correspondiente a este 1%.

Posteriormente este catalizador se activó y se vertió en una frasco de color ámbar con aproximadamente 30 mL de hexadecano para determinar la cantidad de catalizador obtenido después de todo el proceso de manipulación del mismo. Se determinó que la cantidad de catalizador adicionado al reactor era de 1.0 ± 0.03 g, por lo que a partir de estos resultados se siguió el procedimiento descrito para la cantidad de catalizador a activar.

El reactor con el catalizador sin activar se colocó en el horno de calentamiento utilizando grasa para vacío sólo en la unión inferior para evitar que existiera fuga de gases durante el experimento.

El termopar se colocó en su zona para verificar la temperatura durante el tiempo que duró la activación.

Se inició la alimentación de hidrógeno al reactor para verificar que no hubiera fugas en el sistema, para esto se aseguró que las válvulas se encontraran en la posición adecuada, iniciando con la válvula de dos vías orientada al sistema de medición o hacia la campana de extracción, en un principio el flujo se envía a la campana de extracción del sistema, posteriormente se abre la válvula inferior del reactor de vidrio, se direcciona la válvula de tres vías a la admisión de hidrógeno al reactor en operación, se verifica que la válvula de mezclado de nitrógeno se encuentre cerrada, posteriormente se direcciona la válvula de dos vías para permitir el flujo de gas hidrógeno y finalmente se abre la válvula de suministro general de hidrógeno, una vez realizado lo anterior se verifica que exista flujo de hidrógeno en el sistema y se ajusta a 50 mL/min mediante el medidor de flujo de tipo en U.

La rampa de temperatura se programó en el controlador de acuerdo con la **Figura 3.7**.

Cuando se ha estabilizado el flujo de hidrógeno en el sistema de activación se inicia el calentamiento a una velocidad de 3 °C/min hasta una temperatura de 150 °C, a esta temperatura se mantiene el sistema durante 1 hora para permitir la eliminación de la humedad que pudiera existir en el sistema.

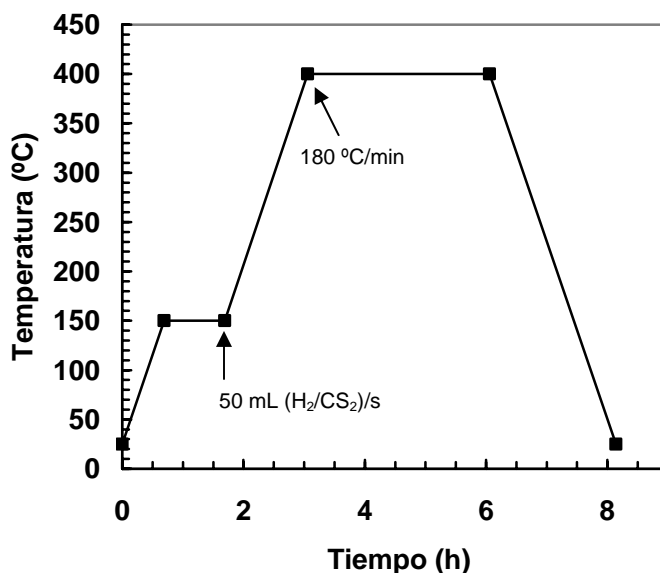


Figura 3.7. Rampa de activación de catalizador.

Momentos antes de que inicie nuevamente el ascenso de temperatura, se abre la válvula de alimentación de hidrógeno al saturador, el flujo de hidrógeno se regula mediante la apertura o cierre de la válvula micrométrica respectiva, cuando se observa burbujeo de hidrógeno en el saturador se cambia el sentido de admisión de la válvula de tres vías a la posición de admisión de mezcla de hidrógeno y disulfuro de carbono.

El flujo se regula mediante la apertura de la válvula de entrada al medidor de flujo y el cambio de la posición de la válvula de dos vías a la posición de medidor. Una vez regulado el flujo en 50 mL/min, la válvula de dos vías se regresa a la posición original, con la cual se envía el flujo a la campana de extracción.

Este procedimiento se realizó cada 45 minutos durante el tiempo que duró la activación.

La temperatura del sistema se incrementa de 150 a 400 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, ya alcanzados los 400 °C el sistema permanece a esta temperatura por un lapso de 3 horas para activar el catalizador.

La temperatura del sistema se reduce de 400 a 25 °C en aproximadamente 1.2 horas y el catalizador se deja en flujo de hidrógeno durante este proceso.

El catalizador se puede cargar al reactor al terminar el proceso o dejarse en el reactor de vidrio durante la noche con flujo de hidrógeno (15 mL/min) para evitar su exposición con el medio ambiente.

3.3.5 Hidrodesintegración de asfaltenos.

La hidrodesintegración de asfaltenos se llevó a cabo en el sistema descrito con anterioridad, el procedimiento de operación se detalla a continuación y las condiciones experimentales se muestran en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya.

Temperatura (°C)	Presión inicial ¹ (kg/cm ²)	Tiempo (min.)	Relación ² A/C (g/g)	Relación ³ D/A (g/g)
380	10	0, 15, 30, 45 y 60	5	40
400	8	0, 15, 30, 45 y 60	5	40
410	7.5	0, 15, 30, 45 y 60	5	40

⁽¹⁾ Se inició con este valor para que al inicio de la reacción la presión total fuera de 20 kg/cm², ⁽²⁾ A/C: Asfalteno/Catalizador, ⁽³⁾ D/A: Disolvente/Asfalteno

En un vaso de 500 mL se pesaron 200 g de *n*-hexadecano, esta cantidad se adiciona al reactor y se pesa nuevamente el vaso de precipitado para determinar la cantidad cargada al reactor.

Los asfaltenos se pesaron en papel de parafilm para evitar que se adhirieran al papel, se pesaron 5.2 g de asfaltenos los cuales se adicionaron al reactor.

El papel se pesó nuevamente para conocer la cantidad de asfaltenos cargados al reactor, los asfaltenos cargados fueron 5.0 ± 0.1 g.

El catalizador ya activado se transfirió del reactor de vidrio al reactor Parr, para lo cual se cerró la válvula inferior del reactor de vidrio, se retiró la pinza que une al reactor de vidrio con el sistema en su parte inferior, después se aflojó ligeramente la pinza superior para posteriormente cerrar la válvula de suministro de hidrógeno al sistema. En este momento se retiró por completo la pinza superior y se utilizó un tapón de vidrio para evitar que el catalizador entre en contacto con el aire del medio ambiente. El catalizador se adicionó al reactor de manera inmediata.

Se procedió a cerrar el reactor y a conectar los dispositivos de seguridad y de suministro de hidrógeno, el reactor se presionó a 20 kg/cm^2 de hidrógeno para determinar el hidrógeno empleado en la reacción y para evacuar el aire que pudiera estar presente en el reactor debido al tiempo empleado para cerrar el mismo, el hidrógeno contenido en el reactor se desfogó hasta una presión de 5 kg/cm^2 , esta operación se repitió en una ocasión más pero en este caso el hidrógeno se desfoga hasta alcanzar la presión inicial para la reacción deseada, el resto del hidrógeno contenido en el reactor se cuantificó en el medidor de gases.

A temperatura ambiente y la presión inicial de hidrógeno se agitó el sistema por 3 minutos a 760 revoluciones por minuto para favorecer la disolución de los asfaltenos.

La velocidad de calentamiento del sistema fue de aproximadamente $7 \text{ }^\circ\text{C/min}$, el sistema se agitó durante 15 segundos cada 50 minutos para evitar la formación de coque por efectos térmicos al depositarse en el fondo del reactor, esto fue el resultado de diversos experimentos en los cuales se observó que si la reacción

se llevaba sin agitación durante el periodo de calentamiento y enfriamiento la cantidad de coque generado se incrementaba de manera considerable.

Cuando el sistema alcanzó la temperatura deseada de reacción se inició la agitación del sistema, durante el tiempo de reacción se verificó continuamente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación del sistema, en el caso de la presión ésta se mantuvo en $20 \pm 2 \text{ kg/cm}^2$, la temperatura en $T_{\text{operación}} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ y la velocidad de agitación en $760 \pm 15 \text{ rpm}$.

Transcurrido el tiempo de reacción, se detuvo la agitación y se inició el proceso de enfriamiento del sistema con aire, la velocidad de enfriamiento fue de $7 \text{ }^\circ\text{C/min}$, de igual manera durante el proceso de enfriamiento se agitó el sistema 15 segundos por cada $50 \text{ }^\circ\text{C}$ que disminuyó la temperatura, para mantener la mezcla homogénea y evitar depósitos de material en el fondo del reactor.

Cuando el sistema alcanzó nuevamente la temperatura ambiente, se conectó mediante la conexión rápida la bala para capturar la muestra de gases de la reacción para su análisis mediante cromatografía de gases. En la válvula de salida de la bala se conectó una manguera de la bomba para generar vacío en el sistema, ésta se cerró cuando la presión se estabilizó, en esta conexión se colocó la manguera que interconecta al sistema con el medidor de gases.

La bala se presionó a 4 kg/cm^2 con los gases de reacción, esta muestra se pasó por el medidor de gases. En este equipo se determina el volumen desplazado por el gas contenido en la bala. La medición se realizó a una temperatura de $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, y una presión de $586 \pm 5 \text{ mmHg}$. La bala se llenó nuevamente a la misma presión para enviar la muestra a analizar mediante cromatografía de gases.

El gas que permaneció en el reactor después de la operación anterior, se midió para totalizar el gas generado en el sistema.

Se destapó el reactor para recuperar los productos de la reacción. Para retirar y limpiar el reactor se utilizaron 50 g de hexadecano para la limpieza del vaso del reactor y las aspas del agitador, el contenido se colocó en un matraz de 500 mL con dos bocas y termopozo para su posterior separación.

3.3.6 Secuencia de separación de productos de reacción.

La secuencia empleada en la separación de los diversos productos de reacción se describe a continuación.

- *Obtención de coque y catalizador.*

El coque se definió como la fracción de producto insoluble en *n*-tolueno. Esta fracción se obtuvo mediante el siguiente procedimiento:

El matraz de dos bocas se colocó en una canastilla de calentamiento, cuya velocidad de calentamiento se reguló mediante un regulador de corriente, el matraz se cubrió con una mantilla de calentamiento, la cual sólo sirvió para mantener la temperatura del matraz, en una de las bocas se colocó el adaptador para el sistema de condensación, la otra boca del matraz permitió el suministro de nitrógeno al sistema para evitar el arrastre de líquido por los vapores desprendidos, la temperatura del sistema se midió con un termómetro, la temperatura del medio de enfriamiento se mantuvo en 18.5 °C durante la evaporación del *n*-hexadecano para evitar la solidificación del mismo, el disolvente evaporado y condensado se recuperó en un matraz de 500 mL de una boca, el disolvente que no condensó en el primer condensador pasó por un segundo condensador y posteriormente por una trampa de hielo seco para condensar todo el vapor generado durante este proceso.

El vacío generado por la bomba se midió mediante un manómetro en "U" y se reguló mediante la apertura y/o cierre de la válvula reguladora, la presión de

operación del sistema fue de 300 mmHg, la cual fue la presión máxima a la cual la evaporación del hexadecano se pudo realizar sin presentar arrastre de líquido durante la evaporación.

La evaporación se terminó cuando la temperatura en el fondo del matraz alcanzó 260 °C, después de esta temperatura se observa la generación de vapores no condensables en el sistema.

Para acelerar el enfriamiento del sistema, el matraz se suspendió mediante unas pinzas para evitar que éste y los productos siguieran recibiendo el calor de la canasta de calentamiento, en este momento se suspendió el flujo de nitrógeno y el vacío del sistema.

Al matraz con los productos de reacción se le adicionó 200 mL de tolueno para solubilizar a los asfaltenos y las resinas, así como dejar insoluble al coque y el catalizador. Para favorecer la extracción, el matraz se colocó a 70 °C durante 24 horas en el sistema de extracción sólido-líquido mostrado en la **Figura 3.6**, la temperatura se mantuvo en 70 °C por el control del calentamiento incluido en la parrilla, y se verificó mediante un termómetro de mercurio.

El contenido del matraz se filtró a vacío y el sólido se lavó con tolueno hasta que el efluente obtenido no presentaba color. El sólido se colocó en un cristizador y se secó a 100 °C durante una hora.

El coque se determinó de forma gravimétrica, como el peso del papel filtro incluyendo catalizador y coque menos el peso del papel filtro limpio y el catalizador cargado al inicio del experimento.

- *Obtención de asfaltenos.*

Para la obtención de los asfaltenos se siguió el siguiente procedimiento:

La solución obtenida en el matraz Kitazato durante la filtración del coque se regresó al matraz de dos bocas y se lavó el matraz Kitazato para recuperar todas las resinas y los asfaltenos disueltos, el tolueno se evaporó en el sistema de evaporación de disolventes (**Figura 3.5**), la temperatura del baño de enfriamiento fue de 8 °C, la presión del sistema fue de 300 mmHg, la temperatura a la cual se concluyó la evaporación fue de 100 °C, al material remanente en el matraz se le adicionó 200 mL de *n*-heptano para disolver los maltenos y dejar insoluble a los asfaltenos, el matraz se colocó a 70 °C por 24 horas en el sistema de extracción para garantizar la completa precipitación de los asfaltenos.

