

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA

POSGRADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

FORMACION DE SEDIMENTOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE CRUDOS PESADOS

TESISQUEPARAOBTENERELGRADODEDOCTORENTECNOLOGIAAVANZADAPRESENT

GUSTAVO JESUS MARROQUIN SANCHEZ

Directores

Dr. Jorge Ancheyta Juárez Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



México, D. F., Noviembre del 2007.



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 8 del mes de agosto del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: "FORMACION DE SEDIMENTOS DURANTE EL HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE CRUDOS PESADOS." Presentada por el alumna: MARROQUIN SANCHEZ **GUSTAVO JESUS** nombre(s) Apellido paterno materno Con registro: **B0** 3 0 9 0 5 aspirante al grado de: DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron SU APROBACION DE LA TESIS, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes. LA COMISION REVISORA El Director de El Codirector de Tesis Tesis Dr. Jorge Anchevta Juárez Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora Dr. José Antonio Calderón Dr. Jorge Fernando Ramírez Solis enas D. Eduardo San Martín Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis Martínez **EL PRESIDENTE DEL COLEGIO** ENTRO DE INVESTICACIÓN APLICADA V TECNOLOGIA AVANZADA Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

SIP-14



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL secretaría de investigación y posgrado

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de <u>México, D. F.</u>, el día 09 del mes Noviembre del año 2007, el que suscribe <u>M. en C. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez</u> alumno del Programa de <u>Doctorado en Tecnología Avanzada</u> con número de registro B030905, adscrito a <u>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria</u>, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de <u>Dr. Jorge Ancheyta Juárez y Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora</u> y cede los derechos del trabajo intitulado <u>Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados</u>, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección <u>electrónica gmarroqui@hotmail.com o gmarroq@imp.mx</u>. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Gustavo Jesús Marroquín Sánchez Nombre y firma

CONTENIDO

RES	UMEN	iv
ABS	ΓRACT	vi
INTI	RODUCCION	viii
ANT	ECEDENTES	X
OBJ Obje Obje	ETIVOS tivo general tivos específicos	xi
CAP	ITULO 1	1
EL P	ETROLEO CRUDO PESADO	1
1.1	Composición del petróleo crudo	1
1.2	Tipos de petróleo crudo	7
1.3	Reservas de crudo	9
1.4	Propiedades físicas y químicas de principales crudos pesados en el mundo	12
1.5	Tipos de petróleo y la producción en México	13
1.6	Panorama futuro de los crudos pesados	14
CAP	ITULO 2	15
FUN	DAMENTOS DE LA FORMACION DE SEDIMENTOS	15
2.1	Proceso de hidrotratamiento catalítico	15
2.2	Catalizadores de hidrotratamiento	17
2.3	Presulfhidración de los catalizadores de hidrotratamiento	18
2.4	Definición de sedimentos	19
2.5	Origen de la formación de sedimentos	21
2.6	Definición de los asfaltenos	21
2.7	Composición de los asfaltenos	26
2.8	Formación de sedimentos	29
2.9	Estado del arte sobre formación de sedimentos	31
2.10	Problemas en la transformación de crudos pesados	44

CAP	ITULO	3	47
DESA	ARROL	LO EXPERIMENTAL	47
2 1	Corco	a nora hidrotrotamianta	17
3.1	Carga	zador de hidrotratamiento	4/
3.2 2.2	Dianto	zadol de indiotratamiento	40
3.5	Prosul	lfhidración del catalizador	40 50
3.4	Condi	ciones de operación para el estudio de formación de sedimentos	51
5.5	3 5 1	Efecto del tipo de carga	52
	352	Efecto de la relación H ₂ /HC	52
	353	Efecto de la presión	52
	354	Condiciones de operación para recuperar productos y sedimentos	53
	355	Precipitación de asfaltenos de los productos HDT y de las cargas	54
	356	Precipitación de asfaltenos en mayor cantidad	56
	357	Purificación de sedimentos y asfaltenos	58
36	Técni	cas de caracterización	60
5.0	361	Conversión de residuos	60
	362	Determinación de sedimentos	60
	363	Análisis SARA: Saturados Aromáticos Resinas y Asfaltenos	62
	364	Análisis elemental	62
	365	Espectrometría de absorción atómica	63
	3.6.6	Microscopía electrónica de barrido	63
	3.6.7	Difracción de Ravos X (XRD: X-Ray Diffraction)	64
	3.6.8	Resonancia Magnética Nuclear (NMR: nuclear magnetic resonance)	65
	3.6.9	Peso molecular	66
3.7	Descr	ipción de otros métodos para la caracterización de cargas y productos	66
	líquid	OS	
	3.7.1	Asfaltenos como insolubles en n-heptano	66
	3.7.2	Gravedad API (Método ASTM D287)	67
		3.7.2.1 Peso específico por el método ASTM D-70	67
		3.7.2.2 Peso específico por el método ASTM D-1298	69
	3.7.3	Número de bromo	69
	3.7.4	Contenido de cenizas	69
	3.7.5	Destilación a vacío	70
	3.7.6	Contenido de azufre	70
CAP	ITULO	4 7 DISCUSION DE DESULTADOS	72
ANA	L1212 J	DISCUSION DE RESULTADOS	12
4.1	Forma	ación de sedimentos	72
	4.1.1	Efecto del tipo de carga	72
	4.1.2	Efecto de la relación H_2/HC	74
	4.1.3	Efecto de la presión	75
	4.1.4	Retención de sedimentos en los filtros	76
4.2	Carac	terización de productos hidrotratados	- 76

4.2.1 Contenido de metales Ni+V

77

	4.2.2 Número de bromo y contenido de cenizas	78
	4.2.3 Análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos	79
	4.2.4 Remoción de asfaltenos como insolubles en n-heptano (nC ₇)	83
4.3	Formación de sedimentos y remoción de asfaltenos	84
	4.3.1 Efecto del tipo de carga	84
	4.3.2 Efecto de la relación H_2/HC	85
	4.3.3 Efecto de la presión	87
4.4	Conversión de residuos y formación de sedimentos	87
4.5	Caracterización de sedimentos y asfalteno	90
	4.5.1 Análisis elemental de los sedimentos	90
	4.5.2 Análisis elemental de los asfaltenos	92
4.6	Aromaticidad de los asfaltenos y sedimentos	95
	4.6.1 Aromaticidad de los asfaltenos	95
	4.6.2 Aromaticidad de los sedimentos	95
4.7	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	99
4.8	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C	99
4.9	Parámetros estructurales de los asfaltenos por ¹ H RMN	105
4.10	Difracción de rayos X	108
4.11	Algunas evidencias del origen de la formación de sedimentos	112
CON	CLUSIONES	117
RECO	OMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO	119
BIBL	IOGRAFIA	120
PROI	DUCTIVIDAD CIENTIFICA	127

RESUMEN

Se estudió la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de cargas pesadas del petróleo en un reactor de lecho fijo a nivel planta piloto. Se seleccionó un catalizador de hidrotratamiento NiMo/Al₂O₃ y tres tipos de cargas: Crudo Pesado 1, Crudo pesado 2 y residuo atmosférico del crudo Pesado 1 (RA crudo Pesado 1) con gravedades API de 21, 13 y 8, respectivamente. Las condiciones de operación se eligieron para estudiar tres tipos de efectos en la formación de sedimentos:

- Tipo de carga. A una presión de 70 kg/cm², relación H_2/HC de 3000 ft³/bbl.
- Relación H₂/HC. Se utilizó RA del crudo Pesado 1 como carga, presión de 100 kg/cm² y relación H₂/HC de 3000 y 5000 ft³/bbl.
- Presión de operación. Se empleó el Crudo Pesado 2 a presiones de 70 y 100 kg/cm², relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl.

En estas pruebas el LHSV se mantuvo constante en 0.5 h^{-1} y la temperatura de reacción se varió desde 375 a 435°C, en intervalos de 5°C.

La cuantificación de sedimentos en los productos hidrotratados se realizó mediante el método ASTM D4870. Por el efecto del tipo de carga se observó mayor formación de sedimentos con el crudo Pesado 1 en comparación con el crudo Pesado 2 y el RA del crudo Pesado 1. La eliminación de la fracción ligera (nafta) en el crudo pesado 1 redujo la formación de sedimentos, atribuyéndose a que la fracción ligera en el crudo actúa como disolvente de la fracción no asfalténica.

Con el incremento de la relación H₂/HC de 3000 a 5000 ft³/bbl y de la presión de 70 a 100 kg/cm² se disminuyó la formación de sedimentos. La temperatura de reacción en todas las pruebas fue la variable que tuvo más efecto en la formación de sedimentos. Se identificaron tres fases en la formación de sedimentos dependiendo de las condiciones de operación y del tipo de carga: No formación (<400°C), formación moderada (400-420°C) y formación alta (>420°C).

El análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos en los productos hidrotratados mostraron cambios significativos en la composición química, en donde posiblemente los maltenos (S+A+R) tranformados perdieron la fuerza disolvente para los asfaltenos y por consecuencia se originó la formación de los sedimentos.

Los principales resultados sobre la formación de sedimentos se observaron en la conversión de los asfaltenos hasta 60% y en la conversión de residuos $538^{\circ}C+a \le 50\%$, ya que a estas conversiones no se apreciaron formaciones de sedimentos.

La caracterización de los asfaltenos y sedimentos mediante el análisis elemental revelaron que están constituidos por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre (CHONS) y también por los metales Ni y V en diferentes concentraciones. La técnica de EDX (Energy Dispersive X-ray) confirmaron cualitativamente la presencia de C, S y O. La relación atómica H/C constató que los sedimentos son moléculas altamente aromáticas.

Los pesos moleculares de los asfaltenos de los crudos pesados y asfaltenos hidrotratados determinados con la técnica de osmometría de presión de vapor, permitieron comprobar que durante el hidrotratamiento de las cargas pesadas ocurren reacciones de hidrodesintegración y desalquilación de los asfaltenos favoreciéndose a temperaturas altas de reacción, causando una mayor formación de sedimentos. El peso molecular del asfalteno del crudo pesado 1 resultó ser mayor que el del crudo pesado 2.

Las micrografías de los asfaltenos y sedimentos obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) mostraron una transformación de la morfología del asfalteno durante el hidrotratamiento de la carga pesada, así como del sedimento formado.

Con la caracterización por resonancia magnética nuclear ${}^{13}C e {}^{1}H y$ por difracción de rayos X de los asfaltenos y sedimentos, se observaron cambios estructurales del asfalteno y aumento de la aromaticidad derivados de la desalquilacion y condensación de la molécula, con la consecuente formación de sedimentos.

ABSTRACT

The sediment formation during the catalytic hydrotreating of heavy crude oil was studied and the experiments were carried out in a fixed-bed reactor at level pilot plant. A NiMo/Al₂O₃ catalyst was used and three different feedstocks were selected for these studies such as: heavy crude oil 1 (HCO 1), heavy crude oil 2 (HCO 2) and atmospheric residue (AR) derived from HCO 1 (AR 1) having API gravity 21, 13 and, 8, respectively. In order to find out the effect of reaction conditions on the sediment formation were studies at following evaluation scales:

- Type of feedstock: at constant pressure of 70 kg/cm² of pressure and 3000 ft³/bbl of H_2/HC ratio.
- Effect of H₂/HC ratio: AR 1 feedstock, at 100 kg/cm² and H₂/HC ratio of 3000 and 5000 ft³/bbl, respectively.
- Effect pressure: HCO 2 feedstock at pressures of 70 and 100 kg/cm², H₂/HC ratio of 3000 ft³/bbl.

The above said experiments the LHSV was maintained at constant 0.5 h^{-1} and the reaction temperatures was varied from 375 to 435°C, with an interval of 5 °C.

The sediment formations during the hydroprocessing were measured by ASTM method D4870. The sediment formation behavior was found with variation of feedstock types, which showed relatively higher sediments concentration in the HCO 1 in comparison to other feedstocks (HCO 2 and AR 1). The sediment formation attributed to the separation of lighter fraction into the whole crude oil, which is used as solvent of the non-asphaltenic compounds like maltenes.

When the H_2/HC ratio was raised from 3000 to 5000 ft³/bbl and reaction pressure from 70 to 100 kg/cm², the sediment formation is diminished. The reaction temperature during the experimental test was the most important variable on sediments formation effect, because higher temperature greater is the sediment formation. Three phases of sediment were identified, which is generally corresponding to the variation in operation conditions and nature of feedstock. With variation of temperature at less than 400°C no sediment formation was observed, while moderate formation were found in the range of 400-420°C and high yield of sediment was obtained at higher than 420°C.

The fractions of hydrotreated products were analyzed with SARA (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes), which showed significant changes into the chemical composition. The possibly reason for chemical transformations is due to the disproportion between the saturates, aromatics and resins, which provoked sediment formation due the solubility of different fraction particularly asphaltenes and maltene.

The principal results for sediment formation was observed that neither at 60 % or less conversion of asphaltenes and nor when the residues (538 $^{\circ}C+$) conversion is lower or equal to the 50 %, both cases the sediment yield was negligible.

The quantitative characterization of asphaltenes and sediments chemical composition were carried out by means of elemental analysis (C, H, N, O and S) and Ni and V metals by atomic absorption, which revealed that these solids are constituted in different concentrations by the elements mentioned. The H/C atomic ratio indicated that the sediments are highly aromatic in nature. On the other hand the qualitative analysis by spectroscopic techniques such as EDX (Energy Dispersive X-ray), confirmed the presence of C, S and O.

The molecular weight of the asphaltenes from both heavy crude oil and hydrotreated products were determined by vapor pressure osmometry technique, which verified that during hydrotreating of the heavy feedstock, hydrocracking and dealkylation reactions of asphaltene occur, which is influenced at high reaction temperature and higher sediment formation. The molecular weight of the asphaltenes from HCO 1 is higher than the asphaltenes from HCO 2.

Some images of the asphaltenes and sediment were obtained by the Scanning Electron Microscopy (SEM), which showed a morphology transformation of the asphaltene during the heavy feedstock hydrotreating, as well as of the sediment formed.

The characterization of asphaltenes and sediment by both nuclear magnetic resonance ¹³C and ¹H, and X-ray diffraction, were observed structural changes into the asphaltenes and aromaticity increased as well, because of the dealkylation and condensation of the asphaltenes molecule, with the consequent formation of the sediments.

INTRODUCCION

La disponibilidad de crudos pesados en México y a nivel mundial obliga a realizar estudios de alternativas para la transformación en crudos mejorado. Los crudos pesados por naturaleza contienen altas concentraciones de contaminantes tales como azufre, metales y asfaltenos, lo que dificulta su procedimiento directo bajo el esquema tradicional de refinación, además estos crudos contienen bajo rendimiento de fracciones ligeras y por consecuencia se generan altas cantidades de fracciones pesadas o residuos (fondo de barril) [1-2].

La demanda creciente para producir destilados que generan combustibles más limpios utilizando como carga los residuales del petróleo, conduce a una hidroconversión de éstos a temperaturas más altas [3]. Sin embargo, a alta conversión y condiciones severas se tienen problemas como la depositación de coque y metales sobre el catalizador, así como la formación de sedimentos [4-5]. Basado en lo anterior, la transformación de los crudos pesados representa indudablemente un reto importante porque también se requieren condiciones de reacción adecuadas con el fin de incrementar la eliminación de los heteroátomos y desintegrar las fracciones pesadas, que pueden ocasionar la generación de los sedimentos durante el proceso de hidrotratamiento catalítico. La temperatura es una variable importante en la transformación de las cargas pesadas, ya que se requiere aumentar periódicamente para mantener la actividad del catalizador, ocasionando que se incremente la desintegración de los asfaltenos y de los mismos residuos y finalmente se presenta el problema de la formación de sedimentos [6].

La estructura coloidal de un crudo pesado o residuo se compone de cuatro componentes principales: Asfaltenos, Resinas, Aromáticos de bajo peso molecular y Saturados. Los asfaltenos, resinas (incluyendo los aromáticos) y saturados se consideran el soluto, disolvente y no disolvente, respectivamente, que indica que los asfaltenos están asociados con las resinas, proporcionando un balance equilibrado, delicado y estable. La desestabilización de la estructura coloidal, permite la separación de las fases, originando la inestabilidad e incompatibilidad [7]. El cambio de la estructura del coloide durante el hidrotratamiento de la carga pesada también provoca un cambio estructural del asfalteno, por ejemplo, el peso molecular disminuye a medida que las condiciones de operación son severas [8]. Estas transformaciones que se originan provocan la formación de sedimentos.

Por lo anterior, los asfaltenos contenidos en las cargas pesadas del petróleo es la causa predominante de la formación de sedimentos [9]. El depósito de los sólidos se atribuye principalmente a la aglomeración y precipitación de los asfaltenos. Se ha reportado que los factores más importantes y responsables de la generación de los sólidos son la aromaticidad y condensación de los poliaromáticos y a la solubilidad de los asfaltenos en las resinas [10]. La formación de sedimentos aparentemente no está relacionada con la cantidad de asfaltenos en la carga pesada del petróleo, pero si depende de las propiedades que afectan su estabilidad [11]. La solubilidad de los asfaltenos decrece durante el hidrotramiento debido al incremento de la aromaticidad por la remoción o desintegración de las cadenas alifáticas y también por la hidrogenación de las resinas, que pierden su fuerza disolvente de los asfaltenos [2].

Por otro lado, la formación de sedimentos se ha atribuido a la conversión de los residuos. No existe un valor definido en el cual se confirme el límite de conversión para evitar la formación de sedimentos. En algunos reporte de la literatura se afirma que a una conversión >45% se originan los sedimentos [12-13], mientras que en una publicación reciente se indica que los problemas de formación de los sedimentos es serio cuando la conversión se excede del 60% [14]. Lo anterior pone de manifiesto que la transformación de crudos pesados y residuos está limitada a una máxima conversión.

Los pocos estudios sobre formación de sedimentos se han realizado con residuos del petróleo y no con crudos pesados, además no se conoce la composición química de los sedimentos formados. Por tales motivos el presente trabajo se enfoca al estudio de la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados con especial énfasis en el efecto de las variables de operación, calidad de los productos hidrotratados, separación de los sedimentos y precipitación de los asfaltenos y caracterización de estas muestras.

ANTECEDENTES

La información disponible en la literatura sobre estudios de mejoramiento de crudos pesados es prácticamente nula. Sin embargo, en algunos estudios exploratorios se ha evidenciado que durante la transformación de los crudos pesados a ligeros mediante el proceso de hidrotratamiento catalítico se tiene la formación de sedimentos, sobre todo a condiciones severas de operación.

No se conoce el mecanismo claro de la formación de sedimentos y algunas afirmaciones teóricas se refieren a la descomposición química de los asfaltenos. Esto indica que los sedimentos y asfaltenos deben tratarse como temas relacionados en el mejoramiento de los crudos pesados. Sobre los asfaltenos se han realizado una gran variedad de estudios de precipitación y de caracterización.

Por otro lado, se tiene el conocimiento de que las plantas de hidrodesintegración catalítica de residuos del petróleo (Proceso H-Oil) suspenden su operación debido a un ensuciamiento drástico por sólidos depositados en los reactores, tuberías, intercambiadores de calor y separadores. Estas evidencias muestran que los sedimentos causan severos problemas de la operación de una planta de proceso.

El entendimiento de las causas de la formación de sedimentos en el mejoramiento de las cargas pesadas del petróleo es un tema complejo debido a un gran número de reacciones que se generan en el proceso de hidrotratamiento catalítico derivado de los distintos compuestos y contaminantes contenidos en los crudos pesados.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar experimentalmente el efecto de las condiciones de reacción y del tipo de carga en la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar el efecto de las variables de reacción y del tipo de carga durante el proceso de hidrotratamiento catalítico en la formación de sedimentos.
- Adecuar un sistema de recuperación de sedimentos del producto hidrotratado mediante una adaptación del método ASTM D-4870.
- Precipitar y recuperar los asfaltenos de las crudos pesados y de los productos hidrotratados a condiciones de mínima, moderada y alta formación de sedimentos y caracterizarlos.
- Determinar la composición química y caracterizar los sedimentos mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X.
- Explicar las probables causas de la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de cargas pesadas del petróleo.

CAPITULO 1

EL PETROLEO CRUDO PESADO

El petróleo crudo es una mezcla compleja de muchos hidrocarburos, que está constituido principalmente de carbón (76 a 87%) e hidrógeno (13 a 24%). Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición y la temperatura y presión a la que se encuentra. El petróleo es una fuente primaria de energía y de éste se elaboran diferentes tipos de combustibles.

1.1 Composición del petróleo crudo

El petróleo crudo independientemente del lugar del que se extrae se conforma de carbono e hidrógeno. No obstante, los crudos contienen diferentes tipos de impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, asfaltenos, metales (Ni, V, Fe, Cu, Mg, Ca, Na) y sales, cuyas concentraciones dependerán de las características del aceite crudo, es decir, si éste es ligero o pesado.

En la literatura se reporta que la composición y concentración de los diferentes contaminantes en los crudos a nivel mundial varían en el intervalo que se muestra en la Tabla 1.1 [15].

Los heteroátomos mencionados en esta tabla, se concentran en mayores cantidades en los residuos del petróleo crudo cuando éstos se someten a destilación atmosférica y de vacío. La composición química encontrada en los residuos se muestra en la Tabla 1.2 [15, 16]. Como se observa, los metales, los asfaltenos, los residuos de carbón, así como el azufre, se acumulan en mayor proporción en el residuo.

Composición	Intervalo de concentración, % peso
Carbón	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.04-6.0
Metales (Ni + V)	< 1000 ppm
Asfaltenos	0.1 – 12
Residuo de carbón	0.2 - 10

Tabla 1.1. Intervalo de composición del petróleo crudo a nivel mundial [15].

Los heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como los metales no se encuentran en forma elemental en el petróleo, sino formando compuestos cuya complejidad varía con la estructura química del hidrocarburo y número de carbonos. De esta manera los crudos pueden tener diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento para la elaboración de combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Composición	Intervalo de concentración, % peso
Nitrógeno	0.2-2.5
Oxígeno	0.1-1.7
Azufre	2.0-7.0
Metales (Ni + V)	120-1200 ppm
Ni	20-200 ppm
V	100-1000 ppm
Asfaltenos	11 - 29
Residuos de carbón	18 - 32

Tabla 1.2. Intervalo de composición del residuo del petróleo [15, 16].

Los compuestos de azufre son los más importantes constituyentes heteroatómicos del petróleo y su concentración varía de acuerdo al tipo de petróleo crudo. El contenido de azufre se incrementa a medida que el crudo es más pesado. La concentración de azufre en un crudo puede variar de 0.04% peso para crudos ligeros a 5.0% peso para crudos pesados incluyendo a los bitúmenes [15, 17]. Algunos tipos de compuestos de azufre se muestran en la Figura 1.1.

El nitrógeno en el petróleo está clasificado como básico y no básico. Algunos compuestos de este heteroátomo se muestran en la Figura 1.2. Los compuestos básicos son principalmente homólogos de la piridina. Los compuestos de nitrógeno no básico son comúnmente del tipo pirroles, indoles y carbazoles. Estos compuestos generalmente se concentran en los residuos del petróleo. En general el contenido de nitrógeno en el crudo varía en el intervalo de 0.1-0.9% peso, sin embargo, se han encontrado hasta 2% peso en algunos tipos de crudos [15, 17].

El oxígeno en el petróleo crudo puede estar en varias formas y algunos ejemplos se muestran en la Figura 1.3. La concentración total de oxígeno contenido en el crudo es usualmente <2.0% peso, aunque se han reportado valores mayores al indicado, que también se puede ocasionar por una prolongada exposición del crudo con la atmósfera durante o después de la producción. En residuos del petróleo se puede encontrar hasta 8% peso de oxígeno. No se conoce claramente la estructura química de los compuestos de oxígeno, sin embargo, se han investigado en fracciones del petróleo de bajo peso molecular y se ha mostrado que contienen ácidos carboxílicos y fenoles [16, 17].

Disulfuros

HS___R

Ácido sulfhídrico

 H_2S



Tiofenol

Tetrahidrotiofeno



Dietilsulfuro





Sulfuros cíclicos





Tiofeno





Benzo (b) nafto (2,3-d) tiofeno



Benzo (b) nafto (1,2-d) tiofeno



4a, 10 a-dihidrotiantreno



Tetrafeniltiofeno

7, 8, 9, 10-tetrahidro-benzo (b) nafto (2,3-d) tiofeno



S

Dibenzotiofeno

Benzo (b) nafto (2,1-d) tiofeno



Fenantro (4,5-bcd) tiofeno

Figura 1.1. Compuestos de azufre contenidos en un petróleo crudo [15, 17].



Figura 1.2. Compuestos de nitrógeno contenidos en un petróleo crudo [15, 17].

Alcoholes

R ——О Н



Figura 1.3. Compuestos de oxígeno contenidos en un petróleo crudo [16, 17].

Los asfaltenos son moléculas complejas de alto peso molecular y con altos niveles de aromáticos polinucleares que se encuentran en los crudos pesados y residuos. El nitrógeno, el oxígeno y también el azufre se encuentran contenidos en el asfalteno, los metales también pueden encontrarse dentro de estos compuestos en forma de porfirinas [15]. Las estructuras químicas de los asfaltenos son hipotéticas y un ejemplo de este tipo de moléculas se muestra en la Figura 1.4 [18]. La concentración de asfaltenos se incrementa a medida que el petróleo crudo es más pesado.

Los metales contenidos en el petróleo crudo están presentes como metaloporfirinas y los más abundantes son las porfirinas de níquel y de vanadio. Todos los petróleos crudos contienen metales y generalmente su concentración se incrementa en los crudos pesados. Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la Figura 1.5. Estos mismos compuestos pueden estar presentes en la molécula de un asfalteno. Una característica importante del vanadio en la porfirina es que está enlazado a un átomo de oxígeno, mientras que el níquel no tiene esta particularidad.

Los componentes principales del petróleo lo constituyen los hidrocarburos, los cuales se dividen en tres tipos [17, 19]: parafinas, naftenos y aromáticos.



Figura 1.4. Estructura química hipotética de un asfalteno [18].



Figura 1.5. Metaloporfirinas presentes en el petróleo crudo [15, 16, 18].

En resumen, el contenido de heteroátomos (S, N, O, metales) del petróleo y de los distintos tipos de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos) se incrementan conforme el crudo es más pesado y al aumentar el intervalo de ebullición de la fracción del petróleo como se observa en la Figura 1.6 [15].



Figura 1.6. Distribución de los compuestos del petróleo [15].

1.2 Tipos de petróleo crudo

Existen diferentes tipos de petróleo crudo dependiendo de sus propiedades físicas y

químicas, sin embargo, para clasificar a un petróleo crudo generalmente se expresa en una escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute, API) que se denomina gravedad API y se evalúa mediante la siguiente correlación:

$$API = \frac{141.5}{sg_{60^\circ F}^{60^\circ F}} - 131.5$$

donde sg ($60^{\circ}F/60^{\circ}F$) se refiere a la gravedad específica de la muestra a $60^{\circ}F$ dividida entre la gravedad específica del agua también a $60^{\circ}F$.

Con base en la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en los diferentes tipos que se muestran en la Tabla 1.3 [20]. Mientras menor sea la gravedad API el crudo es más pesado. Los crudos pesados son de color oscuro a negro y se definen como los crudos con gravedad API <22.

Petróleo crudo	Densidad, g/mL	Gravedad API
Extrapesado	≥ 1.0	≤ 10.0
Pesado	0.92 - 1.01	10.1 - 22.3
Mediano	0.87 - 0.91	22.4 - 21.1
Ligero	0.83 - 0.86	31.2 - 39.0
Extraligero	≤ 0.83	≥ 39.0

Tabla 1.3. Clasificación de los tipos de petróleo crudo de acuerdo a la gravedad API [20].

Un crudo ligero, es usualmente rico en fracciones ligeras con baja concentración de heteroátomos (S, O, N y metales), así como de asfaltenos.

Los crudos pesados no pueden ser producidos, transportados y refinados por los procesos establecidos para crudos ligeros. Estos crudos son más viscosos que los crudos ligeros y tienen baja movilidad.

Los crudos extrapesados son materiales que se encuentran en estado sólido o semisólido y son incapaces de fluir a condiciones ambientales.

El bitúmen algunas veces se refiere como asfalto natural o crudo extrapesado. Son materiales semisólidos, viscosos y de características brillantes que pueden existir en forma natural o con materiales minerales que exceden del 50% peso. El bitúmen frecuentemente se localiza en los poros y cavidades de arenas, rocas y sedimentos arcillosos y toda la matriz mineral se le llama roca asfáltica [15, 17]. La recuperación del bitúmen depende de la composición y construcción de la arena. Generalmente los bitúmenes encontrados en depósitos de arenas de alquitrán (tar sand) son materiales altamente viscosos.

La expresión arena de alquitrán se usa en la industria del petróleo para describir los yacimientos de arenas impregnados con crudo pesado, crudos negros viscosos y que no se pueden recuperar por los métodos tradicionales.

Una comparación de las viscosidades y gravedad API entre los diferentes crudos se indica en la Figura 1.7 [15], en donde se observa que los crudos pesados contienen una viscosidad entre 100 a 10000 cP y gravedad API <20.



Figura 1.7. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos [15].

1.3 Reservas de crudo

La fuente de energía del mundo está girando alrededor del petróleo crudo y los crudos ligeros se siguen consumiendo día a día puesto que son fáciles y baratos de procesarlos para la elaboración de combustibles de alta calidad, sin embargo, hay un vasto depósito de crudos pesados en muchos lugares del mundo. En la literatura se reportó que las reservas de crudos ligeros era 5 veces menor a la de crudos pesados, de esta forma los primeros representaban 1020 billones de barriles y de esta cantidad alrededor del 65% se encuentra en el Medio Oriente y el 35% en Canadá, Venezuela, Estados Unidos y otros países. Para el caso de crudos pesados la reserva se estimó en 5600 billones de barriles en donde el 80% se localiza en Canadá, Venezuela y Estados Unidos y el 20% en otros países [21-25].

Los reportes recientes de la literatura sobre las reservas de crudos, estiman que para crudos pesados es más de 7 veces de las reservas de crudos ligeros. Las reservas de crudos pesados más grandes se encuentran en la Franja del Orinoco en Venezuela estimada en 1200 billones de barriles, El Athabasca Tar Sands en Alberta, Canadá, cuya reserva se estima en 1800 billones de barriles, principalmente de bitumen y el Olenik en Liberia, Rusia [21-25].

El número exacto de reservas del petróleo pesado varía según la fuente bibliográfica que lo reporta, sin embargo, concuerda generalmente que existe el mismo orden del petróleo pesado recuperable que se queda de las reservas del petróleo ligero.

Las reservas probadas en el mundo de crudo se estiman de 9000 a 13000 billones de barriles distribuidos de la forma que se muestra en la Figura 1.8 [21-25].

Las reservas totales de crudos pesados estimadas en el mundo se muestran en la Figura 1.9, donde se observa que Venezuela es el país que tiene mayor cantidad de reserva de crudos pesados [21-25].



Figura 1.8. Distribución porcentual de las reservas totales de crudos en el mundo.



Figura 1.9. Reservas de crudos pesados en diferentes países.

Respecto a las reservas totales de petróleo crudo en México, a partir del 1º de enero de 2005, éstas ascendieron a 33,312.2 millones de barriles, cifra que representa el 71 por ciento de las reservas remanentes totales de hidrocarburos. En la Figura 1.10 se muestra la evolución de las reservas de petróleo crudo de 1980 al 2005 [26-27].

De las reservas totales de petróleo crudo, 12,882.2 millones de barriles (mmb) se consideran como reservas probadas, 11,621.2 mmb son reservas probables y 8,808.9 mmb son reservas posibles, cuyos porcentajes se muestran en la Figura 1.11. Lo anterior, ha derivado que México ocupe el lugar número 14 entre los países con mayores reservas probadas de petróleo crudo al año 2005, donde Arabia Saudita es la que ocupa el primer lugar. Aunque Venezuela se ubica en el 7º lugar, sus reservas están consideradas de una mayor cantidad de crudos pesados, al igual que Canadá.



Figura 1.10. Evolución de las reservas de petróleo crudo en México de 1980 a 2005 [20].



Figura 1.11. Clasificación de las reservas de petróleo crudo en México (2005).

De las reservas probadas de petróleo crudo el 63.64% corresponde a crudo pesado, el 29.80% a crudo ligero y el 6.56% a crudo superligero.

Esta abundancia mayoritaria de crudo pesado se refleja evidentemente en la producción de crudo efectuada por PEMEX como se muestra en la Tabla 1.4 [26-27]. Entre 1990 y 2005, la producción de petróleo crudo se incrementó 50%, pasando de 2,548 mbd a 3,329 mbd. Es importante resaltar que este crecimiento se ha dado sobre todo en el crudo pesado, puesto que en el caso de los crudos ligeros la tendencia de crecimiento es negativa.

De la producción nacional de aceite lograda durante 2004, 1,870 mbd, es decir el 48.9 por ciento, fueron destinados a exportación y la diferencia se envió a las diferentes refinerías del país.

			Crudo	
Año	Crudo pesado	Crudo ligero	superligero	Total
1980	673	265	999	1936
1981	988	410	914	2312
1982	1225	687	834	2746
1983	1170	761	735	2666
1984	1228	736	721	2684
1985	1174	741	716	2630
1986	1074	692	662	2428
1987	1222	666	653	2541
1988	1223	654	629	2506
1989	1246	673	595	2514
1990	1265	708	576	2548
1991	1332	757	587	2676
1992	1350	735	582	2668
1993	1321	791	562	2673
1994	1270	890	525	2685
1995	1220	864	533	2617
1996	1371	910	578	2858
1997	1567	881	574	3022
1998	1659	848	563	3070
1999	1563	806	536	2906
2000	1774	733	505	3012
2001	1997	659	471	3127
2002	2167	552	458	3176
2003	2419	512	439	3370
2004	2458	790	135	3383
2005*	2406	792	131	3329

Tabla 1.4. Producción en México de los diferentes crudo, miles de barriles diarios.

*Periodo Enero-Julio

1.4 Propiedades físicas y químicas de principales crudos pesados en el mundo

Las mayores reservas de crudos en el mundo se concentran en los crudos pesados y bitumen, sin embargo, son pocos los países que reportan sus propiedades físicas y químicas, algunas de éstas se muestran en la Tabla 1.5 [3, 15, 28-29]. Donde se observa que los crudos pesados presentan baja gravedad API (densidad alta) y alta concentración de azufre, así como alta viscosidad. La cantidad de azufre, asfaltenos y metales contenidos en los crudos depende de su origen.

Crudos	API	Visc.	Carbón	Azufre, %	Nitrógeno, %	Asfaltenos, %	Ni,	V,
		(60°C).	Conradson. %	peso	peso	peso	ppm	ppm
		cSt	peso	P	P	P	PP	PP
Venezuela			P ••••					
Hamaca	9	9100		3.75	0.42	23.10	99	441
Cerro negro	8.9	5000	15.2	3.99	0.76	10.1		430
Boscan	10.1	1832	15.0	5.66	0.44	15.2	117	1220
Bachaquero	12.4	280	8.8	2.94	0.38	8.8		470
Jobo/Morichal	9.0	5400	11.8	3.92	0.52	8.6		390
Tia Juana pesado	11.1	925	12.3	2.53	0.30	7.5		397
Canadá								
Athabasca	5.9	820*	18.5	4.9	0.41	11.4	86	167
Cold Lake	10.0		13.6	4.4	0.39	10.8	62	164
Lloydminster	14.5		9.1	4.3			40	100
5								
Iraq								
Oavarah	15.3		15.6	8.4	0.7	13.5	60	130
(<i>u</i>)								
Estados Unidos								
PR Spring	10.3	200000^{a}	12.5	0.8	1.0	16.0	98	25
(Bitumen)	14.4	200000	3.5	0.6	1.0	3 /	120	25
(Ditumen)	11.1	7000 ^b	21.6	4.38	0.46	26.0	52	109
Asphakt Kluge	11.1	/000	21.0	4.38	0.40	20.0	55	108
(BIL)								
Tar Sand								
Triangle								
								1

Tabla 1.5. Propiedades físicas y químicas de crudos pesados de varios países del mundo [3, 15, 28-29].

* Viscosidad SF a 98.9°C

a, b Viscosidad cinématica a 37.8°C.

1.5 Tipos de petróleo y la producción en México

México es reconocido a nivel mundial como productor de petróleo crudo y para comercializar los diferentes tipos de petróleo, éstos se clasifican de acuerdo a la Tabla 1.6 [20, 30].

Tabla 1.6. Clasificación de aceites crudos en México [20, 30].

Clasificación	Petróleo crudo	Gravedad API
Pesado	Maya	22
Ligero	Istmo	33
Extraligero	Olmeca	39

En México se producen otros tipos de crudos, por ejemplo, el Papaloapan, Ceroso, Tamaulipas, entre otros, sin embargo, para exportación se concentran en los tres primeros tipos de crudos mencionados y para el consumo nacional principalmente se utiliza el crudo ligero, aunque generalmente se emplean mezclas de crudo Istmo/Maya y otros tipos de crudos para carga a las refinerías. El alto consumo de crudos ligeros está provocando el agotamiento de los mismos y en consecuencia se incrementa la disponiblidad de crudo pesado (Maya) y extrapesado, como es el caso del descubrimiento de nuevos pozos con petróleo crudo de gravedad API de 12 aproximadamente [31].

Las propiedades físicas y químicas de los crudos Maya, Istmo y Olmeca se encuentran en la Tabla 1.7 [30-32]. Como se observa, la cantidad de contaminantes que contienen en el orden siguiente: Olmeca < Istmo < Maya < 12° API.