Después de las 24 horas de extracción, el contenido del matraz se filtró a vacío para recuperar a los asfaltenos. El sólido se lavó con *n*-heptano hasta que el líquido efluente fue incoloro.

Los asfaltenos obtenidos en la filtración se colocaron en un crisol para secarse en una mufla a 100 °C por una hora, la cantidad de asfaltenos obtenidos se obtuvo por la diferencia en peso entre el peso del papel filtro y los asfaltenos y el peso original del papel filtro.

- *Obtención de maltenos.*

La solución de *n*-heptano y maltenos se pasó al matraz de dos bocas, el matraz Kitazato se lavó con *n*-heptano para obtener todos los maltenos, el *n*-heptano se evaporó a vacío en el sistema descrito con anterioridad, la temperatura de evaporación fue de 100 °C, la presión de evaporación fue de 300 mmHg, los maltenos se determinaron como la diferencia entre el peso del matraz y los maltenos y el peso del matraz vacío. Los maltenos se recuperaron mediante la disolución en tolueno y su posterior evaporación a temperatura ambiente.

4 RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 *Asfaltenos presentes en el Crudo Maya.*

Se utilizaron las siguientes condiciones experimentales para la precipitación de asfaltenos:

Crudo cargado al reactor:	70 g
<i>n</i> -heptano cargado:	350 mL
Temperatura:	60 °C
Presión:	25 kg/cm ²
Velocidad de agitación:	840 rpm
Tiempo de contacto:	30 min
<i>n</i> -heptano de lavado:	200 mL

Bajo las condiciones anteriores se realizaron diez análisis con el fin de determinar la repetibilidad del equipo. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.1.**

Tabla 4.1. Porcentaje de asfaltenos precipitados sin purificar.

No. de prueba	% de asfaltenos en crudo Maya
1	13.2
2	12.5
3	12.5
4	11.8
5	12.5
6	11.6
7	12.7
8	11.5
9	12.5
10	12.1

El valor promedio obtenido de asfaltenos precipitados fue de 12.3 % peso, el cual se encuentra dentro del intervalo reportado para este tipo de muestra (**Pineda y col., 2007**).

Los asfaltenos obtenidos en las diferentes pruebas se tamizaron y mezclaron perfectamente para obtener una muestra homogénea y posteriormente se purificaron mediante un lavado en un equipo Soxhlet eliminando las resinas adsorbidas en su superficie durante la precipitación.

Después de lavar los asfaltenos precipitados, se observó que estos contienen en promedio un 18.4% de resinas adsorbidas. Para cuantificar esta cantidad, los asfaltenos se pesaron antes y después del lavado en Soxhlet.

Los asfaltenos purificados fueron los utilizados en los experimentos posteriores en la reacción de hidrotratamiento.

Los asfaltenos se verificaron por la presencia de insolubles en tolueno, de estos experimentos se observó que todos los asfaltenos eran solubles en tolueno.

4.2 Catalizador utilizado en las reacciones.

En cada corrida experimental se pesó 1 ± 0.10 g de catalizador. En la **Tabla 4.2** se muestran los pesos del catalizador usado en cada experimento.

Tabla 4. 2. Catalizador adicionado en cada reacción.

No. de prueba	Catalizador empleado en las reacciones (g)
1	1.06
2	1.03
3	0.99
4	0.99
5	1.01
6	1.00
7	0.97
8	0.99
9	1.02
10	1.00
11	1.01

4.3 Efecto de la temperatura en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.

El efecto de la temperatura en los productos de la reacción de hidrodeseintegración catalítica se muestra en las **Figuras 4.1 a 4.4**.

La **Figura 4.1** ilustra la variación de los porcentajes en peso de los productos de la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C con respecto al tiempo de reacción. Para obtener el porcentaje en peso inicial de los asfaltenos, maltenos, coque y gases, se realizó un experimento el cual consistió únicamente en calentar y presurizar el reactor hasta alcanzar las condiciones de reacción sin agitación. Posteriormente se enfrió el reactor y se cuantificaron los productos de la reacción. La concentración inicial se reduce de manera gradual hasta alcanzar un valor de 61.50 % peso, convirtiéndose a tiempo cero bajo dichas condiciones, un 38.5% peso de los asfaltenos originales. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 6 a 7 °C/min aproximadamente). El porcentaje de maltenos, coque y gases bajo las condiciones de inicio de la reacción fueron de 20, 14.3 y 4.2% peso respectivamente.

El porcentaje en peso de los diferentes productos de reacción (maltenos, coque y gas) se incrementa de manera gradual hasta alcanzar los valores de 22, 19.50 y 8.15% en peso respectivamente, a un tiempo de reacción de 60 minutos.

La variación de los porcentajes en peso de los productos de la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos a 400 °C se muestra en la **Figura 4.2**. Debido a que el proceso de calentamiento y enfriamiento toma un tiempo considerable fue necesario determinar el porcentaje en peso de las diferentes especies para establecerlas como las condiciones iniciales de reacción, de esta manera se verificó que el porcentaje en peso de asfaltenos fue de 46.66 % cuando el sistema alcanzó las condiciones de reacción deseada. El porcentaje

en peso de los asfaltenos se reduce de manera gradual hasta alcanzar un valor de 37.60 % en peso después de 60 minutos de reacción.

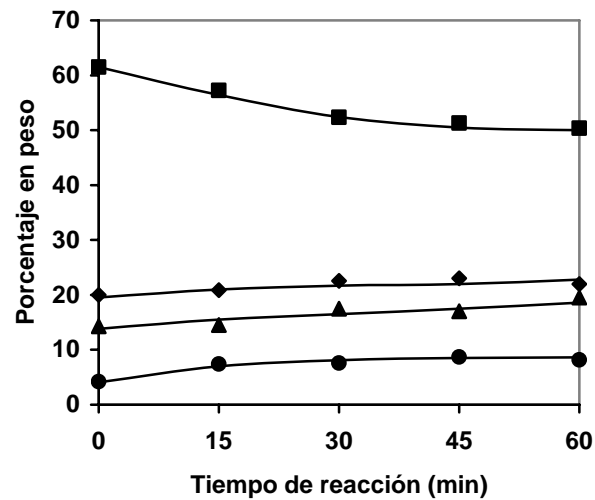


Figura 4.1. Distribución de productos en la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.

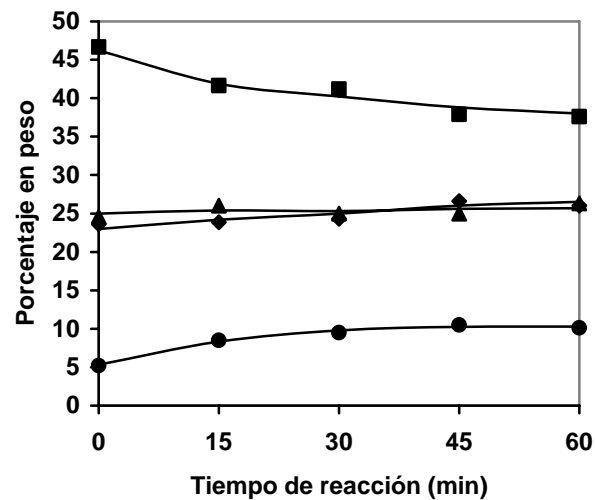


Figura 4.2. Distribución de productos en la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 400 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.

La **Figura 4.3** muestra los porcentajes en peso obtenidas a 410 °C para los diferentes productos de reacción, los asfaltenos se reducen de manera considerable durante el periodo de calentamiento, alcanzando una concentración inicial de 28 % peso al momento de iniciar la reacción.

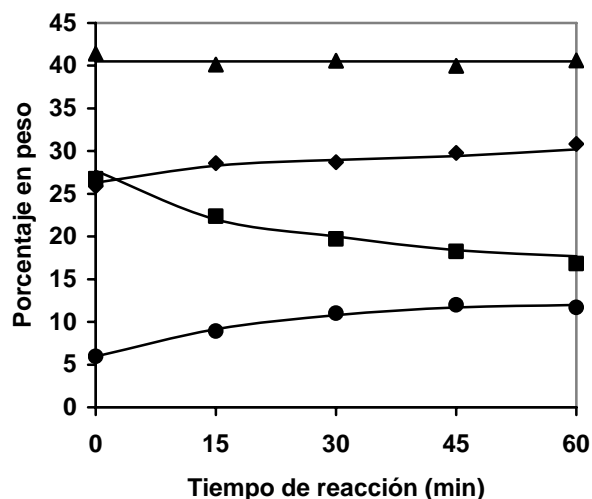


Figura 4.3. Distribución de productos en la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 410 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.

La **Figura 4.4** muestra los porcentajes en peso de los asfaltenos a las diferentes temperaturas de reacción. Se puede observar la disminución gradual de la concentración de asfaltenos conforme aumenta el tiempo de reacción.

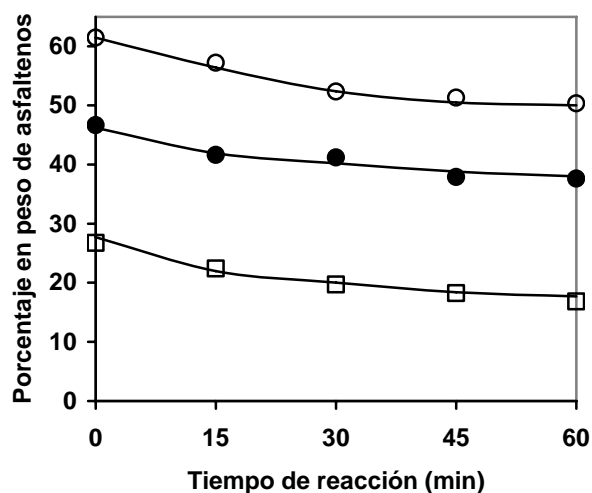


Figura 4.4. Porcentaje en peso de asfaltenos vs tiempo de reacción en la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.

En la **Figura 4.5** se muestran los porcentajes en peso de los maltenos a las diferentes condiciones de reacción, los cuales tienden a aumentar su concentración conforme aumenta el tiempo de reacción y la temperatura.

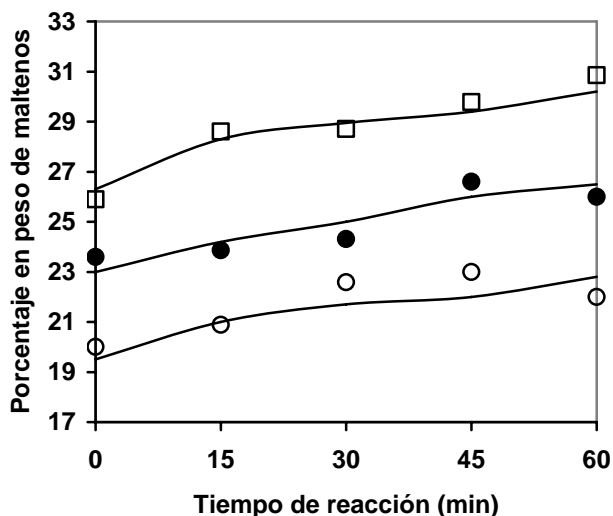


Figura 4.5. Porcentaje en peso de maltenos vs tiempo de reacción en la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en n-hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.

La **Figura 4.6** muestra los porcentajes en peso de coque versus el tiempo de reacción obtenidos a las diferentes condiciones de reacción. Durante la reacción, la cantidad de coque se mantiene casi constante a las distintas temperaturas de reacción. Sin embargo, se puede establecer que la alta concentración inicial de coque se obtuvo como consecuencia del calentamiento del reactor para alcanzar las condiciones de reacción. Las cantidades de coque formado después de 60 minutos son 19.50, 26.30 y 40.63 % peso a 380, 400 y 410 °C, respectivamente.

Los radicales libres formados durante la reacción favorecen la formación de coque. Estos radicales se generan por el rompimiento de enlaces débiles de tipo C-S o por el rompimiento homolítico de enlaces fuertes de C-C. Las reacciones subsiguientes de los radicales libres generados, de las combinaciones de los radicales y/o de la adición de los radicales libres a los anillos aromáticos permiten la formación de moléculas más grandes que finalmente conducen a la formación de coque (**Mc Millen y col., 1994**).

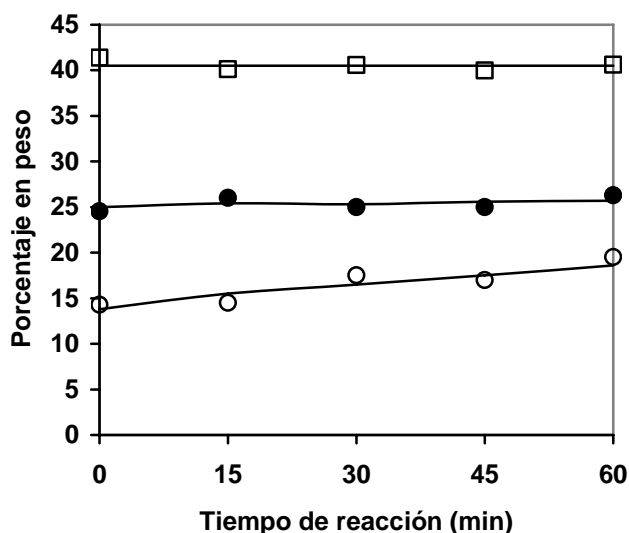


Figura 4.6. Porcentaje en peso de coque vs tiempo de reacción en la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.

Se ha observado que la reactividad de los asfaltenos se ve altamente influenciada por el disolvente empleado para la reacción. **Rahimi y Gentzis (2001)** encontraron que la formación de coque se suprimió cuando se empleó decalina en lugar de *n*-hexadecano como disolvente. Este efecto es el resultado de la habilidad que presenta la decalina para la donación de hidrógeno, lo que permite la estabilización de los radicales libres generados durante el hidrotratamiento térmico de los asfaltenos. En la presencia de *n*-hexadecano como disolvente, los mismos autores encontraron que la cantidad de coque formado fue el mismo al formado en el tratamiento térmico de los asfaltenos sin disolvente (25 % en peso de coque). Por el contrario, la formación de coque obtenido en el tratamiento térmico de los asfaltenos en presencia de maltenos (solubles en pentano) fue sólo del 2.8% (**Wiehe, 1994**), o aproximadamente una décima parte del coque formado durante el hidrotratamiento de los asfaltenos puros. El hecho de que los mismos asfaltenos produzcan diez veces más coque en presencia de *n*-hexadecano que durante la pirólisis de los mismos lo que refleja el efecto del disolvente en las reacciones retrógradas, que favorecen la formación de coque.

Otro factor que influye en la formación de coque es la baja capacidad de solvatación que tiene el *n*-hexadecano para los asfaltenos, por lo que los radicales libres producidos durante la hidrodeseintegración reaccionan rápidamente con otros radicales libres para generar coque. Adicionalmente el *n*-hexadecano es un disolvente no donador de hidrógeno; como resultado, los radicales libres reaccionan con otros radicales para formar moléculas más estables. Estas moléculas pueden reaccionar con otros radicales para formar moléculas más grandes.

La **Figura 4.7** muestra la concentración de gases obtenidos a las distintas temperaturas de reacción. La formación de gases se incrementa con el tiempo de reacción y con el aumento de temperatura hasta obtenerse concentraciones de 8.15, 10.10 y 11.70 % a 380, 400 y 410 °C, respectivamente después de 60 minutos.

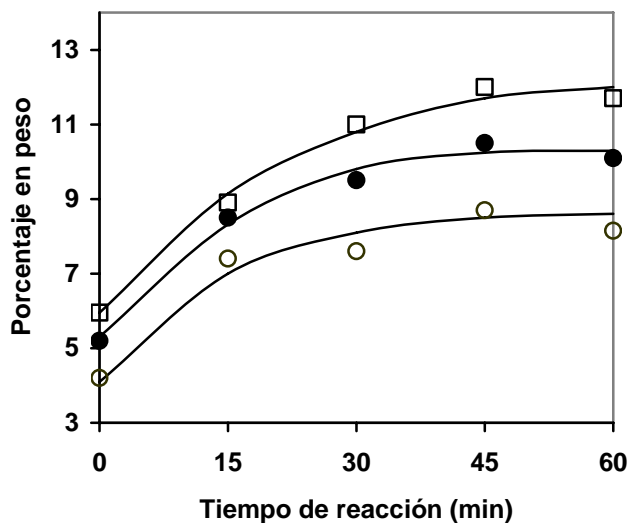


Figura 4.7. Porcentaje en peso de gases vs tiempo de reacción en la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano: (○), 380 °C; (●), 400 °C; (□), 410 °C.

Bajo las condiciones de experimentación usadas en el presente trabajo, no fue posible determinar los cambios que sufren los asfaltenos durante el calentamiento, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción. Se observó que durante el calentamiento, los asfaltenos reaccionaron y

formaron productos. La fracción inicial de asfaltenos, maltenos, coque y gases se definió al momento de alcanzar las condiciones de reacción, y como se mencionó anteriormente, se realizaron experimentos bajo los cuales se cuantificaron los productos una vez que se llegó a las condiciones de reacción sin agitación del reactor.

4.4 Cinética de la reacción.

4.4.1 Modelo cinético por pseudocomponentes general.

Dado que los asfaltenos y los productos de la hidrodeseintegración de los mismos contienen muchos compuestos diferentes, no es posible describir la cinética de la reacción de las especies individuales por lo que resulta conveniente agrupar los componentes individuales con base en su solubilidad en cierto tipo de disolvente y considerarlos como si fueran componentes químicos individuales. Este método ha sido utilizado por muchos investigadores para el desarrollo de modelos cinéticos en la refinación del petróleo (**Phillips y col., 1985; Pachovsky y col., 1975; Jacob y col., 1976**).

Para el presente trabajo la **Tabla 4.3** muestra la notación empleada para describir los pseudocomponentes que participan en la cinética de la hidrodeseintegración de los asfaltenos.

Tabla 4.3. Nomenclatura de pseudocomponentes para los modelos cinéticos.

Pseudocomponente	Clave	Fracción peso
Asfaltenos	A	y_A
Maltenos	M	y_M
Coque	C	y_C
Gas	G	y_G

Para la obtención del modelo cinético se consideró que el gas es el producto final de la hidrodeseintegración y es un producto estable y que el coque puede originar la formación de gases.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se puede plantear el esquema de reacción general por pseudocomponentes mostrado en la **Figura 4.8**.

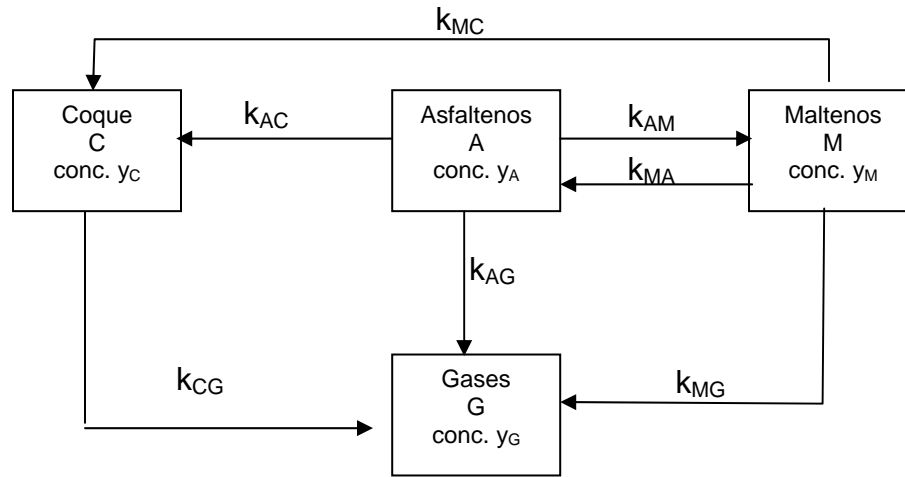


Figura 4.8. Esquema de reacción general por pseudocomponentes para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano.

Las velocidades de reacción involucradas en el esquema anterior se consideraron de pseudoprimer orden. Las expresiones de velocidad que representan el cambio de la fracción de los diversos pseudocomponentes son las siguientes:

$$\frac{dy_A}{dt} = -(k_{AM} + k_{AC} + k_{AG})y_A + k_{MA}y_M \quad (4.1)$$

$$\frac{dy_M}{dt} = k_{AM}y_A - (k_{MA} + k_{MC} + k_{MG})y_M \quad (4.2)$$

$$\frac{dy_C}{dt} = k_{AC}y_A + k_{MC}y_M - k_{CG}y_C \quad (4.3)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = k_{AG}y_A + k_{MG}y_M + k_{CG}y_C \quad (4.4)$$

Los valores de las constantes cinéticas involucradas en el modelo anterior se optimizaron mediante un programa de computadora escrito en MATLAB 7.0. La función objetivo a minimizar durante la optimización, es la suma del cuadro de las diferencias entre las concentraciones experimental y calculada.

Después de que el programa obtiene la convergencia del sistema, éste permite determinar la concentración de cada pseudocomponente a distintos tiempos de reacción.

Debido a que el periodo de calentamiento y enfriamiento del reactor fue de aproximadamente 1.5 horas, se consideró que el tiempo inicial de reacción se encuentra desplazado 90 minutos y la fracción de maltenos, coque y gases se incrementan desde 0 hasta su valor correspondiente después de 90 minutos en que se llegó a las condiciones de reacción para cada caso.

Bajo estas consideraciones se optimizó el valor de las constantes cinéticas considerando que todas las reacciones involucradas son de pseudoprimer orden y que la reacción inicio cuando el sistema alcanzó las condiciones de reacción deseada. Las fracciones existentes en el sistema cuando inicio la reacción se determinaron mediante un experimento en el cual sólo se calentó y enfrió la mezcla de reacción.

Los resultados expresados de manera cualitativa obtenidos para el modelo cinético general se muestran en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes general.

Temperatura (°C)	Constantes cinéticas involucradas						
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}	k_{MA}	k_{MC}	k_{MG}	k_{CG}
380	+++	+	-	+++	++	++	+
400	+	++	+	++	-	+	+++
410	++	+++	++	+	+	-	++

El signo “+” indica valores positivos, el signo “-” indica valores negativos.

Los valores cambian en el siguiente orden: “(+++)>(++)>(+)” y “(---)>(--)>(-)”.

Este modelo proporciona valores negativos para las constantes cinéticas de las reacciones de asfaltenos a gases (k_{AG}), de maltenos a coque (k_{MC}) y de maltenos a gases (k_{MG}) a 380, 400 y 410 °C respectivamente, por lo cual se probó con diferentes modelos cinéticos hasta obtener el que mejor prediga los resultados experimentales y no genere constantes cinéticas negativas.

En los siguientes esquemas se muestran los diferentes modelos ensayados y los resultados obtenidos para las diferentes constantes cinéticas involucradas.

4.4.2 Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS1.

Del esquema de reacción por pseudocomponentes general se eliminó la reacción de maltenos a coque (k_{MC}) dado que cuando los maltenos son hidrotratados se encontró que la cantidad de coque es despreciable (**Soodhoo y Phillips, 1988b**). El esquema de reacción resultante (MCPS1) se muestra en la **Figura 4.9** y la **Tabla 4.5** muestra los valores cualitativos obtenidos.

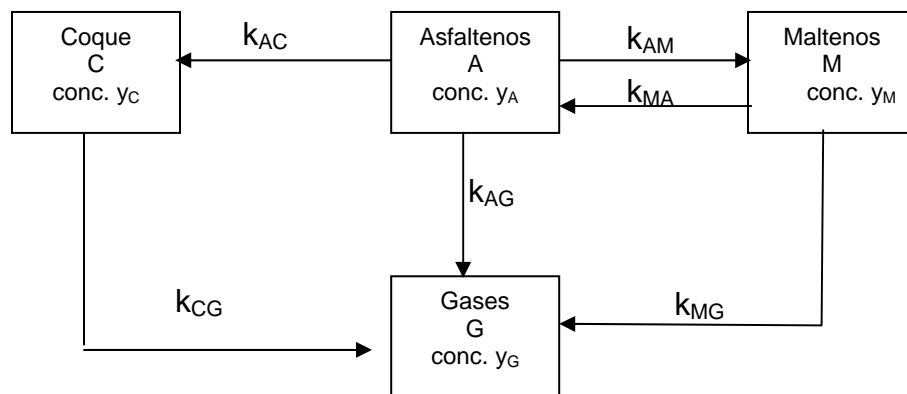


Figura 4.9. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS1 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano.

Tabla 4.5. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS1.

Temperatura (°C)	Constantes cinéticas involucradas					
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}	k_{MA}	k_{MG}	k_{CG}
380	+++	+	+	+++	-	+
400	++	++	-	++	+	++
410	+	+++	--	+	--	+++

El signo “+” indica valores positivos, el signo “-” indica valores negativos. Los valores cambian en el siguiente orden: “(+++)>(++)>(+)” y “(--)>(--)>(-)”.

De los resultados obtenidos se observa que el modelo predice aun algunos valores negativos para la reacción de asfaltenos a gases a 400 y 410 °C, así como para la reacción de maltenos a gases a 380 y 410 °C. Adicionalmente, en

este modelo se obtienen inconsistencias en la tendencia de los valores obtenidos para las reacciones de asfaltenos a maltenos y de maltenos a asfaltenos, en donde los valores de las constantes disminuyen con el aumento de la temperatura de reacción en lugar de incrementarse.

4.4.3 Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS2.

Del esquema de reacción anterior (MCPS1) se eliminó la reacción de maltenos a gases (k_{MG}) debido a que se obtuvieron constantes cinéticas negativas; otros autores han encontrado resultados similares para esta reacción (**Soodhoo y Phillips, 1988b**). El esquema de reacción resultante (MCSP2) se muestra en la **Figura 4.10** y los valores cualitativos obtenidos se muestran en la **Tabla 4.6**.