		Petról	eo crudo	
Propiedades	Olmeca	Istmo	Maya	12° API
Peso específico 20/4°C	0.8286	0.8560	0.9212	0.9815
Gravedad API	38.6	33.4	21.6	12.23
Azufre total, % peso	1.20	1.68	3.60	5.01
Nitrógeno total, ppm	780	1461	3400	4895
Viscosidad cinemática a 21.1°C, cSt	6.0	12.93	285	20751 (25°C)
Cenizas, % peso	0.017	0.024	0.051	0.09
Contenido de sal, lb/1000 bbl	5.6	48	15	9.25
Temperatura de escurrimiento, °C	< -42	-33	-21	+9
Carbón ramsbottom, % peso	2.45	4.23	11.68	15.6
Metales Ni/V, ppm	1.5/8	20/63	50/290	88.4/412
Contenido de asfaltenos, % peso	1.31	3.06	11.32	21.21
Rendimiento a 538°C, % vol.	89.10	82.50	62.50	52.0

Tabla 1.7. Propiedades de los aceites crudos producidos en México [30-32].

1.6 Panorama futuro de los crudos pesados

Las estimaciones de la producción diaria de crudos pesados y extrapesados se encuentran en el orden de 4 a 5 millones de barriles por día, las cuales contrastan con la producción diaria de 77 millones de barriles de petróleo ligero. La reducción proyectada de producción de petróleo ligero en los próximos 10 a 20 años enfoca a la industria petrolera hacia la explotación más efectiva de reservas no convencionales y particularmente de los crudos pesados [23].

La producción y el transporte de crudos pesados tienen desafíos extraordinarios que se deben vencer con el fin de ser firmes sustitutos de los crudos ligeros, sin la necesidad de utilizar diluyentes valiosos con el propósito de reducir la viscosidad.

A raíz de que las reservas de crudos ligeros se agotan, se deriva un creciente interés en desarrollar alternativas para convertir los crudos pesados en crudos ligeros (crudos mejorados o sintéticos) y a la vez transportarlos a una refinería sin poner en riesgo la contaminación del medio ambiente.

México se encuentra dentro de los países importantes del ramo del petróleo, ya que ocupa el lugar número 14 de reservas probadas a nivel mundial, así como el lugar número 5 en producción de petróleo crudo, sin embargo, las reservas mayores de petróleo están constituidas de crudos pesados (63.64%) y es importante el impulso de investigaciones que conlleven al aprovechamiento de estos tipos de crudos para la elaboración de los diferentes combustibles.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS DE LA FORMACION DE SEDIMENTOS

Cuando se procesan los crudos pesados, se pueden encontrar muchos problemas debido a la presencia de los altos niveles de impurezas en la carga, los cuales son los siguientes:

- Altas concentraciones de metales causan desactivación permanente de los catalizadores utilizando en el proceso de desintegración FCC (Fluid Catalytic Cracking) y procesos de hidrotratamiento (HDT).
- Alto contenido de nitrógeno, especialmente el nitrógeno básico, desactiva temporalmente los sitios ácidos de los catalizadores en los procesos de hidrodesintegración, por ejemplo FCC.
- Los productos pueden resultar con altos niveles de azufre a raíz de la presencia en la carga de este contaminante.
- Un contenido alto de asfaltenos, provocan alto depósito de coque en los catalizadores de HDT y un bajo rendimiento de productos líquidos en los procesos utilizados, y aparentemente también se forma otro tipo de compuesto sólido que se denomina sedimentos y que se precipitan durante el procesamiento y puede provocar otros problemas operaciones del proceso.

La formación se sedimentos durante el mejoramiento de crudos pesados es un factor que puede limitar la conversión de estos crudos y no ha recibido suficiente atención, en consecuencia no se dispone de mucha información en la literatura, por lo que se conoce muy poco del origen de los sedimentos. Por lo anterior, la motivación de estudiar experimentalmente la formación de sedimentos mediante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados deriva de lo siguiente:

- 1. Las reservas altas de crudos pesados en México y a nivel mundial
- 2. Composición química de los crudos pesados, principalmente por la presencia de contenidos altos de asfaltenos, azufre y metales
- 3. Complejidad de transformar los crudos pesados en crudos ligeros
- 4. Uso de nuevas condiciones de reacción del proceso de hidrotratamiento (presión, temperatura, relación H₂/HC y LHSV) y catalizadores con diferente actividad y selectividad.

Debido a que este estudio se basará en la aplicación del proceso de hidrotratamiento catalítico del petróleo, es importante describir algunos aspectos fundamentales del mismo y los principios que pueden originar la formación de sedimentos durante la conversión de las cargas pesadas del petróleo.

2.1 Proceso de hidrotratamiento catalítico

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es uno de los procesos importantes dentro del esquema de la refinación del petróleo, que consiste en mezclar la carga con hidrógeno y ambos se hacen pasar a través de un lecho catalítico a condiciones de reacción adecuadas en donde se desarrollan las diferentes reacciones de HDT, tales como la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN), la hidrodesoxigenación (HDO), la hidrogenación

de aromáticos (HDA), la hidrogenación de olefinas (HGO) y la hidrodesintegración (HDD). son pesadas también se efectúan Cuando las cargas las reacciones de hidrodesasfaltenización (HDAsf) y la hidrodesmetalización (HDM). En la Figura 2.1 se muestran las distintas reacciones de hidrotratamiento, cuyas velocidades dependen de los contenidos de los distintos contaminantes contenidos en la carga [33]. De igual manera dependiendo de dicha carga serán las condiciones de reacción requeridas dentro del proceso. En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones típicas de operación de una unidad de hidrotratamiento en función del tipo de carga. La configuración del proceso de hidrotratamiento catalítico y efectos de las variables de operación, termodinámica de las reacciones, se encuentra reportada y discutida ampliamente en la literatura [34-45].



Figura 2.1. Reacciones típicas en el proceso de hidrotratamiento catalítico.

Condiciones de operación	Nafta primaria	Destilados intermedios *	Residuos	
Presión, kg/cm ²	28-35	54 - 70	55 - 190	
Temperatura, °C	280 - 320	340 - 380	380 - 425	
LHSV, h ⁻¹	6 - 10	1.5 - 305	0.2 - 1.0	
Relación H ₂ /HC, ft ³ /bbl	300 - 600	1800 - 2000	2000 - 10000	
Vida del catalizador, años	10	6 – 10	1/2 - 1	

Tabla 2.1. Condiciones de reacción típicas en el hidrotratamiento catalítico.

* Turbosina, Querosina, Gasóleo ligero primario.

El espacio velocidad (LHSV) se expresa como el volumen de carga por tiempo entre el volumen del catalizador.

LHSV =
$$\frac{\text{Flujo de carga (V/t)}}{\text{Volumen de catalizador (V)}} = t^{-1}$$

La relación H_2/HC se refiere al volumen alimentado en pies cúbicos de hidrógeno en condiciones estándar por barril de carga.

Los procesos de hidrotratamiento catalítico pueden ser de lecho fijo, de lecho ebullente, y en fase dispersa [38-39, 45]. Los sistemas de lecho fijo generalmente se utilizan en flujo descendente y se usan para procesar las fracciones ligeras del petróleo, gasóleos de vacío y también para residuos atmosféricos, mientras que los de lecho ebullente se emplean para hidrodesintegrar cargas muy pesadas del petróleo como los residuos de vacío. En la Figura 2.2 se muestran un esquema simple de reactores de lecho fijo y de lecho ebullente.



Figura 2.2. Comparación de reactores de lecho fijo y lecho ebullente.

2.2 Catalizadores de hidrotratamiento

En este proceso se utiliza un catalizador activo formulado principalmente de NiMo y/o CoMo soportado sobre alúmina (Al₂O₃) con características físicas y químicas apropiadas para cada tipo de carga. Este juega un papel importante para la remoción de los contaminantes, por lo que el diseño de nuevos prototipos catalíticos es indispensable para el tratamiento de una carga específica. Las principales características que deben presentar los catalizadores para el hidrotratamiento de cargas pesadas son buena estabilidad y actividad, por lo que la distribución de poros y la dispersión de los metales activos son primordiales para lograr este propósito, sobre todo cuando las cargas utilizadas son crudos pesados o residuos del petróleo [4, 12-13, 46-50, 51, 52-53].

La dependencia de cargas pesadas y de los asfaltenos para su mayor conversión radica principalmente en el diámetro de poro del catalizador. Bajo las condiciones ordinarias de reacción de un residuo pesado, solamente la mitad de la carga se difunde al catalizador si el diámetro de poro es de 100 Å y toda la alimentación puede difundirse si el diámetro de poro es >250 Å [13] Por lo que para aumentar la conversión de los asfaltenos se requieren poros de tamaño grande.

La actividad catalítica depende del diámetro promedio de poro, ésta se muestra en la Figura 2.3, en donde se observa que el diámetro de poro del catalizador no sólo controla la actividad sino también la selectividad. En la HDS, el diámetro óptimo de poro es menor de 150 Å. En la HDM y HDD de asfaltenos el valor óptimo es menor de 250 Å.



Figura 2.3. Dependencia de la actividad catalítica en el diámetro de poro.

2.3 Presulfhidración de los catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de hidrotratamiento generalmente se formulan a base de óxidos metálicos tales como NiO₂, CoO₃, MoO₃ ó WO3. En esta fase dichos óxidos son activos e inestables y a las condiciones de reacción en el proceso, éstos se reducen a su forma metálica y como consecuencia pierden su actividad, por tal motivo, previo a su aplicación, los catalizadores se someten a un procedimiento de presulfhidración, que consiste en transformar los óxidos a sulfuros metálicos mediante condiciones adecuadas de temperatura y presión. Los sulfuros metálicos presentan una estabilidad y actividad hacia las reacciones de hidrotratamiento. En la Tabla 2.2 se indican las reacciones que se desarrollan durante la presulfhidración del catalizador. Se observa en las reacciones 3 y 4 que el óxido de cobalto puede transformarse a disulfuro o octasulfuro de cobalto, esto depende de las condiciones de presulfhidración que se utilicen. Estas reacciones son exotérmicas y en todas se genera agua. Una descripción más detallada sobre las etapas de presulfhidración de los

catalizadores de hidrotramiento, condiciones de operación, termodinámica de la activación y agentes presulfhidrantes se encuentra reportada en la literatura [54-62].

•ounnurueren u		cument
>	$MoS_2 + 3H_2O$	(1)
>	$Ni_3S_2 + 3H_2O$	(2)
→	$Co_3S_2 + 3H_2O$	(3)
>	$Co_9S_8 + 9H_2O$	(4)
	$WS_2 + 3H_2O$	(5)
		$ MoS_2 + 3H_2O $ $ Ni_3S_2 + 3H_2O $ $ Co_3S_2 + 3H_2O $ $ Co_9S_8 + 9H_2O $ $ WS_2 + 3H_2O $

Tabla 2.2. Reacciones químicas en la presulfhidración de catalizadores de hidrotratamiento

La combinación de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado conlleva a una remoción controlada de los contaminantes presentes en la carga para producir productos más limpios. El hidroprocesamiento de crudos pesados y de residuos requiere de condiciones especiales de reacción, además de un catalizador adecuado con alta actividad y estabilidad, ya que la desactivación del mismo será evidente. Estos requerimientos podrían incrementar los costos de procesamiento, y en muchos casos impedir la implementación del proceso de HDT. El estudio de la desactivación del catalizador bajo condiciones industriales y el efecto de diferentes parámetros del catalizador sobre su actividad y estabilidad pueden tener un impacto importante en la selección del más apropiado para este proceso. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de hidrotratamiento depende en gran medida del diseño del catalizador.

2.4 Definición de sedimentos

Los sedimentos pueden tener diferentes definiciones que depende del tema específico que se esté tratando, por ejemplo, el agua municipal contiene diferente tipo de materia sólida que se denominan sedimentos, los lodos de los ríos también se les puede llamar sedimentos.

Dentro de la rama de refinación del petróleo los sedimentos se pueden definir como el material originado por componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el aceite crudo en algunas de las formas siguientes [63]:

- Material disuelto en el líquido
- Material precipitado
- Material emulsificado en el líquido.

El sedimento soluble en el crudo puede formar una emulsión o se puede asentar en el fondo del recipiente y generalmente sucede en los tanques de almacenamiento de los crudos. En otros casos puede ser que una parte de la emulsión se asentará y otra permanecerá en emulsión con el crudo.

Durante la transportación del crudo a través de tuberías, puede haber depósito de lodos a lo largo de la línea y estos también se denominan sedimentos. Los depósitos asentados en el fondo de los tanques de almacenamiento o de las líneas de transporte de los crudos, están constituidos por agua, sales, arena e hidrocarburos pesados, y su concentración promedio es de 25% de agua, 5 % de compuestos inorgánicos y 70% vol. de hidrocarburos.

Por naturaleza, los crudos pesados contienen diversas impurezas, de las cuales se generan algunas emulsiones o precipitaciones que promueven el origen natural de los sedimentos. Aunque también se originan por la oxidación de los metales de los que están construidos los ductos o bombas que manejan al crudo, por ejemplo, el fierro, que es insoluble en el crudo.

Durante el mejoramiento de crudos pesados o residuos del petróleo a través del proceso de hidrotratamiento catalítico, se puede tener la formación de sólidos sedimentables cuyo origen no es del todo entendible, y que en principio puede originarse de la transformación de materiales orgánicos tales como los asfaltenos que se encuentran presentes en dicho petróleo, que a la vez generan inestabilidad e incompatibilidad del producto hidrotratado y dan lugar a la formación de otros compuestos secundarios dentro de dicho producto. Sobre los sólidos sedimentables no hay una definición clara en la literatura y se refieren como coque, lodo o sedimento.

En este caso se propone definir al sedimento como el material sólido formado durante el proceso de hidrotratatamiento catalítico de cargas pesadas del petróleo (sin incluir a los sólidos finos que se deriven de la atrición del catalizador utilizado o las partículas de polvo del medio ambiente), que se precipitan durante el proceso y que se cuantifican en el producto a través del método ASTM D4870 [64]. Mientras que los lodos son los compuestos formados derivado de la inestabilidad, incompatibilidad u oxidación de la muestra, originado principalmente por la polimerización de los compuestos olefínicos generados durante la hidrodesintegración de la carga pesada.

Una definición general de los sedimentos se refiere como la suma de materiales insolubles orgánicos e inorgánicos que se precipitan de una muestra y se separan mediante filtración a través de filtros estándar. Otra definición se refiere como los compuestos insolubles que se forman como resultado de la inestabilidad durante el almacenamiento [15, 65] o también por la incompatibilidad de la misma muestra.

Durante la separación de los sedimentos, el filtro donde se retienen los compuestos sólidos se lavan con solventes parafinicos y/o aromáticos o mezclas de ambos, esto es con el fin de solubilizar los hidrocarburos ligeros impregnados en las partículas sólidas separadas para que únicamente sean cuantificados los sedimentos y no otros hidrocarburos tales como el mismo asfalteno, resinas o maltenos.

Los sedimentos ocasionan problemas de taponamientos en las líneas de procesos, deficiencia de intercambio de calor, pérdida de la eficiencia en las columnas de separación y ensuciamiento de todas las tuberías donde circula la fracción del petróleo que los contienen hasta producir el paro de la unidad de proceso. Además, durante el almacenamiento del producto hidrotratado, con el transcurso del tiempo se empiezan a formar algunas gomas que incrementan la concentración de sedimentos o lodos derivados de la inestabilidad de la muestra.

Lo expuesto anteriormente es un serio problema que requiere de especial atención para encontrar las causas que originan la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento de crudos pesados y de la estabilidad de las muestras hidrotratadas, que impacta en la rentabilidad del proceso debido a un incompleto ciclo de operación de la planta, desactivación del catalizador y reducción de la conversión de residuos para obtener mayor cantidad de productos ligeros.

2.5 Origen de la formación de sedimentos

La formación de los sedimentos no es totalmente entendible y no se tiene un mecanismo claro de su formación, sin embargo, se atribuye a un problema de degradación química de los asfaltenos presentes en la carga.

La transformación de los crudos pesados en productos más valiosos conduce a la necesidad de operar los procesos de hidrotratamiento catalítico a temperaturas más altas, con lo cual también se logran mayores conversiones [4]. Sin embargo, a estas condiciones más severas se tienen problemas de formación de sedimentos [1-2, 6, 66-69], los cuales reducen el tiempo de corrida de dichos procesos como consecuencia del taponamiento de líneas y equipos de proceso [70] y conforme la severidad en las condiciones de reacción es mayor, se incrementa la conversión y también los sedimentos, como se puede apreciar en la Figura 2.4 [18].



Figura 2.4. Efecto de la conversión en la formación de sedimentos.

2.6 Definición de los asfaltenos

La composición química del petróleo crudo y de los residuos pesados depende de su origen. Un residuo consta de una fase dispersa integrada por los asfaltenos y una fase continua, integrada principalmente de resinas de peso molecular menor. En el petróleo crudo los asfaltenos siguen siendo la fase dispersa, sin embargo, la fase continua se puede denominar maltenos que se compone de la suma de los saturados, aromáticos y resinas. En un residuo del petróleo a las resinas también se les llama maltenos. En la Figura 2.5 se muestran los distintos componentes de un petróleo crudo o residuo que distingue las fases mencionadas. Los saturados son no polares, mientras que los aromáticos, resinas y asfaltenos son polares, más aromáticos y de peso molecular mayor [15].



Figura 2.5. Componentes de un petróleo crudo.

Los asfaltenos se presentan en forma de micelas y son estructuras de alto peso molecular y baja relación H/C, que forman complejos con las resinas. Están constituido de moléculas amontonadas y condensadas de anillos aromáticos unidos y de sus orillas por cadenas alifáticas (saturados) o sistemas de anillos nafténicos complejos, y contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno oxígeno, vanadio, níquel y fierro. La estructura molecular no está definida ni tampoco su forma, sin embargo, puede compararse a una hoja o lámina plana como se muestra en las Figura 2.6a. Los aromáticos condensados de los asfaltenos también pueden existir en forma de una hoja plana no homogénea como se ilustra en la Figura 2.6b. En el petróleo crudo, las láminas de moléculas de asfaltenos permanecen dispersas, sin embargo, tienen tendencia a atraerse unas con otras que da como resultado la formación de un aglomerado. La estructura de un aglomerado es similar a las hojas de un libro (un montón compacto de hojas delgadas) como se muestra en la Figura 2.6c [71].



forma de una hoja plana.



Figura 2.6b. Asfalteno en forma de una hoja plana no homogénea.



Figura 2.6c. Aglomerado de los asfaltenos.

■ Carbón, ■ Oxígeno, ■ Oxígeno, ■ Azufre ■ Nitrógeno
Los aceites crudos pueden tener diferentes cantidades de asfaltenos, que influyen en los procedimientos para su refinación. En la Tabla 2.3 se resume la composición de diferentes tipos de cargas del petróleo [8].

	\mathbf{r}							
	Intervalo	Residuos de						
	Asfaltenos	carbón, % peso						
Crudo ligero	< 0.1-12	3-22	67-97	0.2-10.0				
Crudo pesado	11-45	14-39	24-64	10.0-22.0				
Residuo del petróleo	11-29	29-39	?-49	18.0-32.0				

Tabla 2.3. Composición generalizada de diferentes tipos de cargas.

Otros grupos de moléculas que se parecen a los asfaltenos son los carboides y carbenos, estos difieren porque tienen alto contenido de oxígeno. Estos sin embargo, están ausentes en los aceites crudos y fracciones ligeras, en algunos casos se encuentran en pequeñas cantidades en residuos de vacío [8].