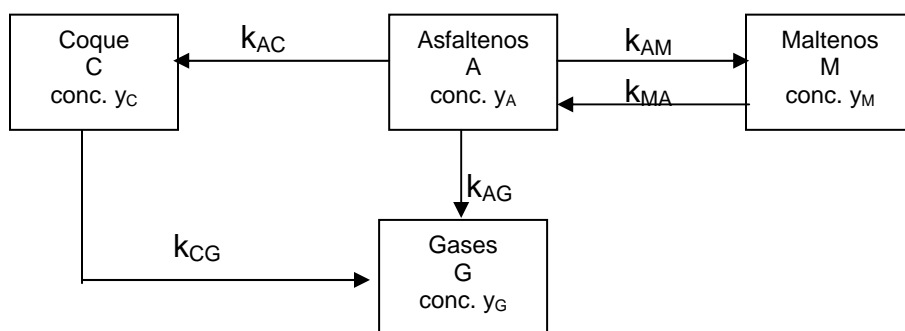


Figura 4.10. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS2 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano.

Tabla 4.6. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS2.

Temperatura (°C)	Constantes cinéticas involucradas				
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}	k_{MA}	k_{CG}
380	+	+	+++	++	+
400	++	++	++	+++	+++
410	+++	+++	+	+	++

El signo “+” indica valores positivos. Los valores cambian en el siguiente orden: “(+++)>(++)>(+)”.

Como se observa en los resultados mostrados en la **Tabla 4.6** para el esquema de reacción MCPS2 se han eliminado los valores negativos de las constantes cinéticas involucradas, sin embargo todavía existen incongruencias para las

reacciones de asfaltenos a gases, de maltenos a gases y de coque a gases, con respecto a la temperatura.

4.4.4 Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS3.

Para evitar las inconsistencias obtenidas en el modelo simplificado anterior, se eliminó la reacción de coque a gases por considerar que el coque es un producto final estable. El esquema de reacción simplificado resultante (MCPS3) se muestra en la **Figura 4.11**.

Los valores cualitativos obtenidos para las diversas constantes se muestran en la **Tabla 4.7**.

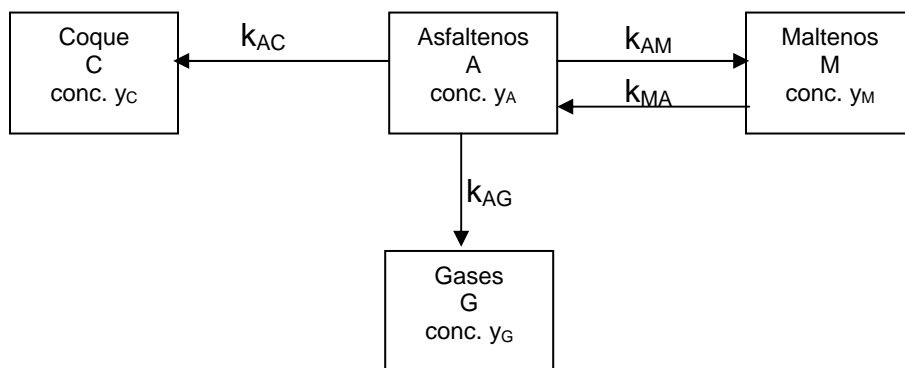


Figura 4.11. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS3 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano.

Tabla 4.7. Resultados cualitativos obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS3.

Temperatura (°C)	Constantes cinéticas involucradas			
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}	k_{MA}
380	+++	+	+	+++
400	+	++	++	++
410	++	+++	+++	+

El signo “+” indica valores positivos. Los valores cambian en el siguiente orden: “(+++)>(++)>(+)”.

Para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS3 se obtuvieron valores positivos para todas las constantes cinéticas involucradas, sin embargo, las reacciones de asfaltenos a maltenos y su reacción reversible

mantienen las inconsistencias respecto a las temperaturas con los valores optimizados de las constantes cinéticas.

4.4.5 Modelo cinético simplificado por pseudocomponentes MCPS4.

Finalmente del esquema anterior se eliminó la reacción de asfaltenos a maltenos por las inconsistencias obtenidas en las constantes cinéticas para las reacciones de asfaltenos a maltenos y de maltenos a asfaltenos.

En la **Figura 4.12** se muestra el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 tomando en consideración los resultados anteriores. Los valores de las constantes cinéticas obtenidas para este modelo se muestran en la **Tabla 4.8**.

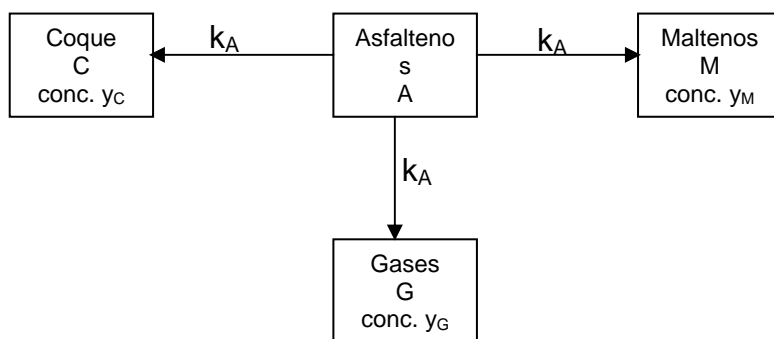


Figura 4.12. Esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4.

Temperatura (°C)	Constantes cinéticas involucradas		
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}
380	0.0024	0.0018	0.0008
400	0.0031	0.0032	0.0011
410	0.0049	0.0069	0.0017

Como puede observarse en los resultados mostrados en la **Tabla 4.8**, en el esquema de reacción MCPS4 se obtienen valores positivos para todas las constantes cinéticas involucradas. Además, éstos se incrementan a medida que aumenta la temperatura de reacción para las diferentes reacciones involucradas.

4.4.6 Predicciones con el modelo de reacción simplificado por pseudocomponentes MCPS4.

Las curvas de la distribución de productos obtenidas con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 reproducen los cambios en la concentración con respecto al tiempo de manera adecuada para las diversas fracciones a 380, 400 y 410 °C a pesar de que existen algunas pequeñas diferencias entre los valores calculados y los experimentales, sin embargo, sí es posible obtener valores aceptables con el modelo cinético empleado.

En las **Figuras 4.13 a 4.18** se muestran comparaciones de concentraciones experimentales y calculadas con el esquema de reacción MCPS4 para los diferentes pseudocomponentes en función de la temperatura y tiempo de reacción, observándose una buena correspondencia entre ambos valores.

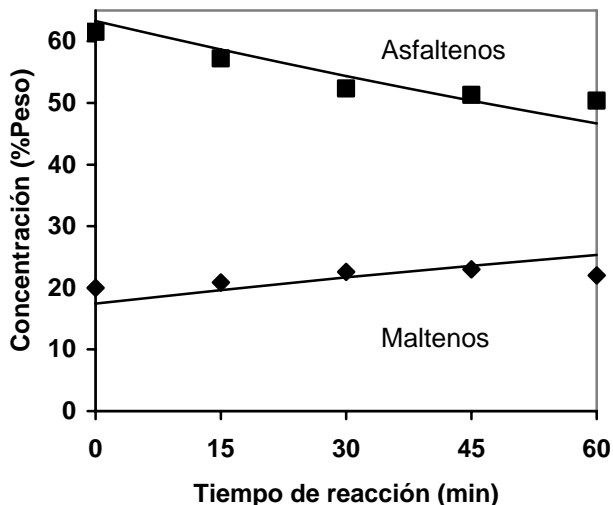


Figura 4.13. Comparación de los resultados experimentales (■, ◆) con los valores calculados (—) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrogenación catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C: (■), asfaltenos; (◆), maltenos.

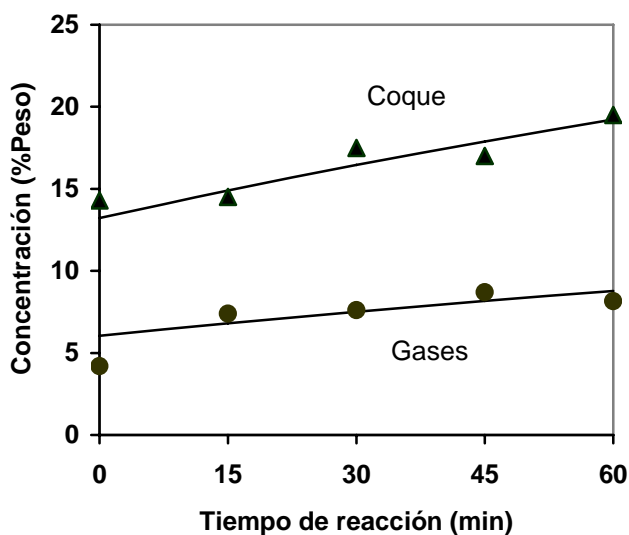


Figura 4.14. Comparación de los resultados experimentales (\blacktriangle , \bullet) con los valores calculados ($—$) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 380 °C: (\blacktriangle), coque; (\bullet), gases.

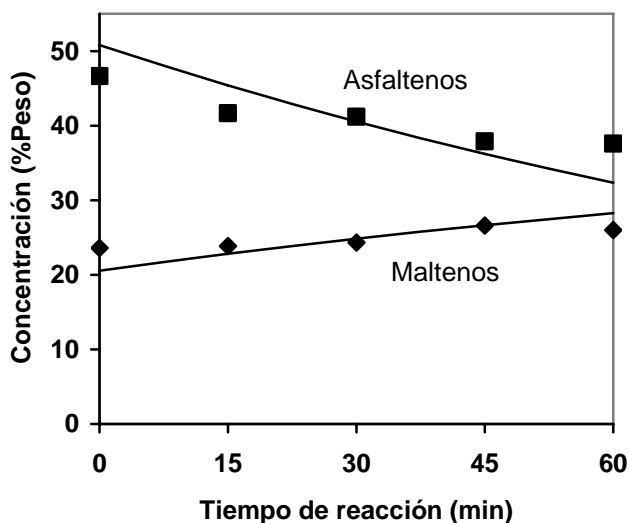


Figura 4.15. Comparación de los resultados experimentales (\blacksquare , \blacklozenge) con los valores calculados ($—$) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 400 °C: (\blacksquare), asfaltenos; (\blacklozenge), maltenos.

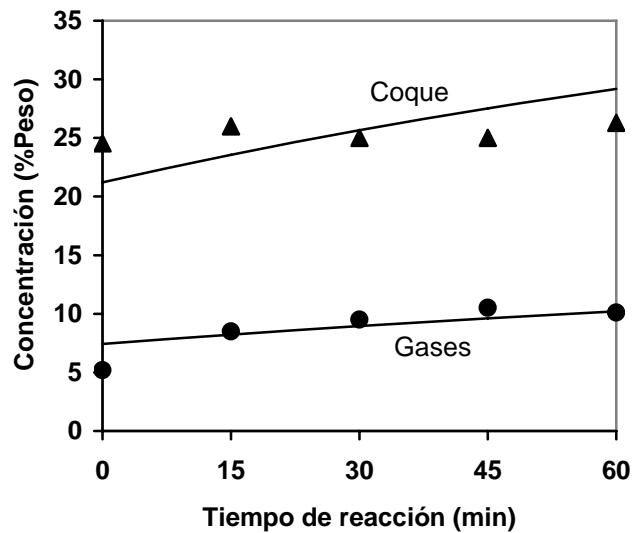


Figura 4.16. Comparación de los resultados experimentales (\blacktriangle , \bullet) con los valores calculados ($—$) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 400 °C: (\blacktriangle), coque; (\bullet), gases.

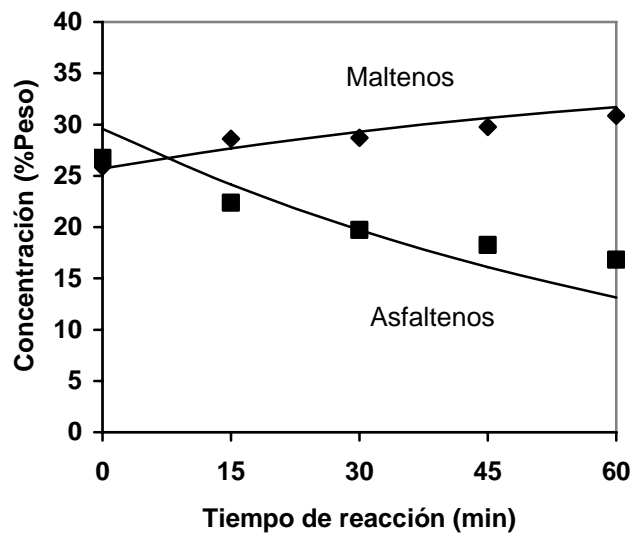


Figura 4.17. Comparación de los resultados experimentales (\blacksquare , \blacklozenge) con los valores calculados ($—$) con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 410 °C: (\blacksquare), asfaltenos; (\blacklozenge), maltenos.

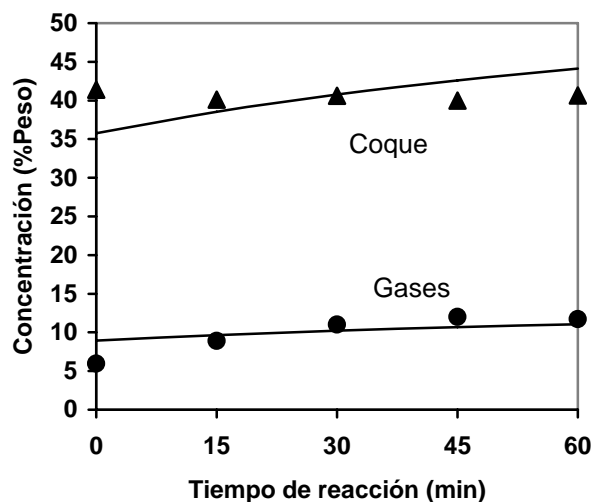


Figura 4.18. Comparación de los resultados experimentales (\blacktriangle , \bullet) con los valores calculados ($—$) el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya en *n*-hexadecano a 410 °C: (\blacktriangle), coque; (\bullet), gases.

Como puede observarse, el modelo reproduce de manera adecuada los resultados experimentales de los diferentes pseudocomponentes a las distintas condiciones de reacción.

En la **Figura 4.19** se muestran los valores de las fracciones calculadas contra las experimentales para los diversos pseudocomponentes, donde se observa que los valores calculados se encuentran distribuidos de manera aleatoria, por lo que el modelo permite determinar las concentraciones de los diferentes pseudocomponentes de manera adecuada, ya que la diferencia entre los valores calculados y los obtenidos es pequeña.

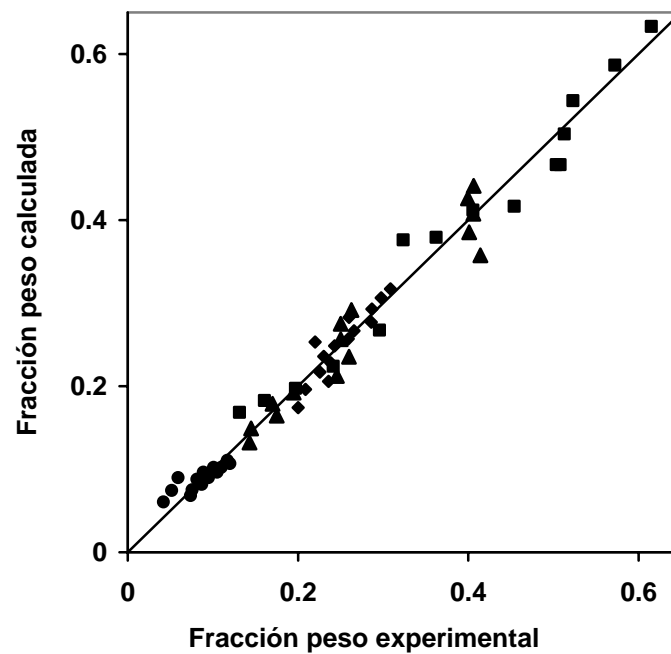


Figura 4.19. Fracciones calculadas con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 vs fracciones experimentales para la hidrodésintegración catalítica de los asfaltenos: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.

Como puede observarse en la **Figura 4.19** las diferencias que existen entre los valores calculados y los determinados de manera experimental son pequeñas, por lo que se puede considerar que el modelo reproduce de buena forma los resultados experimentales.

En la **Tabla 4.9** se muestran los valores de la pendiente de la recta, del coeficiente de determinación y del error absoluto promedio basados en los resultados de la **Figura 4.19**.

Tabla 4.9. Valores estadísticos de la curva fracción calculada vs experimental.

Parámetros estadísticos		
Pendiente	Coeficiente de correlación (R^2)	Error absoluto promedio
1.0074	0.9783	0.0837

En la **Figura 4.20** se muestran los valores residuales determinados como el % peso experimental menos el % peso calculados.

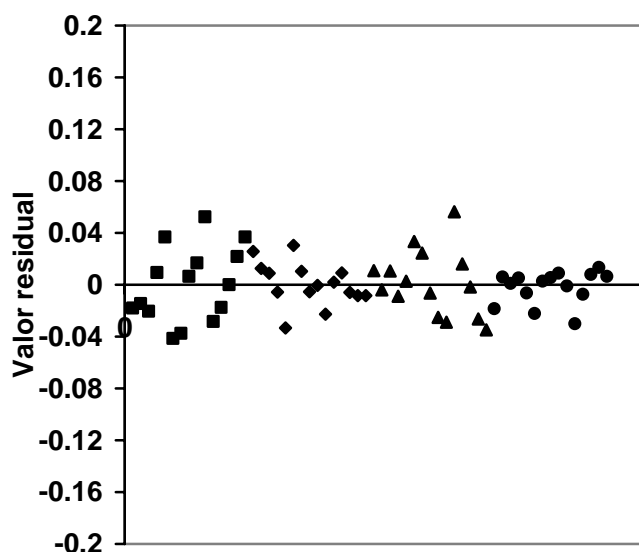


Figura 4.20. Valores residuales: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases.

Como se puede apreciar, los valores se encuentran distribuidos de manera aleatoria tanto en los valores negativos como en los positivos, en un intervalo de ± 0.05 . Para el total de 60 datos experimentales se tuvo una diferencia absoluta de residuales positivos y negativos de 1.

4.4.7 Energía de activación y factores de frecuencia.

Con los resultados obtenidos con el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 se determinaron los valores de las energías de activación y de los factores de frecuencia de las reacciones, asumiendo que las expresiones de velocidad obedecen la ecuación de Arrhenius. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 4.10**.

Tabla 4.10. Energía de activación y factor de frecuencia para el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4.

	Constantes cinéticas involucradas		
	k_{AM}	k_{AC}	k_{AG}
Factor de frecuencia (min^{-1})	8.15×10^3	5.86×10^9	8.17×10^3
Energía de activación (kJ/mol)	81.9	156.8	87.8

Los resultados obtenidos indican que las cadenas alquílicas son constituyentes enlazados químicamente y no sólo se encuentran adsorbidos en los maltenos, ya que si los gases se forman a través de la disociación de enlaces débiles o enlaces físicos de baja energía, entonces se debería obtener energía de activación más baja para la reacción de asfaltenos a gases, el valor de 87.6 kJ/mol es indicativo de enlaces químicos fuertes.

Las reacciones involucradas en el esquema de reacción por pseudocomponentes simplificado MCPS4 sugieren que la conversión de asfaltenos es el resultado del rompimiento de sustituyentes heteroatómicos periféricos, alquílicos y nafténicos para producir maltenos, coque y gases.

El valor alto de la energía de activación para la reacción de conversión de asfaltenos a coque (156.8 kJ/mol) es consistente con un mecanismo de radicales libres. La iniciación de radicales libres ocurre principalmente por el rompimiento térmico de los grandes sistemas policíclicos no saturados de las estructuras de los asfaltenos para producir radicales de cadena altamente inestables. Estos radicales reaccionan con hidrógeno para producir gases y maltenos. El resto de las moléculas aromáticas son relativamente no reactivas hacia la hidrogenación, especialmente en la ausencia de catalizador y alternativamente sufren de reacciones de polimerización. La polimerización de los radicales aromáticos de gran tamaño produce finalmente coque. Sin embargo, la dilución de las especies de hidrocarburos con hidrógeno reduce las reacciones entre radicales y favorece las reacciones entre el hidrógeno y los radicales de hidrocarburos. Conforme el tiempo de reacción se incrementa, las moléculas de compuestos orgánicos policíclicos desaparecen y los aceites aromáticos actúan como donadores de hidrógeno para formar coque. Los radicales pequeños sufren hidrogenación para formar maltenos y gases. Este mecanismo generalizado para el hidrotratamiento se ha verificado por varios investigadores (**Bunger, 1978; Bunger y col., 1980**).

4.5 Validación del programa empleado para la optimización de las constantes cinéticas.

El programa para la optimización del modelo cinético empleado en este trabajo se verificó con otros modelos para reproducir los valores de las constantes cinéticas reportadas. Se comparó con el modelo obtenido por **Soodhoo y Phillips (1988b)**, obteniendo valores similares con el modelo propuesto en este trabajo. En la **Tabla 4.11** se muestran estos resultados.

Tabla 4.11. Valores de constantes cinéticas con los datos experimentales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** y los determinados en este trabajo.

Temperatura de reacción (°C)	Constantes cinéticas (h ⁻¹)							
	k _{AM}		k _{MA}		k _{AC}		k _{AG}	
	Asf. → Malt.		Malt. → Asf.		Asf. → Coque.		Asf. → Gases.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
350	0.132	0.129	0.231	0.1071	7.57E-03	9.5E-03	1.25E-02	5.7 E-02
375	0.250	0.281	0.243	0.2143	1.57E-02	3.75E-02	4.16E-02	1.34E-02
400	0.454	0.454	0.261	0.2656	6.99E-02	2.21E-01	2.21E-01	6.75E-02
Factor de frecuencia (h ⁻¹)	2.22E6	3.02E6	1.16	2.5E4	5.74E10	1.94E16	6.16E14	1.21E12
E _A (kJ/mol)	86.0	87.68	8.4	63.75	154.0	218.9	200.0	171.62

(1) Valor reportado por Soodhoo y Phillips (1988b).

(2) Valor obtenido en este trabajo.

Se utilizaron las constantes cinéticas reportadas en la literatura y las determinadas en este trabajo y se sustituyeron en el modelo propuesto por **Soodhoo y Phillips (1988b)** con el fin de comprobar la validez del modelo obtenido en este trabajo (**Ecuaciones 4.5 a 4.8**).

$$\frac{dy_A}{dt} = -(k_{AM} + k_{AC} + k_{AG})y_A + k_{MA}y_M \quad (4.5)$$

$$\frac{dy_M}{dt} = k_{AM}y_A - k_{MA}y_M \quad (4.6)$$

$$\frac{dy_C}{dt} = k_{AC}y_A \quad (4.7)$$

$$\frac{dy_G}{dt} = k_{AG}y_A \quad (4.8)$$

Los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras 4.21 a 4.23**. Como puede observarse, existen diferencias importantes entre las fracciones calculadas y las fracciones experimentales empleando las constantes obtenidas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**.

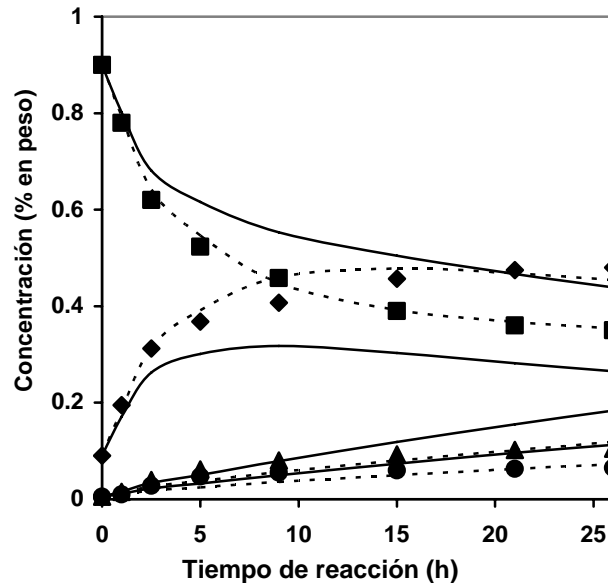


Figura 4.21. Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (- - -) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 350 °C.

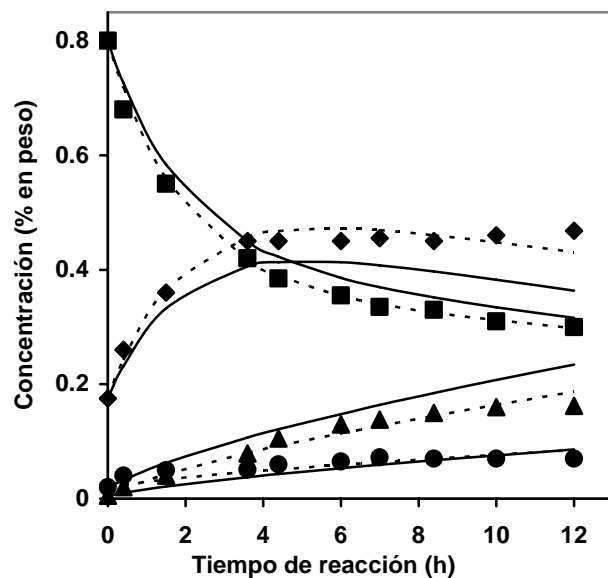


Figura 4.22. Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (- - -) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 375 °C.

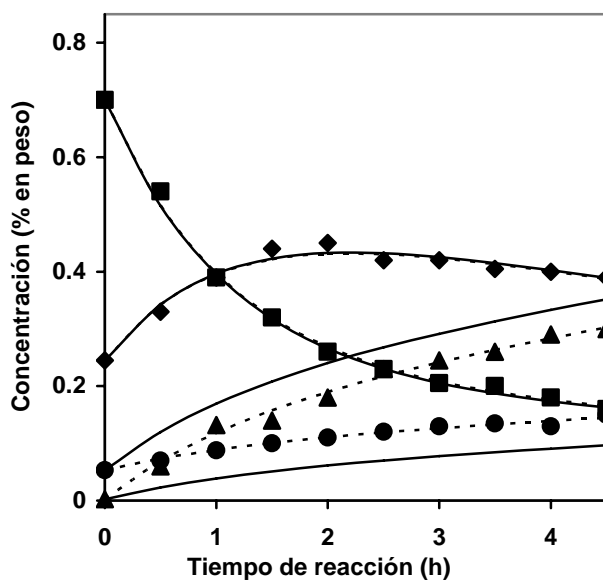


Figura 4.23. Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases con valores calculados empleando constantes de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—) y con valores determinados en este trabajo (- -) para la hidrodésintegración de asfaltenos a 400 °C.