La definición de los asfaltenos está basada sobre las propiedades de solubilidad del aceite crudo o residuos del petróleo en varios solventes [72-73]. De esta forma la fracción del petróleo insoluble en n-heptano o n-pentano pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos. Cabe mencionar que la tendencia es definirlos con base únicamente en la solubilidad en n-heptano. Esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como de su procedencia [8, 74].

Speight y Long [15, 75] proponen una definición de los asfaltenos mediante modelos semejantes para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en las Figuras 2.7 y 2.8.



Figura 2.7. Separación de asfaltenos en el petróleo



Figura 2.8. Fraccionamiento del petróleo crudo

Los métodos de recuperación, separación y clasificación de resinas, asfaltenos y componentes se basan en las diferencias de sus solubilidades en varios solventes, en los que se pueden obtener diferentes compuestos pesados:

- Carboides. Insolubles en disulfuro de carbono
- Carbenos. Soluble en disulfuro de carbono pero insoluble en tetracloruro de carbono
- Asfaltenos. Soluble en tolueno, benceno y tetracloruro de carbono, pero insoluble en n-pentano y n-heptano.
- Maltenos. Soluble en hidrocarburos ligeros (los maltenos incluyen a las resinas y aceites).

En la Tabla 2.4 se muestra una clasificación de estas fracciones pesadas en función del parámetro de solubilidad (δ).

En la Figura 2.8 se presenta un diagrama de fase solvente-residuo, en donde se puede ver que el parámetro de solubilidad se incrementa conforme el contenido de hidrógeno disminuye (mayor aromaticidad) debido a que la fuerza de atracción entre los aromáticos polinucleares (PNA) es la fuerza intermolecular más fuerte en los residuos y en los productos obtenidos en la conversión de ellos. Esto es muy importante en el mecanismo de formación de coque y de sedimentos, lo cual se manifiesta con mucha frecuencia en los procesos de conversión de residuos [18].

El contenido de hidrógeno es una medida inversa de la aromaticidad, que es similar a la relación atómica H/C debido a que el contenido de carbón de todas las fracciones del petróleo, convertidas o no, es aproximadamente constante (80-85 %). Esto indica que los asfaltenos son insolubles en n-heptano y solubles en tolueno debido a una combinación de peso molecular alto y aromaticidad alta, el coque no es soluble en ninguno de los

disolventes que se indican en el diagrama (Figura 2.9) En resumen, el diagrama de fases solvente-residuo proporciona una mejor definición de los asfaltenos y de otras fracciones, en comparación a la definición común de separación.

No.	Nombre	Solubilidad	Parámetro de	Observaciones
			solubilidad (δ)	
1	Aceite	Soluble en propano	<6	Hidrocarburos
				saturados y aromáticos.
2	Resina	Insoluble en propano.	6-7	La combinación del
		Soluble en n-pentano y		aceite y resina
		h-heptano		constituyen los
				maltenos.
3	Asfalteno	Insoluble en n-pentano y	7-9	
		h-heptano		
4	Carbeno	Insoluble en benceno	9-10	
		Soluble en CS_2		
5	Carboide	Insoluble en CS_2	10-11	
		Soluble en piridina		
6	Mesofase	Insoluble en piridina	>11	

Tabla 2.4. Clasificación de la fracción pesada del petróleo en función de la solubilidad en solvente y parámetro de solubilidad.



Figura 2.9. Diagrama de fase solvente-residuo

Los métodos estándar para la precipitación de los asfaltenos se resumen en la Tabla 2.5 [8].

Método	Precipitante o disolvente	Volumen de precipitante por
		1 gramo de muestra
ASTM D893	n-pentano	10 mL
ASTM D2006	n-pentano	50 mL
ASTM D2007	n-pentano	10 mL
ASTM D3279	n-heptano	100 mL
ASTM D4055	n-pentano	100 mL
ASTM D4124	n-heptano	100 mL

Tabla 2.5. Métodos estándar para la precipitación de asfaltenos.

No hay un parámetro único operacional en la separación de los asfaltenos, el parámetro relevante es la naturaleza física y química de la muestra y del disolvente, que incluye [15]:

- 1. Polaridad, por la presencia de grupos funcionales derivados de la presencia de heteroátomos en los asfaltenos.
- 2. Aromaticidad. Presencia de sistemas de aromáticos polinucleares en los asfaltenos.
- 3. Peso molecular.
- 4. Estructura tridimensional (micelas) de los constituyentes del asfalteno que existen en relación con los otros constituyentes del petróleo crudo.
- 5. Fuerza precipitante/extracción del disolvente líquido usado para la separación.
- 6. Tiempo requerido para permitir la precipitación/extracción del líquido para que penetre a las micelas, que depende de la habilidad del disolvente para penetrar a las micelas indicando un proceso de difusión controlada.
- 7. Relación disolvente/crudo, el cual indicará el rendimiento y propiedades del asfalteno producto.
- 8. Temperatura. Reduce el tiempo de disolución y favorece la precipitación de los asfaltenos.
- 9. Presión. Mantiene en fase líquida a los hidrocarburos de bajo punto de ebullición.

Independiente de la fuente de origen del crudo, la composición química final del asfalteno dependerá del procedimiento de precipitación, purificación y disolvente utilizado.

2.7 Composición de los asfaltenos

La concentración de las resinas y asfaltenos varía de acuerdo al tipo de crudo y de su origen. En la Tabla 2.6 se muestra el contenido de estos compuestos para petróleos crudos de algunos países [73].

Crudo	A DI	Resina, %	Asfalteno,	Asfaltano/Resina	
Ciudo	ALI	peso	% peso	Astatteno/Kesina	
Canadá, Atabasca	8.3	14.0	15.0	1.07	
Venezuela, Boscan	10.2	29.4	17.2	0.58	
Canadá, Cold Lake	10.2	25.0	13.0	0.52	
México, Pánuco	11.7	26.0	12.5	0.48	
USA, MS, Baxterville	16.0	8.9	17.2	1.93	
Rusia, Kaluga	16.7	20.0	0.5	0.025	
USA, TX, Hould	19.7	12.0	0.5	0.04	
Brasil, Campos, Atabasca	19.7	21.55	2.8	0.13	
USA, CA, Huntington Beach	26.2	19.0	4.0	0.21	
Canadá, Alberta	29.0	8.5	5.3	0.62	
USA, LA, Brookhaven	30.6	4.6	1.65	0.36	
Rusia, Balachany	31.7	6.0	0.5	0.08	
Rusia, Bibi-Eibat	32.1	9.0	0.3	0.03	
Rusia, Dossor	32.6	2.5	0.0	0.00	
Rusia, Surachany	35.0	4.0	0.0	0.00	
USA, TX, Mexia	36.0	5.0	1.3	0.26	
Irak, Kirkuk	36.1	15.5	1.3	0.08	
México, Tecoaminocan	36.7	8.8	1.5	0.17	
México, Istmo	37.8	8.1	1.3	0.16	
USA, OK, Ok. City	38.0	5.0	0.1	0.02	
USA, OK, Tonkawa	40.8	2.5	0.2	0.08	
Francia, Lagrave	43.	7.5	4.0	0.53	
USA, LA, Rodessa	43.8	3.5	0.0	0.00	
USA, PA	44.3	1.5	0.0	0.00	
Algeria, Hassi Messaoud	45	3.3	0.15	0.05	
USA, OK, Davenport	46.3	1.3	0.	0 0.00	

Tabla 2.6. Contenido de Resinas y Asfaltenos de varios aceites crudos.

Las resinas son sustancias semilíquidas (algunas veces casi sólidas) café oscuro a negro, tienen una gravedad específica alrededor de 1.0 y peso molecular de 500 a 2000 (usualmente 600-1000). Por otro lado, los aslfaltenos, tienen una gravedad específica mayor de 1.0 y peso molecular de 1000 a 10000 (promedio de 5000) [8].

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va desde el café oscuro hasta negro, Aunque no tienen un punto de fusión definido, su temperatura de ebullición es arriba de 538°C, y usualmente espuman y expanden cuando se calientan para dejar residuos carbonaceos. Tienen un peso molecular aparente alto, que va desde 1000 hasta 20000 [8, 73]. Esta variación en el peso molecular pone de manifiesto la existencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, puesto que se sabe que dicha asociación da como resultado valores altos en el peso molecular [8, 15, 72].

No existe una estructura química definida de los asfaltenos, sin embargo, se han propuesto varios modelos hipotéticos. La unidad estructural de los asfaltenos es una lámina formada

por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La molécula de asfalteno está formada por varias láminas paralelas que se mantienen juntas por fuerzas fisicoquímicas. La parte aromática está interconectada a través de cadenas alifáticas, de puentes de azufre y de compuestos tales como porfirinas de níquel y de vanadio (Figura 2.10) [15, 39]. Se ha sugerido que las moléculas de los asfaltenos en solución están asociadas en partículas, las cuales en su movimiento pueden formar agregados más grandes llamados micelas como se muestra en la Figura 2.11 [76].

Adicionalmente, debido a la presencia de metales pesados, los asfaltenos son difíciles de biodegradar, haciéndolos los compuestos más indeseables desde el punto de vista de tratamiento de desperdicios del petróleo. Por estas razones los asfaltenos son posiblemente los materiales más estudiados y menos entendidos en la industria del petróleo. Todo lo relacionado a los asfaltenos parece inconcluso y complejo. Debido a la tendencia de producir y refinar crudos pesados el estudio de los asfaltenos se ha incrementado durante los últimos años [76]. En la literatura existe mucha información reportada sobre las propiedades de los asfaltenos, así como las diversas técnicas de caracterización [15,17, 8, 72, 77-78].



Figura 2.10. Láminas de una molécula de asfalteno.



Figura 2.11. Micela de un asfalteno.

2.8 Formación de sedimentos

Uno de los problemas comunes en la operación de una unidad de hidrotratamiento catalítico de crudos pesados y residuos es la formación de sedimentos [5]. No se tiene un mecanismo claro de dicha formación, sin embargo, se atribuye a un problema de degradación química de los asfaltenos. Esta formación de sedimentos ocurre debido a la disminución de la solubilidad de los asfaltenos en los maltenos [18, 79]. Además, la solubilidad de hidrógeno en el sólido es más baja que en la fase ligera, lo que origina una pobre transferencia de hidrógeno y un incremento en las velocidades de las reacciones de aromatización y condensación [79-80].

La formación de sedimentos también puede producirse debido a la hidrodesintegración o hidrogenación de resinas o maltenos y fracciones asfalténicas ligeras, así como por la desalquilación de asfaltenos pesados o descomposición de los radicales de alquilos laterales de los asfaltenos e incremento de la aromaticidad; al reducirse la solubilidad mutua de estos últimos se provoca la formación de sedimentos [81], ya que las resinas son las que mantienen estable y disueltos a los asfaltenos en la carga o producto hidrotratado [7]. Esto significa que la precipitación de sedimentos se debe a un problema de solubilidad, aunque en la literatura se tiene un conflicto en el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los asfaltenos, ya que se reporta que los asfaltenos se disuelven en un intervalo de temperatura de 100-140°C, pero éstos pueden precipitar nuevamente cuando la temperatura se incrementa arriba de 200°C [82].

El peso molecular del malteno es menor que el del asfalteno y el malteno es más reactivo que el asfalteno, resultando que el malteno se descomponga fácilmente en el hidrotratamiento catalítico [83]. El azufre, el nitrógeno y los metales se concentran en estos componentes, especialmente se ha encontrado que en el asfalteno se concentra la mitad de los metales y azufre del aceite crudo. Durante el proceso de hidrotratamiento los metales y el azufre se remueven del malteno y del asfalteno y se rompen las cadenas alifáticas resultando una olefina y anillos aromáticos condensados [83] los cuales provocan inestabilidad o incompatibilidad en el producto final.

La formación de un líquido aromático pesado es la primera etapa que origina la formación de sólidos o coque en los reactores durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo, por lo que los rendimientos que se obtienen disminuyen por la presencia de dichos sedimentos.

Empíricamente, se sabe que los sedimentos se producen cuando la conversión de residuos excede del 50% [13-14], sin importar el tipo de catalizador y la carga que se utilicen. Sin embargo, su estructura, propiedades y mecanismo de formación no están totalmente comprendidos [84]. El entendimiento de la relación entre estos factores puede conducir a obtener mejores catalizadores o esquemas de procesamiento, los cuales ayuden a superar estas dificultades en los procesos de hidrodesintegración.

Un problema adicional que se presenta después del hidrotratamiento es la inestabilidad del producto. La inestabilidad ocurre debido a la baja resistencia del producto a influencias ambientales durante su almacenamiento o bien por la susceptibilidad a procesos oxidativos y/o degradativos. Otro fenómeno asociado con la inestabilidad es la incompatibilidad, la cual se debe a la degradación de los productos por una interacción de algunos grupos químicos presentes en los componentes de la muestra [17].

Se puede decir que el término incompatibilidad se refiere a la formación de un precipitado (lodo) o a la separación de fases que se presenta cuando se mezclan dos líquidos. El término inestabilidad se usa con más frecuencia haciendo referencia a la formación de color, sedimento o gomas en el líquido, después que transcurre cierto periodo de tiempo.

En el caso del petróleo y sus productos, la inestabilidad y la incompatibilidad se manifiestan en la formación de lodos, y en la mayoría de los casos la porción más pequeña de los sedimentos se asentará con cierta facilidad, mientras que la porción más grande permanecerá en el crudo en forma de emulsión [17]. Con respecto al petróleo y a los residuos, la estabilidad se define como su habilidad para evitar la formación de lodos durante el almacenamiento y manejo del mismo. En un aceite residual estable no hay apilamiento o interacción entre las micelas formadas a partir de los asfaltenos. La propiedad que está directamente relacionada con este impedimento para formar micelas es la aromaticidad [84].

Los sedimentos usualmente se depositan en el reactor, en las líneas de procesos, columnas de separación e intercambiadores de calor y generalmente ocasionan el paro de la unidad. El ensuciamiento de la unidad de proceso debido a los sedimentos también puede causar una inversión enorme por mantenimiento e incrementos en el costo de operación de la planta.

La formación de sedimentos también se origina por las condiciones de reacción utilizadas dentro del proceso de hidrotratamiento y ocurre cuando se emplea alta severidad de las

diferentes variables, en donde la temperatura de reacción es la que tiene un efecto importante sobre dicha formación, que puede cambiar significativamente la estructura química de los asfalteno [2].

La termólisis es otra fuente de formación de sedimentos seguida de una secuencia de reacciones de polimerización y condensación [85]. La descomposición química apreciable de los componentes de la carga se genera a temperatura de reacción alta en el proceso de hidrotratamiento catalítico, con la consecuente formación de sedimentos como se muestra en la Figura 2.12. Estas reacciones aumentan la aromaticidad y disminuyen la solubilidad.



Figura 2.12. Formación de sedimentos

Los asfaltenos son muy difíciles de desulfurar y desnitrogenar durante el hidrotratamiento, debido a que las micelas de asfaltenos formados por aglomerados de moléculas de asfaltenos, son sustancias coloidales estabilizadas por la presencia de otros constituyentes del petróleo (resinas, maltenos). Sin embargo, a las condiciones de hidrodesintegración, las micelas se rompen y se generan cambios importantes en la fracción residual del petróleo, por ejemplo: a) decrece la proporción de asfaltenos; b) se genera una hidrodesulfurización parcial; c) la aromaticidad de la fracción residual asfalténica llega a ser más alta; d) la concentración de los metales en los asfaltenos es más baja; e) la relación níquel-vanadio en esta fracción se incrementa, f) los carbenos y carboines son precursores irreversibles de depósitos de coque y sedimentos en los equipos de procesos y sobre el catalizador utilizado, provocando el ensuciamiento y desactivación, respectivamente [85].

2.9 Estado del arte sobre formación de sedimentos

No existe mucha información reportada en la literatura sobre formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados y residuos. Algunos trabajos disponibles se mencionan a continuación:

Storm y cols. [86] comentaron que la formación de sedimentos parece estar relacionada a la presencia de los asfaltenos en el crudo pesado o residuo y éstos se generan porque los asfaltenos precipitan durante el procesamiento de la carga sometida a alta temperatura para

su conversión, el sedimento formado es una sustancia parecida a un coque suave o carbón. El mecanismo exacto es complicado, sin embargo, se sugirieron que (1) los asfaltenos llegan a ser menos soluble en las fracciones no asfalténicas debido a la transformación química de dicho asfaltenos, y (2) que las fracciones no alfalténicas llegan a perder propiedades para solubilidad a los alfaltenos debido a las transformaciones que ocurren en éstos, ó (3) que más asfaltenos se producen durante la conversión de compuestos no asfalténicos, y éstos eventualmente se precipitan por limitaciones de solubilidad.

Se estudiaron varios residuos de vacío (TFE > 538°C) en un reactor CSTR Robinson Mahoney de 300 mL a una presión de 163 kg/cm² (2250 psig) y temperatura de 429°C (805°F) utilizando un catalizador Mo/Al₂O₃. Las propiedades de las cargas y de productos se muestran en la Tabla 2.7. Comparando el análisis elemental con la formación de sedimentos, se observa que no existe una correlación con la cantidad de sedimentos y las concentraciones de azufre, nitrógeno o metales. También la cantidad de sedimentos no correlaciona con la concentración de residuo microcarbón (RMC).

Los productos del residuo Merey y Oriente tienen las más altas concentraciones de asfaltenos y la más alta cantidad de sedimentos, mientras que Duri con menor contenido de asfaltenos, su producto no tiene sedimentos.

La conversión en todas las cargas es mayor del 50%, en el Ratawi se tiene la conversión más alta y formación baja de sedimentos, mientras que con el Oriente se tiene la formación más alta de sedimentos (0.167%) para una conversión de 66%. Estos resultados difieren de lo que se ha reportado en otros trabajos donde se afirma que la formación de sedimentos es alta cuando la conversión es arriba del 50%, aunque hay que considerar que las pruebas se realizaron en un reactor ESTR.

Propiedades de las cargas							
Procedencia	Duri	Ratawi	ANS	Merey	Oriente		
	(Indonesia)	(Medio	(Medio (Alaska)		(Ecuador)		
		Oriente)					
H/C	1.62	1.44	1.44	1.40	1.41		
N, %	1.27	0.46	0.64	0.68	0.59		
S, %	0.40	6.34	2.09	3.28	1.91		
Ni, ppm	46	56	38	121	121		
V, ppm	14	110	76	487	268		
Fe, ppm	34	8	7	19	16		
RMC ¹	9.65	23.0	16.9	22.9	21.4		
Propiedades de productos							
Asfaltenos ² , %	3.5	21.8	6.7	31.0	29.0		
Conversión, %	52	77	67	71	66		
Sedimentos ³ , %	0	0.0386	0.0811	0.147	0.167		

Tabla 2.7. Propiedades de residuos del petróleo y productos hidrotratados.

¹Residuo microcarbón.

²Insolubles en n-heptano.

³Sedimentos por filtración.

Los asfaltenos recuperados de los productos hidrotratados se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN). En la Tabla 2.8 se reportan los resultados correspondientes.

Procedencia	Duri	Ratawi	AND	Merey	Oriente
Н, %	10	10.5	9.6	9.6	9.9
С, %	86	82.6	85.2	81.2	82.5
C(AR)	29.5	41.3	42.7	42.6	40.8
$C(AR;b_3)$	2.6	0.4	2.0	0.4	0.7
C(AR;H)	11.2	16.2	14.6	15.9	15.0
C(AR;R)	7.4	11.7	14.7	14.2	13.5
C(AR;b)	8.3	13.0	11.4	12.2	11.7
H(AR)	6.3	10.6	10.8	11.2	10.4
$H(\alpha)$	10.1	12.5	16.6	19.7	17.1
Η(β)	67.3	53.3	55.5	52.8	55.1
$H(\gamma)$	16.2	23.6	17.1	16.2	17.4

Tabla 2.8. Parámetros NMR de insolubles en pentano/solubles en heptano.

Se distinguieron cinco regiones de carbón que son identificados en el espectro ¹³C-NMR: carbones alifático C(AL) de 10-60 ppm, carbones aromáticos C(AR) de 110-160 ppm, carbones aromáticos compartidos con tres anillos más carbón aromático con hidrógeno ligado C(AR;b₃H) de 110-130 ppm, carbones aromáticos compartidos con dos anillos, carbones nafténicos y carbones aromáticos con un grupo metilo unido C(AR;b₂,n,CH₃) de 130-138 ppm y finalmente carbones aromáticos con un grupo alquil unido C(AR;R) de 138-160 ppm. Similarmente se identifican cuatro regiones en el espectro de protón: hidrógeno aromático H(AR;R) de 6-9 ppm, hidrógeno alfa en un anillo H(α) de 2-4 ppm, hidrógeno beta en un anillo H(β) de 1-2 ppm; y hidrógeno removido de un anillo H(γ).

Se puede pensar que la cantidad de sedimentos formados está relacionada con las propiedades de asfaltenos tales como el tamaño de aromáticos polinucleares condensados (APN), también la polimerización por radicales libres genera moléculas menos solubles y también podría relacionarse como sedimentos. El parámetro relevante es el factor de aromaticidad dado por la relación $C(AR;b_3)/C(AR)$, el cual indica una estructura arbitraria de los APN condensados.

Los autores sugirieron que se forman más sedimentos cuando existe más APN y menos sedimentos cuando existan más moléculas solubilizables de los APN y concluyen que es difícil deducir una química detallada debido a la complejidad de analizar los productos líquidos y los sedimentos.

Matsushita y cols. [7] realizaron estudios de hidrotratamiento (HDM y HDS) de un residuo de vacío de Kuwait, utilizando catalizadores Mo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, y empleando una planta piloto de lecho fijo a una presión de 120 bar, LHSV de 1.0 h⁻¹, relación H₂/HC de 570 mL/mL y temperaturas de 360-420°C. La carga y los productos colectados se fraccionaron en asfaltenos y maltenos a través del siguiente procedimiento: a temperatura ambiente se mezclaron 5 gramos de muestra con n-heptano en una proporción 1:30 vol./vol., posteriormente la mezcla se filtró usando un papel filtro Whatman No. 40. El residuo separado se lavó con n-heptano usando un extractor soxhlet y después con tolueno. La fracción de asfaltenos se obtuvo después de evaporar el tolueno, mientras que los maltenos

se separaron al evaporar el n-heptano. Los asfalteno y maltenos se caracterizaron mediante análisis elemental. En la Tabla 2.9 se muestran las propiedades de la carga, producto HDM y producto HDS.

Muestra	Temperatura,	Rendimiento,	S,	H,	Ċ,	H/C,	
	°C	%	% peso	% peso	% peso	mol/mol	
]	Propiedades del	residuo car	·ga			
Carga		100	4.63	11.37	83.42	1.636	
Asfaltenos		3.6	8.80	7.06	77.22	1.090	
Maltenos		96.4	4.19	11.41	83.76	1.635	
	Propieda	ades del produc	to hidrodes	metalizado			
360 3.92 11.76 84.5 1.670							
Draduata UDM	380		3.22	11.88	84.85	1.680	
FIGURE O HDW	400		2.36	12.12	85.84	1.694	
	420		1.60	12.09	85.13	1.704	
	360	3.0	8.79	7.16	79.24	1.084	
Asfaltanas	380	2.0	7.77	7.05	79.77	1.061	
Astatienos	400	1.0	6.0	6.57	80.87	0.975	
	420	2.0	4.61	6.17	81.27	0.911	
	360	97.0	2.89	11.71	81.51	1.724	
Maltanag	380	98.0	2.24	11.59	83.21	1.671	
Matterios	400	99.0	2.12	11.38	83.15	1.643	
	420	98.0	1.58	12.20	84.64	1.730	
	Propiec	lades del produ	cto hidrode	sulfurado			
	360		1.57	12.37	86.57	1.715	
Producto HDS	380		1.03	12.36	85.02	1.745	
	420		0.33	12.78	87.04	1.762	
	360	3.0	6.65	8.38	81.99	1.226	
Asfaltenos	380	3.0	7.19	7.72	82.30	1.126	
	420	2.0	4.26	7.97	84.98	1.125	
	360	97.0	1.36	12.45	86.08	1.736	
Maltenos	380	97.0	0.89	12.56	86.81	1.736	
	420	98.0	0.31	12.78	87.03	1.762	

Tabla 2.9. Propiedades de la carga, producto HDM y producto HDS, asfaltenos y maltenos.

Los resultados revelan que además de la remoción de los heteroátomos y la conversión de asfaltenos, las propiedades de los maltenos y asfaltenos que quedaron en el producto hidrotratado son significativamente afectados por la temperatura de reacción. Se observa que la relación H/C de los asfaltenos decrece y llegan a ser más aromáticos cuando la temperatura se incrementa, al mismo tiempo, la relación H/C del producto hidrotratado aumenta indicando que la carga se hidrogena en mayor proporción a temperatura de reacción alta.

Las características del coque depositado sobre los catalizadores HDM y HDS se presentan en la Tabla 2.10. Los resultados muestran claramente que la severidad en la operación tiene un efecto remarcable en la calidad y cantidad del coque depositado.

Catalizador	Temperatura,	S,	H,	C,	H/C,
gastado	°C	% peso	% peso	% peso	mol/mol
Catalizador HDM	360	2.21	1.76	19.09	1.107
	380	2.57	2.03	21.93	1.108
	400	2.78	1.55	24.02	0.774
	420	3.69	1.93	28.11	0.824
Catalizador HDS	360	5.69	2.00	14.93	1.609
	380	6.91	1.95	18.04	1.294
	420	7.36	1.74	22.35	0.936

Tabla 2.10. Propiedades del coque depositado en los catalizadores HDM y HDS.

Para explicar la influencia de la calidad de los asfaltenos en la calidad del coque, es útil discutir las propiedades de los asfaltenos y los factores de influencia en la formación de coque por la incompatibilidad del asfalteno en el residuo durante el hidrotratatamiento. Un petróleo crudo o residual se considera un sistema coloidal consistente de asfaltenos, resinas y aceite (saturados) como se muestra en la Figura 2.13. En este modelo, los asfaltenos, resinas (incluyendo los aromáticos) y saturados se consideran generalmente como soluto, disolvente y el no disolvente, respectivamente. Esto significa que los asfaltenos permanecen dispersos en un medio menos polar debido a la presencia de resinas. El modelo también indica que la micela de un asfalteno está constituida de un centro molecular insoluble que asociado con las resinas, proporciona una estabilización estérica contra la floculación y precipitación.

Los asfaltenos existen en el crudo pesado y residuo debido a la interacción asfalteno-resina (aromáticos) y los saturados que dan a la molécula un sistema delicadamente balanceado. La desestabilización del asfalteno permite la separación de fases. La oxidación, la conversión catalítica, la degradación térmica, etc., son factores que perturban el equilibrio de la fase, originando la inestabilidad e incompatibilidad. La incompatibilidad de un asfalteno es más significativa a severidad de operación alta, bajo tales condiciones, los grupos nafténicos y las cadenas alquílicas laterales en las moléculas de asfaltenos se desintegrarán. El centro aromático polinuclear que permanece en el residuo es menos soluble en el medio y tiende a precipitarse para formar los sedimentos o depositarse sobre el catalizador como coque.



Figura 2.13. Modelo estructural de una micela de un petróleo crudo.

Bartholdy y cols. [2, 6] estudiaron los cambios de estabilidad durante el hidrotratamiento, para los cuales utilizaron un residuo atmosférico de un crudo Árabe (Azufre = 4.31% peso, nitrógeno = 2800 ppm, asfaltenos = 5.9% peso, metales = 114 ppm) y un reactor a escala banco en lecho fijo y tres tipos de catalizadores NiMo en una proporción 5/30/65%, donde el primero tiene menor cantidad de metales activos y mayor el tercero, con orientaciones hacia las reacciones de HDM y HDS. Las condiciones de reacción fueron: presión de 130 bar, LHSV de 0.22-0.85 h⁻¹, relación H₂/HC de 1100 L/L y temperatura de 360-390°C. La composición elemental de los asfaltenos se muestra en la Tabla 2.11.

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

Tabla 2.11. Composición química de los asfaltenos.

A pesar de las diferentes temperaturas usadas en las pruebas, los contenidos de azufre, nitrógeno y oxígeno no cambian significativamente, excepto para las muestras convertidas a una temperatura \geq 394.8°C. En todas las muestras el nivel de azufre se redujo significativamente. A temperatura baja, la composición de los asfaltenos hidrotratados permanecen "casi" sin cambios comparados con los de la carga. Sin embargo, a temperatura alta la composición cambia y el contenido de azufre en los asfaltenos se reduce. Esto significa que existe un cambio estructural significante de los asfaltenos.

Para conocer la estabilidad de los asfaltenos, las muestras hidrotratadas se analizaron mediante titulación con solución de tolueno con un no disolvente o precipitante (heptano). La titulación se continúa hasta que aparece una fase sólida. Se encontró que en la región de temperatura alrededor de 380°C hay un cambio brusco de estabilidad. Este es causado probablemente por el cambio químico de la reacción, donde la hidrodesintegración llega a ser predominante, permitiendo la desalquilación y la aparición de más estructuras condensadas de asfaltenos (la relación H/C decrece) y fracciones de maltenos alifáticos. Como las fracciones de maltenos llegan a ser más alifáticas, los asfaltenos llegan a ser más y más insolubles, permitiendo la formación de material sólido o sedimentos.

También estudiaron el cambio de los pesos moleculares del asfalteno utilizando el método VPO y para el cual utilizaron un residuo de un crudo Árabe, que se hidrotrató a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.12. Entre las temperaturas de reación de 390-405°C se tienen cambios significativos en el peso molecular, que podrían atribuirse a las reacciones de desalquilación e deshidrogenación.

rabia 2.12. i ropiedades de astatenos de residuo indrottado.						
Temperatura,°C	Asfalteno, %	H/C,	Peso molecular			
	peso	% peso	(VPO),			
Carga	1.10	5.91	2405			
360	1.14	2.87	2345			
370	1.11	1.77	2195			
380	1.10	2.04	2370			
390	0.98	1.35	2260			
405	0.93	0.86	1660			

Tabla 2.12. Propiedades de asfaltenos de residuo hidrotrado.

Con los resultados de estos estudios los autores concluyen que a temperatura baja (<370°C) la reacción principal predominante es la hidrogenación que permite obtener productos estables, y la conversión de una parte de los asfaltenos a maltenos o resinas [11]. A temperatura arriba de 380°C la reacción predominante es la desintegración, en donde se forman moléculas de menor peso molecular con baja solubilidad. La temperatura de transición entre las dos reacciones predominantes es dependiente de las propiedades de la carga y también de las variables del proceso (aparte de la temperatura), sin embargo, la temperatura de transición se encontró en el intervalo de 370-390°C. Ancheyta y cols. [87] mostraron que la desintegración de los asfaltenos es dominante a una temperatura arriba de 420°C.

Por otra parte, Speight reporta que la velocidad relativa de descomposición de una carga del petróleo por efecto de la temperatura (termoquímica) empieza a 350°C como se muestra en la Figura 2.14 [76].



Figura 2.14. Descomposición relativa de un petróleo por efecto de la temperatura de reacción.

Usua y cols. [88] afirman que los asfaltenos crean muchos problemas durante la producción del aceite crudo y en su refinación. En el primer caso dichos asfaltenos incrementan su viscosidad y reducen el flujo o los bloquean durante su transporte, mientras que en el segundo caso se generan precipitaciones indeseables con tendencia a formar coque y desactivación del catalizador. Los asfaltenos afectan la velocidad de la reacción de hidrogenación y son los principales contribuyentes a la formación de depósitos en los equipos de una refinería y ensucian las instalaciones. La formación de sedimentos es la principal limitación en la conversión, y como resultado se tiene una reducción de los rendimientos. Gawel y cols. [11] realizaron una revisión de la literatura y resaltan que durante el hidrotratamiento de cargas pesadas del petróleo la estabilidad del producto decrece significativamente provocando la formación de sedimentos. Los asfaltenos son los causantes predominantes de formación de depósitos sólidos, atribuido a la aglomeración y precipitación de los asfaltenos. Los factores más importantes responsables de la generación de sólidos son la aromaticidad y condensación de los poliaromáticos de los asfaltenos y el poder disolvente de los maltenos. La cantidad de sedimentos producidos se correlaciona con la aromaticidad y el grado de condensación del sistema aromático polinuclear, así como de la relación H/C del asfalteno. La precipitación del asfalteno no está directamente relacionada con la cantidad, pero sí con sus propiedades que afectan principalmente la solubilidad.

La característica principal de los depósitos asfalténicos es que contienen aromáticos altamente condensados. Seki y Kumata [67] reportaron que los sedimentos formados a

temperaturas altas de hidrotratamiento contienen asfaltenos con anillos aromáticos condensados del tipo "pery", mientras que los asfaltenos que permanecen en el producto hidrotratado contienen aromáticos tipo "cata" (Figura 2.15).



Figura 2.15. Esqueletos aromáticos del tipo pery y cata.

Por otro lado, se ha reportado que los sólidos recuperados de procesos de hidrotratamiento instalados en una refinería, contienen cantidades apreciables de metales que provienen del catalizador y de la corrosión de los equipos, más los metales originales de la carga [11]. La concentración de metales en los asfaltenos se incrementa con la temperatura de hidrodesintegración [87].

Marafi y cols. [89] estudiaron el efecto de diluentes en el control de la formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de un residuo de vacío de Kuwait (Tabla 2.13) Se utilizaron tres corrientes ricas en compuestos aromáticos, tales como aceite cíclico pesado (ACP), aceite cíclico ligero (ACL) obtenidos del proceso de FCC, así como un gasóleo de recirculación del proceso H-Oil (GRH).

Propiedades	Valor
Densidad a 65°C, g/mL	1.0635
Viscosidad cinemática 100°C, cSt	823
Azufre, % peso	5.2
Nitrógeno, % peso	0.44
Vanadio, ppm	113
Níquel, ppm	30
Asfaltenos, % peso	7.5
Carbón Conradson, % peso	18.5
Residuo 524°C+, % peso	91

Tabla 2.13. Propiedades de la carga.

Los experimentos de hidrodesintegración se realizaron en reactor de lecho fijo a alta presión. Se usaron 75 mL de un catalizador comercial (NiMo/Al₂O₃) área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g y}$ volumen de poro de 0.79 mL/g). Las condiciones de operación fueron de 135 bar de presión, 1.0 h⁻¹ de LHSV y 425-455°C de temperatura.

A estas condiciones se investigó la influencia de agregar el 10% de diluentes ricos en

aromáticos a la carga original sobre la formación de sedimentos y conversión. En la Tabla 2.14 se muestran los resultados obtenidos.

u 110 C.							
Diluente	HDS,	HDV,	HDNi,	HDSAsf,	HDCCR,	Conversión	Sedimentos,
	%	%	%	%	%	524°C+, %	% peso
GRH (10%)	80.3	84	65	57	55.2	62.7	0.67
ACP (10%)	80.0	88	67	60	54.4	63.0	0.31
ACL (10%)	79.2	85.7	65.6	58.6	55.0	61.8	0.42

Tabla 2.14. Efecto de diluentes ricos en aromáticos sobre la formación de sedimentos y conversión a 440°C.

Los resultados indican que no se observa un mejoramiento apreciable en la hidrodesulfuración, eliminación de CCR y conversión de residuos a destilados, sin embargo, la formación de sedimentos se reduce significativamente al usarse como diluentes el ACP y ACL. En la Figura 2.16 se muestra la cantidad de sedimentos en el producto líquido a varios niveles de conversión. Para cambiar la conversión, la temperatura de reacción se varió entre 425-455°C.

A conversiones entre 60-70%, la cantidad de sedimentos en el producto líquido se reduce de 0.67 a 0.31% peso cuando se usa el GRH en lugar del ACP. También se observa un efecto significante en la reducción se sedimentos a conversión >80% con los diluentes. La incorporación de ACL es ligeramente menos efectiva en la disminución de sedimentos comparado con el ACP.



Figura 2.16. Efecto de diluentes en la formación de sedimentos y conversión.

Debido a que la micela de asfalteno es una estructura finamente balanceada, la pérdida de solubilidad de las resinas hidrogenadas durante el hidrotratamiento catalítico se puede sustituir por las corrientes ricas en aromáticos que ayudan a dispersar la escasa solubilidad de los asfaltenos y mejoran la incompatibilidad entre los asfaltenos y la fracción de aceite, controlando la precipitación de dichos asfaltenos.

Mochida y cols. [81] realizaron estudios de hidrodesintegración catalítica de residuo de vacío en dos etapas de reacción (presión de 15 MPa, 390-420°C en la primera etapa, y 390-440°C en la segunda etapa) y encontraron que la adición de 10% peso de un solvente aromático (1-metil naftaleno) previo a la segunda etapa (a 440°C), en el producto se obtuvo poca cantidad de sedimentos. A temperatura baja (390°C) no se encontraron sedimentos. En este mismo estudio observaron la inestabilidad del producto hidrodesintegrado y encontraron que en 150 días de almacenamiento se presentaron lodos, que se atribuyeron a los compuestos insaturados formados durante la hidrodesintegración, los cuales son inestables y se oxidan con el aire del ambiente.

Mochida y cols. [84] en otro estudio realizaron la hidrodesintegración en dos etapas de reacción de un residuo de vacío a tres diferentes temperaturas de reacción: 395, 405 y 418°C, donde reportan que no hay formación, inicia la formación y hay mayor formación de sedimentos, respectivamente. El producto se centrifugó y el lodo recuperado se trató con n-hexano, benceno y tetrahidrofurano para precipitar y extraer los diferentes componentes usando el proceso soxhlet. La carga no presentó insolubles en benceno, sin embargo, en el lodo se tuvo una cantidad significante de insoluble en hexano, y cerca de la mitad de éste fue insoluble en benceno. Este resultado implica que parte de los asfaltenos en el residuo de vacío disminuyen su solubilidad durante la hidrodesintegración.