Las principales diferencias se presentan entre las fracciones de asfaltenos y maltenos para las temperaturas de 350 y 375 °C, mientras que a 400 °C las mayores diferencias existen entre las fracciones de gases y coque. Las constantes del modelo cinético determinadas en el presente trabajo presentan mejores predicciones con respecto a los resultados reportados por los autores.

En las **Figuras 4.24 a 4.26** se muestran de manera más clara las diferencias que existen al emplear las constantes cinéticas reportadas en la literatura y las determinadas en este trabajo a cada temperatura.

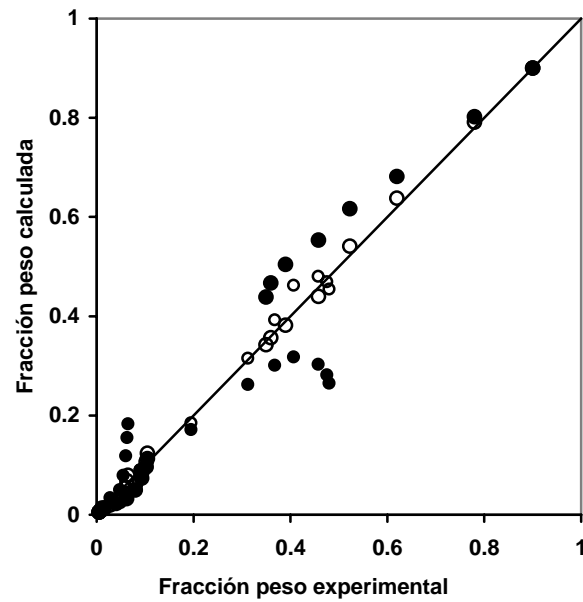


Figura 4.24. Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodesintegración de asfaltenos a 350 °C, con constantes cinéticas de Soodhoo y Phillips (1988b) (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○).

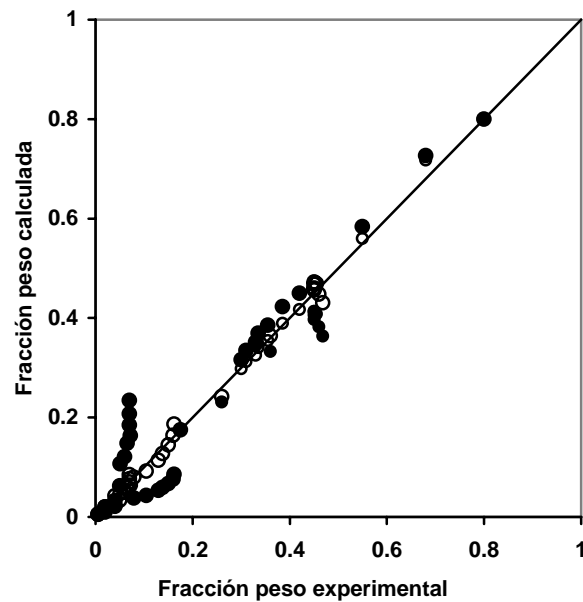


Figura 4.25. Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodesintegración de asfaltenos a 375 °C, con constantes cinéticas de Soodhoo y Phillips (1988b) (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○).

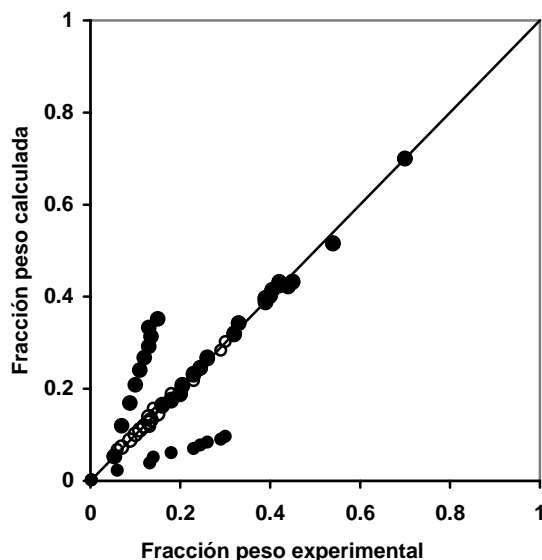


Figura 4.26. Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodesintegración de asfaltenos a 400 °C, con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) y con constantes calculadas en este trabajo (○).

En la **Figura 4.27** se muestra el comparativo de las predicciones de ambos modelos a todas las temperaturas de reacción estudiadas.

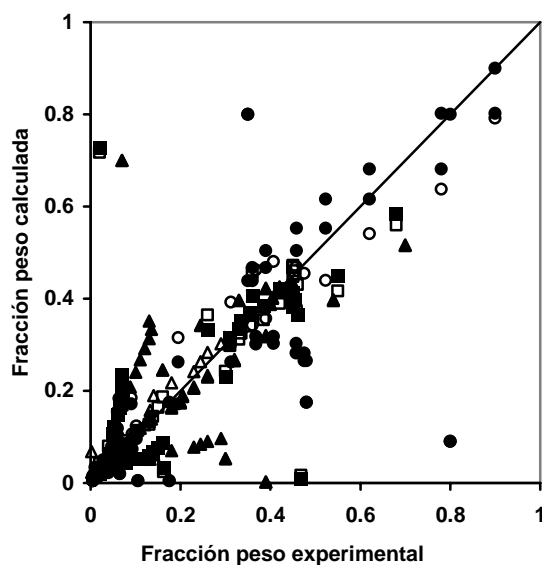


Figura 4.27. Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodesintegración de asfaltenos. Con constantes cinéticas de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (●) 350 °C; (■) 375 °C; (▲) 400 °C y con constantes calculadas en este trabajo (○) 350 °C; (□) 375 °C; (△) 400 °C.

En las **Figuras 4.28 a 4.31** se presentan los residuales para los valores de constantes reportados en la literatura y los determinados en este trabajo para las diversas temperaturas.

Como puede observarse en estas figuras, los valores de las constantes cinéticas reportadas en la literatura tienden a sobreestimar algunas de las fracciones mientras que en algunas otras se observa el efecto contrario. El mayor error se encuentra en las fracciones de coque y gases 400 °C. Los valores de las constantes cinéticas determinadas en el presente trabajo presentan distribuciones del error en forma aleatoria para las diferentes fracciones y temperaturas, por lo que reproducen de manera más adecuada los datos reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)**.

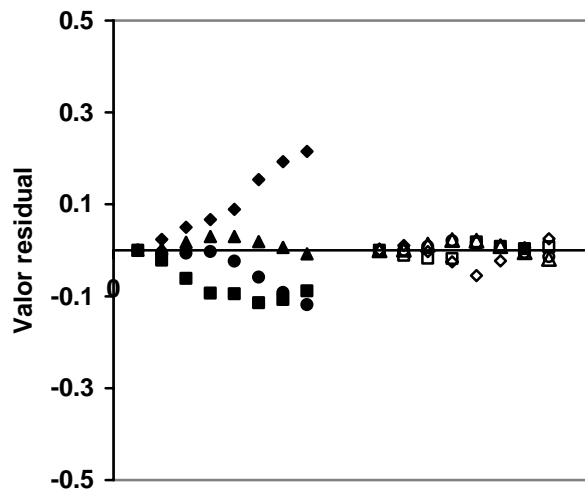


Figura 4.28. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asphaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asphaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 350 °C.

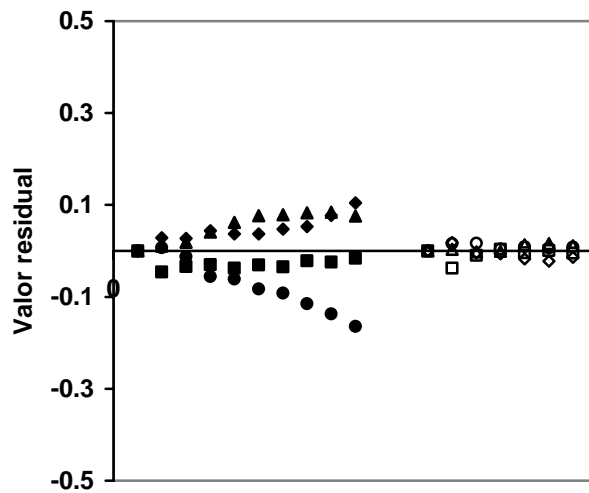


Figura 4.29. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 375 °C.

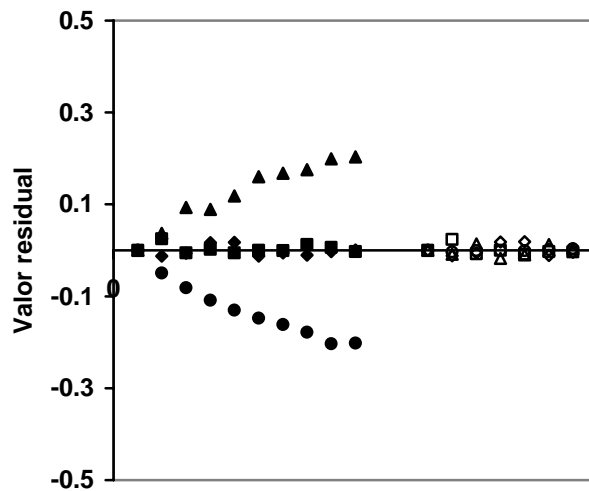


Figura 4.30. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 400 °C.

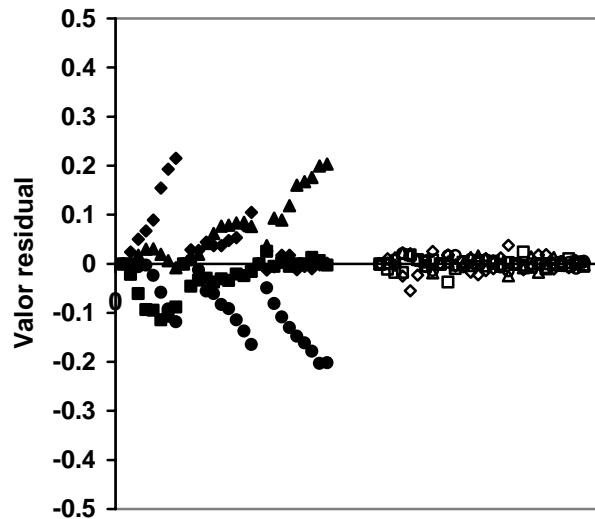


Figura 4.31. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y valores determinados en este trabajo: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 350, 375 y 400 °C.

En la **Tabla 4.11**, a partir de los resultados de **Soodhoo y Phillips (1988b)**, se puede observar que el valor de la constante cinética para la reacción de asfaltenos a coque, se incrementa en un orden de magnitud al cambiar de 350 °C a 375 °C, mientras que a temperaturas mayores se observan algunas incongruencias en los órdenes de magnitud de las constantes en la reacción de asfaltenos a gases. Al recalculer los valores de las constantes con el modelo cinético propuesto, se observa la tendencia opuesta a la que se presenta por parte de los autores por lo que decidió que los valores de las constantes cinéticas de la reacción de asfaltenos a coque y asfaltenos a gases se invirtieran. En las **Figuras 4.32 a 4.34** se observan los resultados obtenidos.

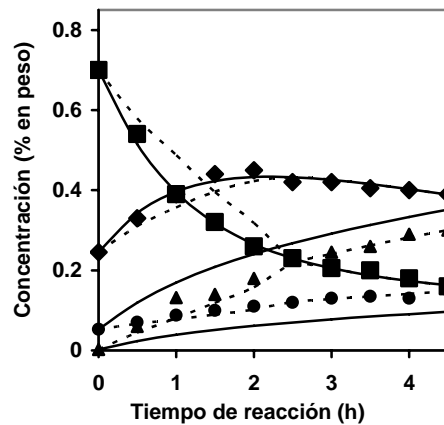


Figura 4.32. Comparación de resultados experimentales (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, con valores calculados empleando constantes originales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** (—), con valores empleando las constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y de asfaltenos a coque (- - -) para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C.

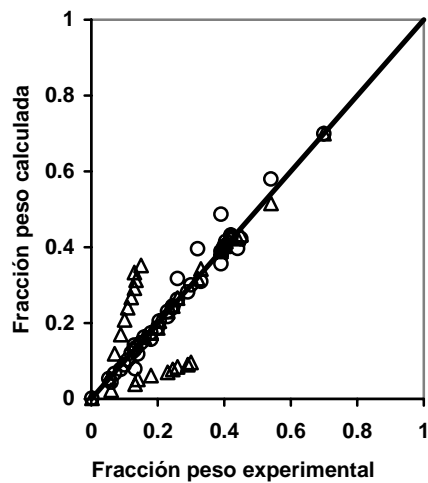


Figura 4.33. Fracciones calculadas vs fracciones experimentales para la hidrodeseintegración de asfaltenos a 400 °C. Con constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (Δ) y con constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque (○).