Mochida y cols. [90] también estudiaron la hidrodesintegración del residuo de vacío a alta conversión en dos etapas de reacción usando dos tipos de catalizadores comerciales NiMo/Al₂O₃ (KF-842 y KFR-10). Los productos recuperados de la hidrodesintegración de la primera y segunda etapa se separaron con n-heptano en dos fracciones: maltenos y asfaltenos. Los maltenos se fraccionaron en una columna cromatográfica en saturados, aromáticos y resinas. Estas fracciones se analizaron mediante la técnica de ¹H NMR. En la Tabla 2.15 se resumen los rendimientos de los productos hidrotratados, así como la composición. Se observó que el hidrotratamiento disminuye la cantidad de asfaltenos, aromáticos y resinas, y que dicha disminución depende del tipo de catalizador y condiciones de reacción.

Muestra	Asfaltenos,	Saturados,	Aromáticos,	Resinas,	Rendimiento	Sedimentos
	% peso	% peso	% peso	% peso	a 565°C,	
					% peso	
Carga	11	48	34	6		
KF-842	6	80	13	1	82	Muchos
[390-3/420-1]						
KFR-10	8	71	18	2	83	Muchos
[420-4]						
KFR-10	6	60	30	3	49	Trazas
[390-3]						
KFR-10	7	68	21	4	79	Alta
[390-3/420-1]						
KFR-10	5	74	18	2	82	Trazas
[390-3/420-3]						

Tabla 2.15. Composición antes y después de la hidrodesintegración.

En la Tabla 2.16 se muestra el análisis ¹H NMR de los asfaltenos, resinas y aromáticos,

antes y después del hidrotratamiento. El factor de aromaticidad (fa) del asfalteno se incrementa con el hidrotratamiento de la carga, pero también depende del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción. El fa más alto se obtuvo para el asfalteno recuperado en la reacción en una etapa a 420°C.

Parámetros	Ha	Ηα	Нβ	Ηγ	fa
Muestra			Asfaltenos		
Carga	9	15	54	22	0.56
KF-842	18	13	48	21	0.65
[390-3/420-1]					
KFR-10	31	19	36	14	0.72
[420-4]	1.5	•	16	10	0.00
KFR-10	15	20	46	19	0.60
[390-3] KFR-10	17	10	18	17	0.60
[390-3/420-1]	17	10	40	17	0.00
KFR-10	23	17	46	14	0.65
[390-3/420-3]					
			Resinas		
Carga	9	11	53	27	0.44
KF-842	9	15	54	21	0.41
[390-3/420-1]					
KFR-10	11	13	54	22	0.43
[420-4]					
KFR-10	10	15	51	24	0.47
[390-3] [VED 10	0	1.4	50	22	0.42
[390-3/420-1]	9	14	56	22	0.42
KFR-10	9	15	57	19	0.42
[390-3/420-3]	,	15	57	17	0.42
			Aromáticos		
Carga	14	17	47	22	0.50
KF-842	18	24	42	16	0.54
[390-3/420-1]		_			
KFR-10	26	27	31	16	0.62
[420-4]					
KFR-10	15	22	46	17	0.51
[390-3]	10	•	10	•	0.50
KFR-10	19	20	42	20	0.56
[390-3/420-1] KEP 10	10	24	12	1 /	0.56
[390-3/420-3]	19	24	42	14	0.30

Tabla 2.16. Análisis ¹H NMR de asfaltenos, resinas y aromáticos antes y después de la hidrodesintegración.

La conclusión de este trabajo es que hay dos cambios en la fracción residual durante la hidrodesintegración que pueden causar la formación de sedimentos: 1) se reduce la solubilidad del asfalteno y 2) se reduce el poder disolvente del malteno, principalmente las resinas. Los asfaltenos en la carga están completamente solubles en el malteno, sin embargo, la desintegración del malteno produce sedimentos.

Stanislaus y cols. [14] en un estudio reciente investigaron el mecanismo de formación de sedimentos en el proceso de hidrodesintegración, para lo cual recolectaron muestras del fondo de una columna agotadora de unidad H-Oil de un refinería de Kuwait, mientras que a nivel planta piloto se hidrodesintegró la misma carga de la refinería (residuo de vacío) para producir un sedimento fresco. La carga contiene 5.2% de azufre, 0.44 %peso de oxígeno, 113 ppm de V, 30 ppm de Ni, 7.5% peso de asfalteno y 18.5% peso de carbón conradson. Las condiciones de operación fueron: presión de 135 bar, LHSV de 1 h⁻¹, relación H₂/HC 1000 mL/mL y temperatura de 440°C.

El análisis elemental de los sedimentos se muestra en la Tabla 2.17. Estos resultados indican una diferencia apreciable entre el sedimento industrial y el de planta piloto, ya que este último tiene más hidrógeno y relación H/C alta. También tiene baja concentración de metales (V, Ni, Mo, Al y Fe) comparado con el sedimento industrial. La presencia de Mo, Ni, V y Al en el sedimento industrial indica que los sedimentos contienen partículas finas del catalizador. La cantidad alta de fierro (3.6% peso) viene de la corrosión de los recipientes y tuberías de la unidad industrial, ya que la carga no contiene este metal.

Muestra	Análi	isis elem	ental, %	peso	H/C		Met	ales, % j	peso	
	С	Н	Ν	S		V	Ni	Mo	Fe	Al
Industrial	82.89	4.05	1.08	5.73	0.59	0.52	0.24	0.3	3.6	1.6
Planta piloto	83.05	7.07	0.87	6.65	1.02	0.03	0.02		0.12	0.03
Carga	83.90	7.80	1.10	7.20	1.12	0.04	0.01			

Tabla 2.17. Análisis elemental y metales en los sedimentos y asfalteno de la carga

Los sedimentos se fraccionaron a través diferentes extracciones múltiples:

- Soluble en n-heptano (SH)
- Insoluble en h-heptano-soluble en tolueno (ISH-ST)
- Insoluble en tolueno-soluble en tetrahidrofurado (IST-STHF)
- Insoluble en THF (ISTHF)

La composición de las diferentes fracciones precipitadas del sedimento de planta piloto se muestra en la Tabla 2.18. La fracción soluble en heptano es la que contiene la mayor relación H/C, mientras que la insoluble en THF tiene la menor relación H/C. Las dos fracciones con baja relación H/C representan los precursores de coque e indican también que contienen alta cantidad de aromáticos.

Fracción	Análi	sis elem	ental, %	b peso	H/C	Metales, % peso					
	С	Н	N	S		V	Ni	Mo	Fe	Al	PM
SH	84.2	9.9	0.4	5.4	1.42	0.01			0.02	0.01	600
ISH-ST	86.8	7.3	0.9	5.0	1.01	0.03	0.01		0.02	0.01	1050
IST-STHF	88.5	5.8	1.1	4.6	0.78						
ISTHF	88.7	4.1	1.1	5.5	0.55	0.03	0.08		0.48	0.02	

Tabla 2.18. Análisis elemental y metales en las fracciones de sedimentos.

PM: Peso molecular.

El porcentaje de los rendimientos recuperados de cada fracción de los sedimentos industrial y planta piloto se muestra en la Tabla 2.19. La presencia de gran cantidad de ISH-ST en el

sedimento de planta piloto con referencia al industrial, supone que los asfaltenos juegan un papel importante en la formación de sedimentos. La concentración alta de ISTHF de residuos insolubles en el sedimento industrial indica que contiene coque principalmente.

Tuota 2.19. Itenamientos de las nacelentes de los seamentos amerentos anoremes.					
Fracción	Sedimento industrial, % peso	Sedimento planta piloto, % peso			
SH	16	38			
ISH-ST	<1	31			
IST-STHF	1	3			
ISTHF	82	28			
Total recuperado	99	100			

Tabla 2.19. Rendimientos de las fracciones de los sedimentos utilizando diferentes disolventes.

La concentración baja de asfaltenos en el sedimento industrial (>80% de ISTHF) comparado con la de planta piloto sugiere que el coque se formó a partir de transformaciones sucesivas de los asfaltenos mediante reacciones de deshidrogenación, desintegración, condensación y carbonización durante largo tiempo de permanencia en el equipo después de depositarse.

Estas fracciones también se caracterizaron por IR y NMR y los resultados mostraron la presencia de una gran variedad de estructuras aromáticas con diferentes grados de condensación y sustitución alquílica y que la formación de sedimentos en los procesos de conversión de residuos es causada por la insolubilidad e incompatibilidad de los asfaltenos en el productos hidrotratados. Robert y cols. reportaron esta misma conclusion [91].

2.10 Problemas en la transformación de crudos pesados

No existe mucha información reportada en la literatura en la formación de sedimentos cuando se procesan cargas pesadas del petróleo a temperatura alta de reacción en el proceso de hidrotratamiento catalítico. Sin embargo, las conclusiones de los pocos estudios reportados de refieren a un problema de compatibilidad e incompatibilidad de los asfaltenos en el producto líquido y a la alteración del equilibrio de la micela del asfalteno, maltenos y aromáticos. El mecanismo de la formación de sedimentos es demasiado complicado y aún no es totalmente entendible. Otros reportes de la literatura se limitan a confirmar que cuando el residuo se convierte más allá de ciertos límites, se condensan materiales carbonosos que precipitan en el producto hidrotratado [92].

En el proceso de hidrotratamiento catalítico, al inicio del tiempo de corrida, la temperatura de reacción es baja, con el transcurso del tiempo es necesario incrementar gradualmente la temperatura para compensar la desacticación del catalizador. Cuando la temperatura es demasiada alta después de un largo tiempo de operación, la boca del poro del catalizador está casi cerrada por metales y por carbón depositado. En los catalizadores de HDT la máxima capacidad de depósito de metales es cercana al 100% del peso fresco del catalizador [13] y <30% de coque o carbón. En las mismas condiciones la cantidad de asfaltenos policondensados se incrementa y los asfaltenos están sujetos a descomposición

térmica más severa. Por consiguiente, los asfaltenos y maltenos llegan a ser menos compatibles y la precipitación del sedimento se incrementa.

Los sedimentos se depositan en los equipos corriente abajo tales como en los intercambiadores de calor y fraccionadoras, causando reducción de eficiencias. En el caso de hidrotratamiento catalítico de residuos, los sedimentos se forman cuando la conversión del residuo (538°C) excede de 45-50 % como se muestra en la Figura 2.17 [13, 93]. La relación atómica H/C del sedimento depositado en los cambiadores de calor está en el intervalo de 0.8 a 1.1 y los componentes del sedimento son coque (insoluble en tolueno y asfaltenos) [13]. En general, la hidrodesintegración de las resinas que funciona como disolvente de grandes coloides de asfaltenos, procede más rápido que la conversión de los asfaltenos. El solvente llega a ser menos efectivo bajo condiciones severas, causando la precipitación de los asfaltenos e incrementa aún más por la desalquilación de los asfaltenos, Esto también disminuye la solubilidad.



Figura 2.17. Efecto de la conversión en la formación de sedimentos.

En algunos estudios reportados en la literatura se han propuesto varias alternativas para reducir la formación de sedimentos, tales como: (1) adición de solventes aromáticos, (2) hidrogenación después de la hidrodesintegración, (3) hidrotratamiento en dos etapas con

mayor hidrogenación de anillos aromáticos y heterocíclicos en el asfalteno a temperatura baja e hidrodesintegración a temperatura alta [81, 84, 90].

Las primeras dos propuestas intentan disolver el sedimento después de su formación sin ningún aumento de conversión en el proceso, y la tercera puede ofrecer una conversión más alta sin la formación de sedimentos. Esta última opción requiere de un catalizador que pueda hidrogenar el asfalteno antes de que se realicen las reacciones de desalquilación.

Las corrientes de subproductos altamente aromáticas son las más efectivas en la minimización de la precipitación de asfaltenos y la formación de sólidos [94]. En la práctica se acostumbra recircular una fracción de gasóleo pesado de las mismas plantas de hidrodesintegración y mantener una relación gasóleo de recirculación/carga fresca cercana a uno.

Otra propuesta es el reemplazamiento continuo de catalizador durante la operación para mantener la actividad del catalizador para no incrementar la temperatura de reacción, o tener un catalizador con actividad en hidrogenación baja para evitar una excesiva hidrogenación de los maltenos para mejorar la compatibilidad con los asfaltenos [13].

Finalmente el catalizador en el proceso de hidrotratamiento juega un papel muy importante en las reacciones involucradas. Para el hidroprocesamiento de crudos pesados y residuos, la vida del catalizador es fundamental y debe tener una tolerancia alta a los metales de la carga, menos tendencia a la formación de coque y alta resistencia al ensuciamiento por el mismo coque. Los poros pequeños del catalizador tienen efectos en las reacciones de hidrodesmetalización, pero la boca de dichos poros se bloquea rápidamente. Durante el proceso los poros grandes del catalizador se bloquean y dan origen a tamaños de poros más pequeños [95-96]. Por otro lado, se requiere alta área superficial para remover el azufre y otros componentes como el residuo de carbón. Lo anterior dificulta el desarrollo o diseño de un catalizador que satisfaga al mismo tiempo la actividad para hidrodesmetalización e hidrodesulfuración, por lo que usualmente en el proceso de HDT se utilizan combinaciones multi-catalíticas o un catalizador selectivo únicamente para HDM y otro para HDS.

Esto hace pensar que en esquemas de conversión, primero se haga pasar la carga por un catalizador de HDM antes de llevarla al catalizador de conversión para protegerlos y alargar su ciclo de operación. A estos debe agregarse la necesidad de usar catalizadores de costo bajo y con resistencia alta al envenenamiento por metales.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Cargas para hidrotratamiento

Para el estudio experimental de formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico se seleccionaron tres cargas:

- (1) Crudo Pesado de 21° API (crudo Pesado 1)
- (2) Crudo Pesado de 13° API (crudo Pesado 2)
- (3) Residuo atmosférico proveniente del crudo Pesado 1 (RA del crudo Pesado 1).

Los dos crudos pesados y el residuo atmosférico se caracterizaron aplicando métodos ASTM o técnicas estandarizadas. Las propiedades físicas y químicas de las cargas se muestran en la Tabla 3.1.

Se observa que las cargas poseen concentraciones altas de asfaltenos, metales, carbón ramsbottom, azufre y nitrógeno total. El crudo Pesado 2 y el residuo atmosférico poseen propiedades similares a excepción de la gravedad API y rendimiento de destilados a 538°C.

Propiedades	Método	Crudo Pesado 1	Crudo Pesado 2	RA del crudo
				Pesado1
Peso específico 20/4°C	ASTM D1298/D70	0.9234	0.9815	1.0080
Gravedad API	ASTM D287	21.27	12.23	8.47
Azufre total, % peso	ASTM D4294	3.501	5.250	4.680
Nitrógeno total, ppm	ASTM D4629	3200	4978	5000
Asfaltenos, % peso	ASTM D3279	11.32	21.8	19.32
Carbón ramsbottom, % peso	ASTM D524	10.87	15.85	17.05
Metales, ppm	Absorción atómica			
Ni		53.40	87.1	85.25
V		297.71	448.0	465.50
Total		351.11	535.1	550.75
Composición elemental, %p	ASTM D5291			
С		84.30	82.58	83.14
Н		11.69	11.40	11.14
0		0.173	0.227	0.485
Volumen recuperado a	ASTM D2892	62.9	51.3	21.2
538°C por destilación				
TBP [*] , % vol.				

*TBP: True Boiling Point

3.2 Catalizador de hidrotratamiento

Las propiedades físicas y químicas del catalizador empleado en las pruebas de hidrotratamiento se resumen en la Tabla 3.2. Este catalizador es de tipo NiMo soportado en alúmina (NiMo/Al₂O₃) y contiene una distribución porosa en los intervalos de 50-100 y 100-250Å de 46.71 y 42.26% volumen respectivamente, que lo hacen adecuado para hidrotratar fracciones del petróleo que contienen cantidades considerables de asfaltenos. Las concentraciones de metales activos Ni y Mo lo hacen selectivo para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración y el TiO₂ le confiere estabilidad térmica. Las propiedades texturales se determinaron con un equipo de análisis textural de la marca Quantachrome, modelo Nova 2000.

Propiedades	Método	Valores
Propiedades físicas		
Forma		Extrudado tetralobular
Tamaño nominal, pulg.		1/32
Diámetro, mm		0.80
Densidad compacta, g/cm ³	ASTM D4164	0.7430
Area superficial específica, m ² /g	Adsorción y desorción de nitrógeno	160
Volumen de poro, cm ³ /g		0.52
Diámetro de poro promedio, Å		127
Distribución Porosa, % vol.		
< 50 Å		6.93
50-100 Å		46 71
100-250 Å		42.26
250-500 A		3.07
> 500 A		1.03
Propiedades químicas		
MoO ₃ , % peso	Absorción atómica	11.75
NiO, % peso		3.06
N_2O , ppm		0.08
TiO ₂ , % peso		5.21
Soporte		γ-alúmina

Tabla 3.2. Prop	piedades físicas	s y química	s del cataliz	ador seleccionado.
-----------------	------------------	-------------	---------------	--------------------

3.3 Planta piloto de hidrotratamiento

La unidad piloto para realizar las pruebas de hidrotratamiento catalítico posee un control semiautomatizado cuyo reactor se opera de forma isotérmica, con lecho catalítico fijo, flujo descendente y en una sola etapa de reacción. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo de proceso de dicha planta piloto.



Figura 3.1. Diagrama de flujo de la planta piloto de hidrotratamiento catalítico.

La Figura 3.2 muestra el diagrama detallado del reactor tubular isotérmico. Las longitudes mostradas del reactor tienen una función importante durante el recorrido de la carga. La carga entra al reactor a temperatura ambiente, el calentamiento lo realiza la resistencia superior con el que se alcanza la temperatura de reacción y posteriormente entra al lecho catalítico donde se tiene otra resistencia que mantiene la sección de reacción en forma isotérmica. La parte inferior del reactor actúa como medio de enfriamiento del efluente de reacción.



Termopozo instalado en el centro del reactor

Figura 3.2. Diagrama de localización de resistencias, soportes y colocación del catalizador en el reactor tubular.

3.4 Presulfhidración del catalizador

La presulfhidración del catalizador para las pruebas de hidrotratamiento se realizó mediante un procedimiento reportado por G. Marroquín y cols. [62].

Las condiciones de operación durante la presulfhidración del catalizador se indican en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Secuencia experimental de la presulfhidración del catalizador de hidrotratamiento.

3.5 Condiciones de operación para el estudio de formación de sedimentos

Se definió estudiar 3 tipos de efectos para la formación de sedimentos:

- Tipo de carga
- Relación H₂/HC (3000 y 5000 ft³/bbl)
- Presión de reacción (70 y 100 kg/cm²).

La temperatura se varió desde un valor mínimo (375°C) hasta un valor máximo (435°C) en intervalos de 5°C. En todos los experimentos el LHSV se mantuvo constante en 0.5 h^{-1} .

Se utilizó un volumen de catalizador de 150 mL y en cada experimento se cargó un lote fresco de catalizador. El hidratamiento de las cargas se realizó en una sola etapa de reacción.

3.5.1 Efecto del tipo de carga

En la Tabla 3.3 se muestran condiciones de operación. La presión, la relación H₂/HC y el LHSV se mantuvieron constantes en todas las pruebas en 70 kg/cm², 3000 ft³/bbl y 0.5 h⁻¹, respectivamente. Las temperaturas se incrementaron en intervalos de 5°C y el valor máximo para todas las cargas fue de 435°C, mientras que las iniciales fueron diferentes, siendo menor para el crudo Pesado 1 (375°C) y mayor para el RA del crudo Pesado 1 (390°C).

Condiciones de operación	Crudo Pesado 1	Crudo Pesado 2	RA del crudo Pesado 1	
Presión, kg/cm ²		70		
Relación H_2/HC , ft ³ /bbl	3000			
LHSV, h ⁻¹		0.5		

385-435

390-435

375-435

Tabla 3.3. Condiciones de reacción para el estudio del efecto del tipo de carga.

3.5.2 Efecto de la relación H₂/HC

Temperatura, °C

El hidrógeno es un gas que se utiliza en los procesos de hidrotratamiento catalítico y la cantidad y consumo en las reacciones afectan el costo de operación del proceso, en consecuencia su optimización es indispensable para aumentar la rentabilidad. Mientras más pesada sea la carga, se requiere mayor cantidad de hidrógeno. Basado en lo anterior y para el propósito de estudiar el efecto que esta variable tiene en la formación de sedimentos, se establecieron relaciones H₂/HC de 3000 y 5000 ft³/bbl. La carga seleccionada para estudiar el efecto de esta variable fue el residuo atmosférico del crudo Pesado 1. La presión y el LHSV se mantuvieron constantes en 100 kg/cm² y 0.5 h⁻¹, respectivamente. La temperatura se varió de 390-435°C para la baja relación H₂/HC y de 400-435°C para la mayor relación H₂/HC. En la Tabla 3.4 se resume las condiciones de reacción.

Condiciones de operación	RA del crudo Maya				
Presión, kg/cm ²	100				
LHSV, h ⁻¹	0.5				
Temperatura, °C	390-435	400-435			
Relación H ₂ /HC, ft ³ /bbl	3000	5000			

Tabla 3.4. Condiciones de reacción para el estudio del efecto de la relación H₂/HC.

3.5.3 Efecto de la presión

La presión es una variable dentro del proceso de hidrotratamiento que impacta en la inversión en equipos, porque a mayor presión se requieren mayores espesores de los materiales. Para el propósito de conocer el efecto que esta variable tiene en la formación de sedimentos, se consideró evaluar la carga de crudo Pesado 2 a presiones de 70 y 100

kg/cm², manteniendo constante la relación H₂/HC y el LHSV en 3000 ft³/bbl y 0.5 h⁻¹, respectivamente. La temperatura se incrementó de 385 a 435°C en intervalos de 5°C. En la Tabla 3.5 se muestran las variables de reacción para el estudio del efecto de la presión en la formación de sedimentos.

Tabla 3.5 Condiciones de reacción para el estudio del efecto de la presión de reacción.

Condiciones de operación	Crudo pesado 2			
Temperatura, °C	385-435			
Relación H_2/HC , ft ³ /bbl	3000			
LHSV, h ⁻¹	0.5			
Presión, kg/cm ²	70	100		

3.5.4 Condiciones de operación para recuperar productos y sedimentos

La cantidad de sedimentos determinados a los productos recuperados de los distintos experimentos es mínima y éstos quedan impregnados en el papel filtro y no se pueden recuperar para ser caracterizados, por tal motivo, se realizaron tres experimento a nivel planta piloto únicamente para recuperar una cantidad suficiente de productos hidrotratados para extraer los sedimentos.

Las condiciones de operación para esta parte experimental se muestran en la Tabla 3.6. Se cargó al reactor 150 mL de catalizador y se utilizó como carga crudo Pesado 1.

Carga	Crudo Pesado 1					
Catalizador	NiMo/Al ₂ O ₃					
Temperatura, °C	400	410	420			
Presión, kg/cm ²	70					
Relación H_2/HC , ft ³ /bbl	3,000					
LHSV, h ⁻¹	0.5					
Tiempo de corrida, h	170	100	80			

Tabla 3.6. Condiciones de operación a nivel planta piloto para recuperar productos hidrotratados

Para recuperar los sedimentos en mayor cantidad de los productos hidrotratados, se instaló un procedimiento basado en el método ASTM D4870, ya que si éste se aplica conforme al procedimiento de laboratorio, es decir, 1.5 a 5 g de muestra, no es posible filtrar a toda la muestra.

Por lo anterior, se escaló el método mencionado para filtrar mayor cantidad de producto hidrotratado, instalándose un sistema de filtración con los materiales o equipos mostrados en la Figura 3.4. El procedimiento de operación y recuperación de los sedimentos es el siguiente:

1. Se coloca alcohol isopropílico en las dos trampas de vapor, posteriormente se le agrega hielo seco para bajar la temperatura a -15° C con el propósito de condensar y atrapar a los compuestos volátiles de la muestra tales como compuestos ligeros y solventes.

2. Se procede a calentar el embudo de filtración con una manta de calentamiento controlada con un regulador de voltaje para alcanzar una temperatura de 100°C.

3. Se realiza vacío al sistema de filtración con una bomba de vacío, se verifican y corrigen las fugas y la presión se ajusta entre 80-100 mm Hg.

4. Se colocan dos tipos de filtros en el embudo, el filtro inferior es de grado GF/A, marca Whatman, de 110 mm y el filtro superior es el Qualitative 3, marca Whatman, de 110 mm de diámetro.

5. El producto hidrotratado se homogeniza mediante una agitación uniforme y en un vaso de precipitado se pesan 150 g máximo de muestra.

6. La muestra pesada se calienta a una temperatura de 100°C con agitación continua. La temperatura se mide con un termómetro o termopar.

7. Una vez que la muestra alcance la temperatura de 100°C se procede a vertirla lentamente en el embudo para su filtración. Una vez que toda la muestra se haya filtrado, la presión de vacío se puede ajustar a través de una válvula micrométrica, hasta un valor en el que el producto filtrado no ebulla o destile.

8. Los compuestos sólidos retenidos en los filtros, se lavan con 150 mL de una mezcla de solventes constituida de 85% de n-heptano y 15% de tolueno, y con un volumen igual de solventes y empleando una pipeta se lavan las paredes del embudo.

9. Cuando finaliza el lavado, se verifica que todo el solvente haya sido extraído del filtro. Se apaga la bomba de vacío y los filtros se recuperan y se secan en una estufa a 120°C durante 20 minutos.

10. Los sólidos retenidos en los filtros se recuperan y se pesan. Este producto que se denomina sedimentos, posteriormente se purifica mediante el proceso soxhlet, el cual se describe en el inciso 3.5.7.

3.5.5 Precipitación de asfaltenos de los productos HDT y de las cargas

Los asfaltenos de las cargas y de los productos hidrotratados se recuperaron bajo el principio del método ASTM D3279 [97] mediante un sistema de precipitación adaptado para manejar mayor volumen de muestra. En la Tabla 3.7 se muestran las condiciones de reacción utilizadas en el proceso de hidrotratamiento catalítico, a cuyos productos hidrotratados se le precipitaron los asfaltenos.



Figura 3.4. Equipo de recuperación de sedimentos de productos del petróleo.

Carga	Crudo Pesado 1				
Condiciones	Presión = 70 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h^{-1} , Relación H ₂ /HC = 3000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C	390	400	410	420	
Carga	Crudo Pesado 2				
Condiciones	Presión = 100 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /HC=3000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C	390	400	410	420	
Condiciones	Presión = 70 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h^{-1} , Relación H ₂ /HC = 3000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C	390	400	410	420	
Carga	Residuo atmosférico del crudo Pesado 1				
Condiciones	Presión = 70 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h^{-1} , Relación H ₂ /HC = 3000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C	390	400	410	420	
Condiciones	Presión = 100 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /HC=3000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C	390	400	410	420	
Condiciones	Presión = 100 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /HC=5000 ft ³ /bbl				
Temperatura, °C		400	410	420	

Tabla 3.7. Condiciones de operación para obtener productos hidrotratados y precipitar asfaltenos.

No formación de No formación a Mínima a moderada Moderada a lta sedimentos mínima formación formación de formación de

1

sedimentos

⋪

sedimentos

1

de sedimentos

1

3.5.6 Precipitación de asfaltenos en mayor cantidad

Para precipitar los asfaltenos de las muestras hidrotratadas seleccionadas (Tabla 3.14), se utilizó un reactor tipo Batch de 2 litros, marca Parr, que tiene un sistema de agitación, control de temperatura, líneas de alimentación de gas (nitrógeno) para presionar el reactor, línea desfogue de gases, arreglo de línea y válvulas para recuperación de productos y sistema de seguridad. En la Figura 3.5 se muestra el esquema del reactor empleado.

El sistema de precipitación de los asfaltenos es a presión y a alta temperatura, el cual es un procedimiento estudiado y publicado recientemente por G. Centeno y cols. [98].

Se pesan 100 ± 1 g de muestra y se miden 500 ± 6 mL de n-heptano (respetando la relación disolvente/carga de 5:1), y ambas muestras se cargan al reactor. Posteriormente se procede a cerrar el reactor y se inicia el incremento de la presión con nitrógeno hasta el valor deseado y se verifica que no existan fugas, después se calienta el reactor hasta la temperatura deseada. Ya alcanzadas las condiciones de operación se procede a ajustar la velocidad de agitación, y finalmente se dejan transcurrir 30 minutos de tiempo de contacto. Posteriormente se deja enfriar el reactor hasta que la temperatura sea de 40°C y se despresuriza el sistema hasta la presión atmosférica.

Por la parte inferior del reactor se obtienen los asfaltenos junto con las resinas y solvente, los cuales se recolectan en un vaso de precipitado y se llevan al equipo de filtración a vacío (50-100) mm Hg. Los asfaltenos quedan sobre el papel filtro y las resinas en al matraz. En la filtración es muy importante señalar que cuando se colocan los asfaltenos sobre el papel filtro (previamente pesado).

Es importante señalar que en el vaso donde se recuperó la muestra, así como en el reactor quedan producto remanente, por lo que se deben lavar con n-heptano (200 mL) y esta solución se filtra para recuperar los asfaltenos. Durante el filtrado, la muestra sólida observada (asfaltenos) sobre el filtro tenga la apariencia de esta seco, el filtro con la muestra se introduce a una estufa y se secan durante 30 minutos a una temperatura de 80°C, esto con el fin de evaporar el solvente atrapado en los asfaltenos o en el papel filtro. Posteriormente los asfaltenos y el papel filtro se colocan en un desecador durante 1 hora para enfriarlos y evitar que estos absorban humedad del medio ambiente.

Finalmente los asfaltenos y el filtro se pesan en una balanza analítica, se separan los asfaltenos y se pesa nuevamente el papel filtro libre de asfaltenos para poder para cuantificar la cantidad de asfaltenos recuperados. Estos se guardan en frascos limpios. La concentración de asfaltenos se calculó de acuerdo con la ecuación 3.1.

% asfaltenos =
$$\frac{\text{Peso de asfaltenos precipitados, g}}{\text{Peso de la muestra, g}} x100$$
 (3.1)

En la Figura 3.6 se resumen la metodología mediante la cual se llevó a cabo las precipitaciones de asfaltenos usando un sistema a presión con agitación y calentamiento.



Figura 3.5. Reactor batch para la precipitación de asfaltenos.



Figura 3.6. Procedimiento de precipitación de asfaltenos.

3.5.7 Purificación de sedimentos y asfaltenos

Para garantizar que los sedimentos extraídos y asfaltenos precipitados no contengan impurezas o otros productos impregnados, éstos se purificaron través de un proceso soxhlet,
el cual consiste de un lavado con n-heptano que se vaporiza, condensa y refluja sobre la muestra durante 24 horas. La muestra a purificar se coloca dentro de tubo de celulosa, marcaWhatman. En la Figura 3.7 se muestra el equipo utilizado para la purificación de las muestras.

Se utilizó agua en el condensador alimentado por un recirculador con control digital de temperatura (baño de enfriamiento) y se ajustó a 10°C, que es suficiente para condensar al vapor del n-heptano, dicho n-heptano está contenido en un matraz redondo de 1000 mL de capacidad. El líquido condensado se refluja y cae dentro del tubo de celulosa, con el cual se lava la muestra de sedimento o asfalteno. El calentamiento se debe controlar de tal manera que la vaporización y la condensación estén en equilibrio para que el reflujo no se derrame en el tubo de celulosa.

Al finalizar el tiempo de purificación, el equipo se enfría y se recupera el tubo de celulosa con la muestra y se seca en una estufa durante 30 minutos a una temperatura de 80°C. Posteriormente se deja enfriar dentro de un desecador durante una hora y finalmente la muestra purificada se guarda en frasco limpio y seco.

La cantidad se muestra purificada se calculó de acuerdo con la ecuación 3.2.

% muestra purificada =
$$\frac{\text{Peso de sedimento o asfalteno cargado, g}}{\text{Peso de sedimento o asfalteno recuperado, g}} x100$$
 (3.2)

En este estudio el porciento de muestra purificada de los asfaltenos fue $\ge 80\%$, mientras que para los sedimentos fue $\ge 99.5\%$.



Figura 3.7. Purificación de sedimento y/o asfalteno mediante el proceso soxhlet.

3.6. Técnicas de caracterización

3.6.1 Conversión de residuos

La conversión de residuos se calcula a partir de la curva de destilación obtenida con el método ASTM D1160 de la carga y productos hidrotratados. Para la cual se requiere conocer el contenido de residuo 538°C+. La conversión se determina con base en la siguiente ecuación:

$$Conversión = \left[\frac{mL \text{ residuo } 538^{\circ}C^{+}_{\text{ carga}} - mL \text{ residuo } 538^{\circ}C^{+}_{\text{ producto}}}{mL \text{ residuo } 538^{\circ}C^{+}_{\text{ carga}}}\right] \times 100$$
(Ec. 3.3)

3.6.2 Determinación de sedimentos

Existen diferentes métodos analíticos para determinar el contenido de sedimentos, los cuales dependen principalmente del tipo de muestra que se desea analizar. En este trabajo se utilizó el método ASTM D4870-04 [64].

El esquema del equipo utilizado en el método experimental se muestra en la Figura 3.8 que consiste en dos recipientes metálicos, cada uno dividido en una copa y un embudo en donde se coloca el filtro metálico, ambos tienen serpentines para el calentamiento y enfriamiento. Contiene un generador de vapor de agua a las condiciones de 1.033 kg/cm² y 100°C así como un sistema de vacío que consta de una bomba de vacío, medidor de vacío y trampa de líquidos.

El procedimiento consiste en pesar 1.5-5 g de muestra por duplicado con una precisión de 0.01 g, en dos vasos de precipitados de 50 mL, cada uno con un termómetro de inmersión calibrado, y que previamente se calibraron y pesaron y guardados en un desecador. Cada muestra se filtra a vacío en recipientes separados a 100°C a través de 2 filtros medium Whatman GF/A de 47 mm de diámetro (previamente los filtros se secan por 20 minutos y al igual que los vasos de precipitados se pesan con una precisión de 0.0001 g). Al terminar la filtración se enfría el aparato por medio de un flujo de agua y se procede a lavar cada muestra retenida en los filtros con 50 mL de una mezcla de solvente de 85% volumen de nheptano y 15% volumen de tolueno. Posteriormente, dicha muestra se seca a 110°C por 20 minutos, se enfría en un desecador y se pesa con una precisión de 0.0001 g.

La muestra debe terminar de filtrarse en ≤ 25 minutos, cuanto el tiempo excede de este valor, el análisis no es adecuado.

El cálculo del porcentaje total de sedimentos se realiza mediante la siguiente ecuación:

% Sedimento =
$$\left(\frac{(M_5 - M_4) - (M_3 - M_2)}{(M_1)}\right)$$
100 (Ec. 3.4)

Donde: M1 = Peso de la muestra, g M2 = Peso del papel filtro inferior antes de la filtración, g M3 = Peso del papel filtro inferior después de la filtración, g M4 = Peso del papel filtro superior antes de la filtración, g M5 = Peso del papel filtro superior después de la filtración, g

El método se aplica para muestras que tengan una viscosidad máxima de 55 cSt a 100°C, por lo que para los residuos de carga no es posible determinar el contenido de sedimentos debido a que son muestras casi sólidas a temperatura ambiente y además porque tienen viscosidades mayores a las indicadas, ésta es una limitante del método ASTM D4870. En algunas ocasiones, aunque las muestras tengan viscosidades menores a este valor no presentan sedimentos totales, debido probablemente a que existe buena solubilidad de los asfaltenos en los maltenos. Además, al pesar 11 gramos de muestra como lo establece originalmente el método el tiempo de filtración excede de 25 minutos.

Previo a la aplicación del procedimiento descrito, se realizó una modificación del método original únicamente en la cantidad de muestra, la cual se redujo de 11 gramos a 1.5-5 g. Las distintas observaciones y dificultades encontradas para el análisis del tipo de muestras se describieron a detalle en una publicación [18]. Así mismo, debido a esta ligera modificación se efectuaron pruebas de repetibilidad y reproducibilidad del método para establecer su precisión, que se reportaron también en otro trabajo [99].



Figura 3.8. Esquema del equipo utilizado para la determinación de sedimentos totales.

3.6.3 Análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

Una manera de conocer el cambio químico de estos compuestos durante el proceso de hidrotratamiento, es a través del análisis SARA aplicando el procedimiento descrito en el método ASTM D2007-03 [100].

La prueba consiste en pesar alrededor de 2 g de muestra y diluirla con 25 mL de n-pentano, se agita durante 24 horas. La mezcla se filtra, recuperándose el solvente (n-pentano + maltenos). Los sólidos retenidos en el filtro constituyen los Asfaltenos.

En dos columnas de vidrio conectadas en serie, la columna superior se empaca con Clay-Gel (arcilla) y la columna inferior con alúmina. Se le adiciona 25 mL de n-heptano. La mezcla (n-heptano+maltenos) se hace pasar en las columnas empacadas. El empaque se lava con n-pentano hasta recuperar 280 ± 10 mL. Después del lavado las columnas se desconectan.

La columna con la arcilla se lava con tolueno-acetona (50/50% vol) y el producto de la filtración se colecta en un recipiente, posteriormente se vaporiza y el residuo recuperado constituye los compuestos polares (Resinas).

La columna con la alumina, se eluye con n-pentano y se recupera el producto de la filtración, al cual se le agrega la solución de lavado $(280 \pm 10 \text{ mL})$, se vaporiza y el residuo recuperado constituye los Saturados. La misma columna se eluye con tolueno, se recupera el producto de la filtración y el solvente se vaporiza, el residuo recuperado constituye los aromáticos.

3.6.4 Análisis elemental

El análisis elemental C, H, O, N, S es importante para conocer la composición química de muestras de cargas y productos durante el mejoramiento de crudos pesados o fracciones del petróleo. La prueba también se aplica para componentes pesados como los asfaltenos, ya que en esta fracción se acumulan los contaminantes propios de la carga pesada o residuo del petróleo.