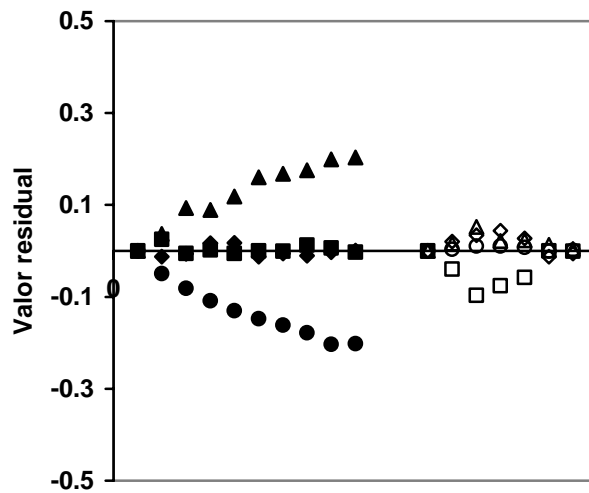


Figura 4.34. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas por **Soodhoo y Phillips (1988b)**: (■), asfaltenos; (◆), maltenos; (▲), coque; (●), gases, y con constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque: (□), asfaltenos; (◇), maltenos; (△), coque; (○), gases, a 400 °C.

Como puede observarse en las **Figuras 4.32 a 4.34**, el modelo predice de mejor manera los resultados experimentales cuando se invierten los valores de las constantes cinéticas de las reacciones de asfaltenos a coque por el valor de asfalteno a gases y viceversa. Los valores presentados en esta forma muestran buena concordancia con los datos experimentales, por lo que se piensa que hubo un error al reportar dichos valores por parte de los autores. Al usar las constantes obtenidas, se observó un cambio en la energía de activación y el factor de frecuencia.

En la **Tabla 4.12** se muestran los valores corregidos y estimados para la energía de activación y factor de frecuencia. Esto descarta la posibilidad del error de edición, y sencillamente se trata de un error de los autores o estimación inapropiada de sus parámetros.

Tabla 4.12. Valores de constantes cinéticas con los datos experimentales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** intercambiando los valores de las constantes cinéticas de las reacciones asfaltenos a coque por la constante de la reacción de asfaltenos a gases.

Temperatura de reacción (°C)	Constantes cinéticas (h ⁻¹)							
	k _{AM}		k _{MA}		k _{AC}		k _{AG}	
	Asf. → Malt.		Malt. → Asf.		Asf. → Coque.		Asf. → Gases.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
350	0.132	0.132	0.231	0.231	7.57E-03	7.57E-03	1.25E-02	1.25E-02
375	0.250	0.250	0.243	0.243	1.57E-02	1.57E-02	4.16E-02	4.16E-02
400	0.454	0.454	0.261	0.261	6.99E-02	2.21E-01	2.21E-01	6.99E-02
Factor de frecuencia (h ⁻¹)	2.22E6	2.20E6	1.16	1.18	5.74E10	2.04E17	6.16E14	1.78E8
E _A (kJ/mol)	86.00	86.20	8.40	8.50	154.00	233.50	200.00	120.60

(1) Valores originales reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)**.

(2) Valores de **Soodhoo y Phillips (1988b)** intercambiando los valores cinéticos de las reacciones de asfaltenos a coque y asfaltenos a gases.

En la **Figura 4.32** se puede observar que al emplear los valores intercambiados de constantes cinéticas de las reacciones de asfaltenos a coque y de asfaltenos a gases, se mejora la predicción de los valores estimados de las fracciones de gases y coque a 400 °C, reproduciendo de mejor manera los resultados obtenidos por Soodhoo y Phillips (1988b) usando el modelo propuesto en este trabajo.

La **Figura 4.35** muestra las predicciones realizadas con los tres diferentes valores de constantes cinéticas descritas con anterioridad y resumidas en las **Tablas 4.11 y 4.12**. Los valores de las fracciones experimentales y calculadas para los modelos MSP2 y MSP3 se desplazaron en una y dos unidades para facilitar la comparación de los diferentes modelos.

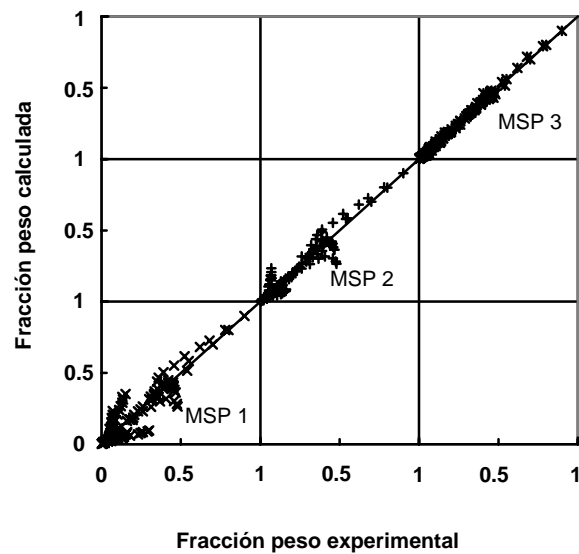


Figura 4.35. Fracciones calculados vs fracciones experimentales para los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**: x, (MSP1) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas reportadas; +, (MSP2) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para 400 °C; *, (MSP3) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo.

La **Figura 4.36** muestra los valores residuales determinados para los datos experimentales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** usando las constantes cinéticas reportadas por los autores, intercambiando las constantes de asfaltenos a coque y asfaltenos a gases y empleando las constantes obtenidas en este trabajo para su modelo.

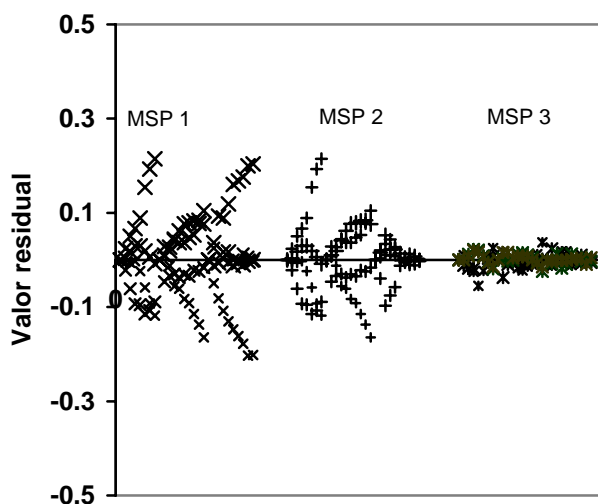


Figura 4.36. Valores residuales calculados mediante constantes cinéticas reportadas en la literatura y determinadas en este trabajo para los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**: x, (MSP1) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas reportadas; +, (MSP2) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para 400 °C: *, (MSP3) **Modelo Soodhoo y Phillips (1998b)** con valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo.

Como puede observarse claramente en las **Figuras 4.35** y **4.36**, el modelo cinético MSP1 es el que presenta mayores problemas en la predicción de los valores experimentales, mientras que al invertir los valores de las constantes cinéticas de las reacciones de asfaltenos a coque y de asfaltenos a gases a 400 °C, la predicción de los valores experimentales se mejora de manera considerable. Finalmente el modelo MSP 3, el cual emplea los valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo, predice de mejor forma los resultados experimentales de los autores.

Para determinar de manera estadística qué modelo predice mejor los resultados, se analizaron los resultados experimentales y los calculados mostrados en las **Figuras 4.35** y **4.36**. Mediante regresiones lineales se obtuvieron los valores de la pendiente de la recta que ajusta los datos, del coeficiente de correlación y el error absoluto promedio para los tres modelos empleados en la predicción de

resultados de **Soodhoo y Phillips (1988b)**. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.13**.

Tabla 4.13. Valores estadísticos de la gráfica de la fracción calculada vs fracción experimental y análisis de valores residuales.

Modelo	Parámetros Estadísticos		
	Pendiente	Coefficiente de determinación (R^2)	Error absoluto promedio
MSP 1	0.9263	0.8352	0.4044
MSP 2	0.9674	0.9133	0.2773
MSP 3	1.0138	0.9961	0.0650

(MSP1) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas reportadas.

(MSP2) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas intercambiadas para las reacciones de Asfaltenos a Gases y Asfaltenos a Coque para 400 °C.

(MSP3) Modelo Soodhoo y Phillips con valores de constantes cinéticas determinadas en este trabajo.

De los resultados obtenidos, se observa que el programa desarrollado para la optimización queda validado al predecir de buena forma al lograr el ajuste de los datos experimentales obtenidos por otros autores, por lo que el empleo de este programa para modelar la hidrodeseintegración de asfaltenos es adecuada.

4.6 Comparación de los valores de las constantes cinéticas reportadas en la literatura con los valores determinados en el presente trabajo.

En la **Tabla 4.14** se muestran los resultados reportados por **Soodho y Phillips (1988b)** así como los obtenidos en este trabajo y la selectividad de las distintas reacciones en los diversos modelos cinéticos.

La relación de constantes se definió de la siguiente manera para el modelo de **Soodhoo y Phillips (1988b)** y el modelo determinado en este trabajo:

$$k_G^1 = k_{AM} + k_{MA} + k_{AC} + k_{AG} \text{ para el modelo Soodhoo y Phillips (1988b).} \quad (4.9)$$

$$k_G^2 = k_{AM} + k_{AC} + k_{AG} \text{ para el modelo determinado en este trabajo.} \quad (4.10)$$

La relación de las constantes cinéticas se calculó de la siguiente manera:

$$R^j k_{Ai} = k_{Ai} / k_G^j \quad (4.11)$$

donde:

i puede ser: A (asfaltenos), M (maltenos), C (coque), G (gases).

j puede ser: 1 para el modelo de **Soodhoo y Phillips (1988b)**; 2 para el modelo determinado en este trabajo.

Tabla 4.14. Comparativo de los resultados reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)** con los obtenidos en este trabajo para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.

Temperatura de reacción (°C)	Constantes de reacción (h ⁻¹) ¹ y (min ⁻¹) ²							
	k _{AM}		k _{MA}		k _{AC}		k _{AG}	
	Asf. → Malt.		Malt. → Asf.		Asf. → Coque.		Asf. → Gases.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
375 ¹ y 380 ²	0.250	0.0024	0.243	-	1.57E-02	0.0018	4.16E-02	0.0008
400	0.454	0.0031	0.261	-	6.99E-02	0.0032	2.21E-01	0.0011
Rk _{Ai} (375 ¹ y 380 ²)	0.4543	0.4800	0.4416	-	0.0285	0.3600	0.0756	0.1600
Rk _{Ai} (400 ^{1,2})	0.4513	0.4189	0.2595	-	0.0695	0.4324	0.2197	0.1486
Factor de frecuencia (h ⁻¹)	2.22E6	8.15E3	1.16	-	5.74E10	5.86E9	6.16E14	8.17E3
E _A (kJ/mol)	86.0	81.9	8.4	-	154.0	156.8	200.0	87.8

(1) Valor reportado por Soodhoo y Phillips (1988b).

(2) Valor obtenido en este trabajo para la hidrodeseintegración catalítica de asfaltenos.

Como puede observarse en la **Tabla 4.14**, existen algunas diferencias entre la selectividad determinada con los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**, principalmente para las reacciones de asfaltenos a coque y de asfaltenos a gases. Se observa que con los resultados obtenidos con el modelo, la selectividad a 375 y 380°C en la reacción de asfaltenos a coque es 12.6 veces mayor que la obtenida por los autores. En esta misma reacción pero a 400°C, la selectividad es 6.22 veces mayor con los resultados obtenidos en este trabajo comparado con el de los autores. De acuerdo con esto, según el modelo propuesto en este trabajo, habrá una mayor cantidad de coque generado

durante la reacción. Tomando en cuenta la reacción de asfaltenos a gases, se observan cambios no tan grandes comparados con los de la reacción de asfaltenos a coque. La selectividad para esta reacción usando los valores obtenidos con el modelo propuesto es casi constante a las 3 temperaturas reportadas. En cambio, la selectividad obtenida por los autores, muestra que la reacción de asfaltenos a gases es más dominante a 400 °C, lo cual es consecuencia del aumento en la severidad de la reacción durante la hidrodeseintegración.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, las reacciones que predominan son de asfaltenos a maltenos y asfaltenos a coque mayoritariamente, y de asfaltenos a gases en menor proporción.

En cuanto a los parámetros cinéticos determinados en ambos trabajos se puede observar que existen algunas diferencias entre los valores de factores de frecuencia de las diversas reacciones, pero los valores de energía de activación para las reacciones de asfaltenos a maltenos y de asfaltenos a gases se encuentran muy cercanos. La mayor diferencia en la energía de activación se presenta en la formación de gases en donde el valor determinado por **Soodhoo y Phillips (1988b)** es 2.27 veces mayor que el determinado en este trabajo.

Dado que se observaron algunas mejorías en la predicción de los resultados experimentales de **Soodhoo y Phillips (1988b)** cuando se intercambiaron los valores de las constantes cinéticas de las reacciones de asfaltenos a maltenos y de asfaltenos a gases a 400 °C, se decidió comparar también los resultados con estas nuevas constantes cinéticas. En la **Tabla 4.15** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.15. Comparativo de los resultados reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)** (intercambiando las constantes cinéticas de asfaltenos a gases y asfaltenos a coque para la temperatura de 400 °C) con los obtenidos en este trabajo para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.

Temperatura de reacción (°C)	Constantes de reacción (h^{-1}) ¹ y (min^{-1}) ²							
	k_{AM}		k_{MA}		k_{AC}		k_{AG}	
	Asf. → Malt.		Malt. → Asf.		Asf. → Coque.		Asf. → Gases.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
375 ¹ y 380 ²	0.250	0.0024	0.243	-	3.75E-02	0.0018	4.16E-02	0.0008
400	0.454	0.0031	0.261	-	2.21E-01	0.0032	6.99E-02	0.0011
Rk_{Ai} (375 ¹ y 380 ²)	0.4543	0.4800	0.4416	-	0.0285	0.3600	0.0756	0.1600
Rk_{Ai} (400 ^{1,2})	0.4513	0.4189	0.2595	-	0.2197	0.4324	0.0695	0.1486
Factor de frecuencia (h^{-1})	2.20E6	8.15E3	1.18	-	2.04E17	5.86E9	1.78E8	8.17E3
E_A (kJ/mol)	86.2	81.9	8.5	-	233.5	156.8	120.6	87.8

- (1) Valor reportado por **Soodhoo y Phillips (1988b)**, intercambiando las constantes cinéticas de asfaltenos a coque y asfaltenos a maltenos.
 (2) Valor obtenido en este trabajo para la hidrodeseintegración catalítica de asfaltenos.

Se observa que para la temperatura de 400 °C, en donde se intercambiaron los valores de las constantes cinéticas, la selectividad de ambas reacciones es alrededor de dos veces mayor que el obtenido con los datos de **Soodhoo y Phillips (1988b)**, mientras que a 380 °C se mantienen las mismas selectividades. El factor de frecuencia determinado en ambos trabajos presenta diferencias para las reacciones involucradas mientras que la energía de activación coincide para la reacción de asfaltenos a maltenos, sin embargo los valores de energía de activación para las reacciones de asfaltenos a coque y de asfaltenos a gases es mayor para los resultados obtenidos por los autores.

La **Tabla 4.16** muestra la comparación de los resultados obtenidos mediante el programa de optimización desarrollado en este trabajo para los datos experimentales de Soodhoo y Phillips (1988b) y los resultados obtenidos en este trabajo para la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya.

Como puede observarse, el valor de energía de activación para las reacciones de asfaltenos a maltenos y de asfaltenos a coque son muy parecidos, sin embargo existe una diferencia considerable en el valor de energía de activación para la reacción de asfaltenos a gases en donde el valor más bajo corresponde

a la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya realizado en este trabajo, en cuanto al valor de factor de frecuencia se observa que estos difieren de manera importante en todas las reacciones.

Tabla 4.16. Comparación de los resultados reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)** con valores determinados en este trabajo y con los obtenidos en este trabajo para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos.

Temperatura de reacción (°C)	Constantes de reacción (h ⁻¹) ¹ y (min ⁻¹) ²							
	k _{AM}		k _{MA}		k _{AC}		k _{AG}	
	Asf. → Malt.		Malt. → Asf.		Asf. → Coque.		Asf. → Gases.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
375 ¹ y 380 ²	0.2811	0.0024	0.2143	-	0.0375	0.0018	0.0134	0.0008
400	0.4541	0.0031	0.2656	-	0.2205	0.0032	0.0675	0.0011
Rk _{Ai} (375 ¹ y 380 ²)	0.5146	0.4800	0.3923	-	0.0686	0.3600	0.0245	0.1600
Rk _{Ai} (400 ^{1,2})	0.4506	0.4189	0.2636	-	0.2188	0.4324	0.0670	0.1486
Factor de frecuencia (h ⁻¹)	3.02E6	8.15E3	2.5E4	-	1.94E16	5.86E9	1.21E14	8.17E3
E _A (kJ/mol)	87.68	81.9	63.75	-	154.0	156.8	200.0	87.8

- (1) Valor determinado en este trabajo para los datos experimentales reportados por **Soodhoo y Phillips (1988b)**.
- (2) Valor obtenido en este trabajo para la hidrodesintegración catalítica de asfaltenos.

El valor de energía de activación para las reacciones de asfaltenos a maltenos y de asfaltenos a coque son muy parecidos, sin embargo existe una diferencia considerable en el valor de energía de activación para la reacción de asfaltenos a gases en donde el valor más bajo corresponde a la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya realizado en este trabajo, en cuanto al valor de factor de frecuencia se observa que estos difieren de manera importante en todas las reacciones.

También se observa que la selectividad para la reacción de asfaltenos a maltenos disminuye ligeramente para la hidrodesintegración catalítica de los asfaltenos de crudo Maya, el caso contrario se observa para las reacciones de asfaltenos a coque y de asfaltenos a gases, es en la reacción de asfaltenos a coque en donde esta diferencia se hace más grande, lo cual coincide con los resultados experimentales en donde se observa una mayor formación de coque para la reacción que se llevó a cabo en el presente trabajo.

5 CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo y el análisis de lo reportado en la literatura se puede concluir lo siguiente:

- Se desarrolló una metodología experimental para la separación de los productos de la reacción con base en su solubilidad en diversos disolventes, con la cual fue posible determinar la composición de los productos de la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.
- El tiempo de inicio de reacción se estableció en el momento en el que se alcanzaron las condiciones de presión y temperatura. Durante el periodo de calentamiento para alcanzar la temperatura de reacción ocurrió una conversión de asfaltenos, sin embargo se cuantificaron los porcentajes iniciales de los diferentes pseudocomponentes.
- El alto porcentaje de coque se debió a las reacciones de condensación de radicales libres que se favorecen con temperaturas altas y también se ven influenciadas por la presencia del disolvente. En este caso, el *n*-hexadecano no se comporta como disolvente donador de hidrógeno, lo cual favorece que el coque se forme en altas cantidades.
- Se empleó un modelo cinético de la reacción de la hidrodeseintegración de asfaltenos basado en cuatro pseudocomponentes (asfaltenos, maltenos, coque y gases) considerando a las diferentes velocidades de reacciones de primer orden e irreversibles. El modelo cinético incluye solamente reacciones paralelas, las cuales son el resultado de las altas conversiones obtenidas durante la hidrodeseintegración catalítica de los asfaltenos.
- Las energías de activación determinadas fueron de 73.04 kJ/mol para la conversión de asfaltenos a maltenos, 65.88 kJ/mol para la conversión de

asfaltenos a coque y finalmente para la reacción de asfaltenos a gases fue de 136.38 kJ/mol.

- El factor pre-exponencial para la reacción de asfaltenos a coque es el más alto por lo que la que la velocidad de formación de coque es alta también. Las constantes cinéticas de la reacción de asfaltenos a maltenos son del mismo orden de magnitud que el de las reacciones de asfaltenos a coque.

7 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.

Agrawala, M., Yarranton, H.W. "An asphaltene association model analogous to linear polymerization". Industrial and Engineering Chemistry Research 40(21) (2001) 4664-4672.

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.

Altamirano, J. J., Flores, M. A., Pie, O., Panivino, N., Arzate, C., Kappelmann, G., Lopez, M. T., Espinoza, S., Rosales, S. "Caracterización físico-química de asfaltenos procedentes de los crudos Maya e Istmo". Revista Instituto Mexicano del Petróleo 18(1) (1986) 32-44.

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

Andersen, S. I. "Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane Asphaltenes". Fuel Science Technology International 12 (1) (1994) 51-74.

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., Birdi, K. S. "Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes". *Fuel Science Technology International* 8 (6) (1990) 593-615.

Andersen, S.I., Speight, J.G. "Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes". *Fuel* 72 (9) (1993) 1343-1344.

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

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 hydrconversion. 2. Catalytic hydrocracking of a coal residue". *Fuel* 76 (10) (1997) 907-911.

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.

Bunger, J. W., Li, N. C. "Chemistry of asphaltenes". *Advances in Chemistry Series* 195, American Chemical Society 195 (1981).

Bunger, J. W., Cogswell, D. E., Oblad, A. G. "Influence of chemical factors on primary processing of Utah tar sand bitumen". American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry - Preprints 23(4) (1978) 98-109.

Bunger, J.W., Cogswell, D.E., Wood, R.E., Oblad, A.G. "Hydropyrolysis – Potential for primary upgrading of tar sand bitumen". Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 25 (3) (1980) 166-172.

Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L. "Structural characterization of asphaltenes of different origins". Energy Fuels 9(2) (1995) 225-230.

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.

Chakma, A. in Asphaltenes and Asphalts 2. Developments in Petroleum Science" (Yen, T. F., and Chilingarian, G. V., Editors) Elsevier Science. (2000). Chapter 5.

Dickie J. P., Yen, T. F. "Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods". Analytical Chemistry 39 (14) (1967) 1847-1852.

Fuhr, B.J., Cathrea, C., Coates, L., Kalra, H., Majeed, A.I. "Properties of asphaltenes from a waxy crude". Fuel 70 (11) (1991) 1293-1297.

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 parafinic carbon". Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry 28 (5) (1983) 1316-1318.

Gawrys, K. "Synthesis and characterization of substituted triphenylenes to mimic the solubility behavior and interfacial activity of asphaltenes". Ph D. Disertation. Department of Chemical Engineering. North Carolina State University. (2002).

Groenzin, H., Mullins, O. C. "Molecular size and structure of asphaltenes". *Petroleum Science Technology* 19 (1&2) (2001) 219-230.

Henderson, J. H., Weber, L. "Physical upgrading of heavy crude oil by the application of heat". *Journal of Canadian Petroleum Technology* 24(4) (1985) 206–208.

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.

Jacob, S.M., Gross, B., Voltz, S.E., Weekman, V.W. "Lumping and reaction scheme for catalytic cracking". *AIChE Journal* 22(4) (1976) 701-713.

McMillen, D. F., Manion, J. A., Tse, D. S., Malhotra, R. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry - Preprints* 39(2) (1994) 422–425.

Marafi, A., Fukase, S., Al-Marri, M., Stanislaus. "A Comparative Study of the Effect of Catalyst Type on Hydrotreating Kinetics of Kuwaiti Atmospheric Residue". *Energy Fuels* 17 (2003) 661-668.

Martínez, M. T., Benito, A. M., Callejas, M. A. "Kinetics of Asphaltene hydrconversion. 1. Thermal hydrocracking of a coal residue". *Fuel* 76 (10) (1997) 899-905.

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. "Solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents". Fuel 52 (2) (1973) 149-152.

Moschopedis, S. E., Parkash, S., Speight, J. G. "Thermal decomposition of asphaltenes". Fuel 57 (7) (1978) 431-434.

Pachovsky, R. A., Wojciechowski, B. W. "Temperature effects on conversion in the catalytic cracking of a dewaxed neutral distillate". Journal of Catalysis 37(1) (1975) 120-126

Pfeiffer, J. P., Saal, R. N. "Asphaltene Bitumen as a Colloid System". The Journal of Physical Chemistry 44(2) (1940) 139-149.

Phillips, C. R., 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) 741-748

Pineda, L. A. Trejo, F. Ancheyta. J. "Correlation between properties of asphaltenes and precipitation conditions". Petroleum Science Technology 25 (1-2) (2007) 105-119.

Rahimi, P.M., Gentzis, T. "Thermal hydrocracking of Cold Lake vacuum bottoms asphaltenes and their subcomponents". Fuel Processing Technology 80 (1) (2003) 69-79.

Savage, P. E., Klein, M. T. "Asphaltene reaction pathways, 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin". Industrial Engineering Chemistry Research 27 (8) (1988a) 1348-1356.

Savage, P. E., Klein, M. T. "Asphaltene reaction pathways, 3. Effect of Reaction Environment". Energy Fuels 2 (5) (1988b) 619-628.

Savage, P. E., Klein, M. T. "Asphaltene reaction pathways, 1. Thermolysis". *Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development* 24 (4) (1985) 1169-1174.

Schucker, R. C. "Measurement dependent variations in asphaltene thermal cracking kinetics". *Preprints ACS Division of Petroleum Chemistry* 28 (3) (1983) 683-690.

Sherwood, H.D. "SDA solvents key to cracking stocks". *Oil and Gas Journal* 76 (13) (1978) 157-158.

Soodhoo, K., Phillips, C. R. "Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes. 1. Product distributions". *Fuel* 67 (3) (1988a) 361-374.

Soodhoo, K., Phillips, C. R. "Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes. 2. Reaction kinetics". *Fuel* 67 (4) (1988b) 521-529.

Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker (1998), 3rd Edition.

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. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker (1991), 2nd Edition.

Speight, J. G.; Long, R. B., Trowbridge, T. D. "Factors influencing the separations of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks". *Fuel* 63(5) (1984) 616-620.

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.

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.

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.

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.

Usui, K., Kidena, 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.

van Nes, K., y van Westen, H. A. Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Elsevier (1951).

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.

Wiehe, I.A. "Pendant-core building block model of petroleum residua". *Energy Fuels* 8 (3) (1994) 536-544.

Yen, T. F. Structure of petroleum asphaltene and its significance. *Energy Sources* 1 (4) (1974) 447-463.

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.

ASTM-D-4124 "Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions" (1997). Reapproved in 2001.

ASTM-D-3279 "Standard Test Method for n-Heptane Insolubles" (1997).

IP 143 "Asphaltenes in petroleum products (precipitation with normal heptane)-BSI BS 2000: Part 143:1985" (1985)