Los resultados de este análisis ayudan a interpretar los cambios químicos que suceden en las muestras orgánicas antes y después de su transformación. En el caso particular de los asfaltenos, nos da un indicativo del cambio químico debido a la hidrodesintegración o condensación de dicho compuesto durante el mejoramiento de los crudos pesados o residuos.

El análisis elemental de los sedimentos y asfaltenos en este estudio, se llevó a cabo bajo el principio del método ASTM D5291 [101]. El equipo utilizado fue un analizador modelo Perkin Elmer 2400 Series II. El estándar de referencia usado para la calibración del equipo fue la cistina (29.99% C, 5.03% H, 11.66% N, 26.69% S), que tiene la fórmula molecular $C_6H_{12}N_2O_4S_2$.

El fundamento de operación se basa en la combustión de la muestra que convierte sus componentes orgánicos a gases como son CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 . Cada gas se cuantifica como una función de su conductividad térmica.

3.6.5 Espectrometría de absorción atómica

La determinación de los metales Ni y V en las cargas y productos hidrotratados, así como en los sedimentos y asfaltenos se realizó bajo las recomendaciones indicadas en el método ASTM D5863 [102].

El principio del método consiste en hacer incidir un haz luminoso de determinada longitud de onda sobre un átomo libre en estado fundamental, lo cual provoca que absorba energía y se excite y al regresar a su estado basal libere un fotón. El método mide la energía absorbida cuando el haz de luz pasa a través de una nube atómica que se forma al aplicar una cierta cantidad de energía para disociar los compuestos químicos en átomos libres [103].

La prueba de determinación de Ni y V en las diferentes muestras de hidrocarburos, se llevó a cabo en un equipo de absorción atómica modelo SOLAAR AA Series Spectrometer, mediante la siguiente secuencia:

a) Peso y calcinación de la muestra. Se pesó entre 2-3 g de muestra y se colocó en una cápsula de porcelana. Se quemó a fuego directo empleando un mechero. Posteriormente se introdujo a una mufla a 550°C durante 4 horas para completar la calcinación.

b) Digestión y preparación de la solución. La muestra calcinada se le agregó 4 mL de agua desionizada. Posteriormente se le adiciono 5 mL de HCl (37% vol.) y 5 mL de HNO₃ (69% vol.). La solución ácida se calentó hasta ebullición y se mantuvo por 5 minutos, se filtró y se aforó a 50 mL.

c) Cuantificación de metales. Las solución preparada se analizan en el espectrómetro de absorción atómica y se reporta como ppm en peso de Ni y V. La determinación del Ni se realiza con una mezcla de aire/acetileno a 2200°C y la del V con una mezcla de acetileno/óxido nitroso a 3000°C.

3.6.6 Microscopía electrónica de barrido

El principio de esta técnica se basa en utilizar electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos, principalmente para observar la morfología de una muestra.

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador, los microscopios electrónicos sólo se pueden ver en blanco y negro puesto no utilizan la luz, pero se le pueden dar colores en el ordenador. Existen dos tipos de principales de microscopios electrónicos: Microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido.

En la microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones de alta energía (blanco de tungteno por descarga de energía) e incide sobre la muestra para dar contraste y distinciones en la composición química de la muestra.

Se obtuvieron micrografías de asfaltenos y sedimentos con un microscopio electrónico de barrido, marca JEOL, modelo JSM-5900LV, con resolución de 3.0 nm en alto vacío y 5.0 nm en bajo vacío y magnificación de 18X a 300000X.

3.6.7 Difracción de Rayos X (XRD: X-Ray Diffraction)

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

$$\lambda = 2d_M Sen\theta \tag{Ec. 3.5}$$

Las mediciones por difracción de rayos X de los sedimentos y asfaltenos, se llevaron a cabo en un difractómetro modelo Siemens D500 con radiación proveniente de una fuente de Cu K α_1 con una longitud de onda λ =1.5416 Å operando a 35 kV y 35 mA. Los escaneos se realizaron en el intervalo 20 de 4 a 40° con una velocidad de escaneo de 0.02°/s. Se utilizó una muestra de 0.1 g de asfaltenos mismos que se colocaron sobre un portamuestras de aluminio.

La difracción de rayos X es una técnica útil para estudiar los aglomerados cristalinos de asfaltenos y se aplicó también para los sedimentos. La técnica se ha utilizado para determinar la distancia entre hojas aromáticas (d_M , Å) [104-105] que se basa de la ley de Bragg como se describe a continuación:

$$d_{\rm M} = \frac{\lambda}{2\,\text{sen}\theta} \tag{Ec. 3.6}$$

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

$$L_{\rm c} = \frac{0.9\lambda}{\omega\cos\theta}$$
(Ec. 3.7)

donde ω es la amplitud a la altura media del pico en radianes.

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

$$M = \frac{L_c}{d_M} + 1$$
 (Ec. 3.8)

3.6.8 Resonancia Magnética Nuclear (NMR: nuclear magnetic resonance)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos [103].

La resonancia magnética nuclear de ¹H para los asfaltenos se realizó en un espectrómetro modelo JEOL Eclipse 300 operando a una frecuencia de resonancia de 300 MHz. Se utilizó una solución de cloroformo deuterado (CDCl₃) con un ángulo de inclinación de 75° usando un tubo de 5 mm de diámetro y con una amplitud de la señal espectral de 220 ppm. Se adicionó acetilacetonato de cromo (Cr(acac)₃) para asegurar el relajamiento total del momento magnético nuclear. Se usó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno de referencia.

El espectro se dividió en tres regiones: a) 0.5-2 ppm: relación de hidrógenos $\beta + \gamma$ por anillo aromático, b) 2-4 ppm: relación de hidrógenos α por anillo aromático, y c) 6-9 ppm: hidrógeno de tipo aromático.

Las diferentes ecuaciones para determinar los parámetros estructurales de una molécula, así como la descripción detallada de cada uno de dichos parámetros se encuentran disponibles en diferentes fuentes bibliográfica [106-109].

En este trabajo se trata de calcular los parámetros estructurales que reflejen el cambio químico de la estructura del asfalteno, que se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}}$$
(Ec. 3.9)

$$n = \frac{C_{al}}{C_{sub}}$$
(Ec. 3.10)

$$A_{s} = 100 \left(\frac{\text{porcentaje de carbono aromático sustituido}}{\text{porcentaje de carbono aromático no puenteado}} \right)$$
(Ec. 3.11)

$$R_a = \frac{C_{ar} - C_p}{2} + 1$$
 (Ec. 3.12)

 f_a : factor de aromaticidad; n: longitud promedio de las cadenas alquílicas laterales; A_s : porcentaje de anillos aromáticos sustituidos; R_a : número de anillos aromáticos:

Con esta técnica no se pudieron caracterizar a los sedimentos, ya que la muestra no se pudo disolver en la solución de cloroformo deuterado

3.6.9 Peso molecular

El peso molecular es una propiedad difícil de determinar para los hidrocarburos debido a la gran variedad de compuestos que lo conforman. Y es aún más difícil en los asfaltenos por la composición química, ya que puede tener distintas estructuras moleculares

En este estudio el peso molecular se determinó únicamente a los asfaltenos a través de la técnica de Osmometría de Presión de Vapor (VPO) basado en el método ASTM D2503 [110].

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

Los sedimentos no se les pudieron determinar el peso molecular, ya que no fue posible disolverlo en el tolueno utilizado.

3.7. Descripción de otros métodos para la caracterización de cargas o productos líquidos

A continuación se describen brevemente otros métodos ASTM que se utilizaron para la caracterización de las cargas utilizadas y productos hidrotrados.

3.7.1 Asfaltenos como insolubles en n-heptano

La prueba se realiza a través del método ASTM D3279 [97] y cubre la determinación del porciento masa de asfaltenos definido como insolubles en normal-heptano. Se aplica para muestra sólida o semi-sólida del petróleo, gasóleos y petróleo crudo.

En la Figura 3.9a se muestra esquemáticamente el equipo para la precipitación de asfaltenos.

Se pesa 1.0 gramo de muestra y se agrega 100 mL de n-heptano, se mantiene en reflujo durante 30 minutos. Posteriormente la mezcla se enfría a temperatura ambiente por un periodo de 1 hora y se filtra como se ilustra en la Figura 3.9b. El producto precipitado retenido en el filtro se lava con tres porciones de 10 mL de n-heptano. El filtro con la muestra se secan en una estufa a 107°C durante 15 minutos, se enfría en un desecador y se pesan.

El porciento de insolubles en n-heptano se calcula de la forma siguiente:

% insolubles =
$$(A/B) \times 100$$
 (Ec. 3.13)

Donde:

A = Masa total de insolubles, g

B = Masa total de la muestra, g



a). Equipo de precipitación de asfaltenos.

Figura 3.9. Equipo para insolubles en n-heptano. a) precipitación de asfaltenos, b) filtración.

3.7.2 Gravedad API (Método ASTM D287)

La gravedad API (American Petroleum Institute) es la más usada en la industria del petróleo y es una escala arbitraria que expresa la gravedad específica de un producto del petróleo líquido. Se determina con la siguiente fórmula [111]:

Gravedad API =
$$\frac{141.5}{\text{sg}_{60^\circ\text{F}}^{60^\circ\text{F}}}$$
 - 131.5 (Ec. 3.14)

La gravedad específica (sg 60/60°F) resulta de la conversión de la densidad determinada mediante los métodos ASTM D70 para las muestras pesadas y ASTM D1298 para los productos ligeros:

3.7.2.1 Peso específico por el método ASTM D70

Este método cubre la determinación de la gravedad específica y densidad de materiales semi-sólidos bituminosos, asfaltos y trazas de alquitrán por medio de un picnómetro de vidrio con las dimensiones que muestran en la Figura 3.10 [112]. Las dimensiones dependerán del tipo de picnómetro, ya que éstos pueden ser de forma cónica o cilíndrica.

El picnómetro se limpia, se seca y se pesa con una precisión de 1 mg, este peso se designa como masa A. El picnómetro se llena con agua destilada o desionizada y se coloca su tapa suavemente, se mete a un baño de agua a la temperatura de prueba durante 30 minutos, secar el picnómetro y pesar, este peso se designa como masa B. Se vierte suficiente muestra dentro del picnómetro hasta llenar ³/₄ partes de su capacidad, se deja enfriar a temperatura ambiente durante 40 minutos y pesar con su tapón, este peso se designa como masa C. El volumen restante del picnómetro se llena con agua que se mantiene a la temperatura de prueba durante 30 minutos, se durante 30 minutos de reposo del picnómetro del baño, este se seca y se pesa (masa D).

El peso específico de la muestra se calcula partir su masa y de la masa del agua desplazada por la muestra en el picnómetro llenado, a partir de la siguiente ecuación:

Peso específico =
$$(C-A)/[(B-A)-(D-C)]$$
 (Ec. 3.15)

A= Masa del picnómetro (más tapón)

B= Masa del picnómetro llenado con agua.

C= Masa del picnómetro llenado parcialmente con la muestra

D = Masa del picnómetro con la muestra y con agua.



Figura 3.10. Tipos de picnómetros, a) cilíndrico, b) cónico.

3.7.2.2 Peso específico por el método ASTM D1298

El método de prueba ASTM D1298 cubre la determinación de la densidad de petróleo crudo, fracciones del petróleo o mezclas que normalmente se manejan como líquidos [113]. La muestra se coloca en un recipiente, por ejemplo, una probeta, a la temperatura de prueba y se introduce un hidrómetro de vidrio que debe flotar libremente, una vez que el hidrómetro esté estabilizado, se lee el menisco correspondiente y se anota el valor de la densidad y posteriormente se corrige a la temperatura requerida.

3.7.3 Número de bromo

El número de bromo se determina con el método ASTM D1159 [114] y se define como la cantidad de bromo que reacciona con 100 gramos de muestra bajo las condiciones de la prueba. La finalidad de la prueba es determinar la cantidad de compuestos olefínicos presentes en la fracción del petróleo y refleja un indicativo de la cantidad de olefinas formadas durante el hidrotratamiento de cargas del petróleo.

La prueba consiste en pesar una muestra entre 0.8 a 20 g en un matraz aforado que contiene 10 mL de 1,1,1 tricloroetano o diclorometano que se mantiene entre $0 - 5^{\circ}$ C y se afora a 50 mL con el solvente seleccionado. Se titula con una solución de bromo-bromato 0.25 M como Br₂ (51 g de bromuro de potasio, KBr y 13.92 g de bromato de potasio, KBrO₃ secados en una estufa a 105°C por 30 minutos y se diluyen en 1 L de agua).

3.7.4 Contenido de cenizas

Se determina a través del método ASTM D482 [115]. El método de prueba determina la cantidad de cenizas en un intervalo de 0.001 a 0.18% peso. Se pesan entre 11 y 100 g de muestra en una cápsula de porcelana o de platino y se quema hasta que se observen únicamente cenizas o carbón, se enfría y posteriormente se mete a un horno a una temperatura controlada de 775 \pm 25°C durante 20 minutos mínimo, se enfría y se pesa. El porciento de cenizas se calcula de la forma siguiente:

% cenizas =
$$(m/M) \times 100$$
 (Ec. 3.16)

Donde: m = Peso de la ceniza, g M = Peso de la muestra, g

El porcentaje de cenizas que se mantiene después de que el hidrocarburo se ha quemado, refleja un indicativo de la cantidad de compuestos metálicos y contaminación por sólidos no combustibles.

3.7.5 Destilación a vacío

Esta prueba se realiza mediante el método ASTM D1160 [116], que cubre la determinación, a presiones reducidas, del intervalo de temperaturas de ebullición para productos de petróleo pesados (gasóleos pesados, residuos atmosféricos y de vacío) que pueden ser parcial o completamente vaporizados a una temperatura máxima de líquido de 400°C. En la Figura 3.11 se muestra el esquema de la unidad de destilación a vacío.

Las destilaciones en este trabajo se realizaron en un equipo automático a una presión de vacío controlada de 1 mm Hg hasta una temperatura final de ebullición equivalente de 538°C, utilizando 200 mL de muestra. La temperatura de condensación se mantuvo entre 60 y 78°C.Las temperaturas observadas se corrigieron a temperaturas equivalentes (760 mm Hg) con las siguientes ecuaciones:

$$AET = \frac{748.1A}{1/(T+273.1)+0.3861A-0.00051606} - 273.1$$
 (Ec. 3.17)

Si P
$$\ge$$
 2 mm Hg $A = \frac{5.994295 - 0.972546 \log P}{2663.129 - 95.76 \log P}$ (Ec. 3.18)

Si P < 2 mm Hg
$$A = \frac{6.761559 - 0.987672 \log P}{3000.538 - 43.00 \log P}$$
 (Ec. 3.19)

Donde

AET = temperatura equivalente, °C T = Temperatura de vapor observada, °C P = Presión observada, entre 1 y 50 mm Hg $\log P = \log 10 P$.

Esta prueba se aplicó para medir los rendimientos de los cortes TIE-538°C (fracción ligera ligera) y 538°C+ (fracción pesada) para calcular la conversión de residuo como se indició en el inciso (3.6.1).

3.7.6 Contenido de azufre

Se utilizó un equipo analizador de azufre marca Horiba, modelo SLFA 2100 que funciona bajo el método ASTM D4294 [117] con intervalo de medición especificado por el fabricante es de 0 a 9.99% peso de azufre.

El volumen de muestra líquida utilizada fue de 10 mL, que previamente se homogeinizó. La muestra se colocó en una celda portamuestra, se cubrió con una membrana de plástico. Se colocó en el comportamiento del equipo y se midió la concentración del azufre.



Figura 3.11. Esquema de la unidad de destilación a vacío de muestra pesadas del petróleo.

CAPITULO 4

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Formación de sedimentos

Se instaló el método ASTM D4870 para la cuantificación de sedimentos. Se realizaron pruebas de repetibilidad y reproducibilidad con una muestra hidrodesintegrada, encontrándose que la muestra es inestable y solamente se puede almacenar 2 días para tener resultados confiables en la cantidad de sedimentos. La inestabilidad de la muestra también se reflejó con la prueba del número de bromo que se redujo con el paso del tiempo de almacenamiento, que sugiere una polimerización de compuestos olefínicos con la consecuencia formación de gomas y que se cuantifican como sedimentos. En una publicación previa se reportaron los resultados de este estudio [99]. Basado en los resultados anteriores, en este trabajo los sedimentos formados durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas seleccionadas se cuantificaron en los productos tan pronto éstos se recuperaron.

La formación de sedimentos se estudió en términos del tipo de carga, presión de operación y relación H_2/HC , a un LHSV constante de 0.5 h⁻¹, mediante el proceso de hidrotratamiento catalítico, donde la temperatura de reacción fue la variable que tuvo efecto en cada uno de los experimentos realizados.

4.1.1 Efecto del tipo de carga

Se utilizaron tres tipos de cargas: Crudo Pesado 1, Crudo pesado 2 y residuo atmosférico del Pesado 1 (RA crudo Pesado 1). En la Figura 4.1 se muestra los resultados de formación de sedimentos por efectos del tipo de carga. Se observa que conforme aumenta la temperatura se incrementa la formación de sedimentos en las tres cargas estudiadas, sin embargo, para el crudo Pesado 1 se tiene la mayor formación de sedimentos, seguido de la carga de residuo atmosférico del crudo pesado 1 y en menor cantidad al emplear el Crudo pesado 2. A la temperatura de 420°C la concentración de sedimentos fueron de 0.795, 0.257 y 0.176% peso para las tres cargas mencionadas. La mayor formación de sedimentos (\geq 8.0% peso) se inicia a 420°C para el crudo Pesado 1, a 425°C para el residuo atmosférico del crudo pesado 2.

Se destaca que el crudo pesado 2 que aunque es más pesado que el crudo Pesado 1 y menos pesado que el residuo atmosférico, origina una menor formación de sedimentos, por lo que composición química de las cargas es muy importante en el origen de los sedimentos durante el proceso de hidrotratamiento catalítico. Se destaca también que para el crudo Pesado 1 la formación de sedimentos es mínima a la temperatura de reacción de 400°C.

De manera general para el estudio del efecto del tipo de carga se aprecian tres fases:

1. No formación de sedimentos

a. <410°C para el crudo Pesado 2

- b. <405°C para el RA del crudo Pesado 1
- c. <400°C para el crudo Pesado 1
- 2. Formación moderada de sedimentos (<0.8% peso)
 - a. 410-435°C para el crudo Pesado 2
 - b. 405-425°C para el RA del crudo Pesado 1
 - c. 400-420°C para el crudo Pesado 1
- 3. Formación alta de sedimentos (>0.8% peso)
 - a. >435°C para el crudo Pesado 2.
 - b. >425°C para el RA del crudo Pesado 1
 - c. >420°C para el crudo Pesado 1.



Figura 4.1. Efecto del tipo de carga en la formación de sedimentos.

En la literatura se reportan valores de 395, 405 y 418°C para estas fases durante el hidrotratamiento de un residuo de crudo árabe ligero [84].

Los resultados mostrados indican que la presencia de fracciones ligeras (nafta) y la naturaleza química del crudo impactan en la formación de sedimentos. El efecto de la fracción ligera es más significante en el crudo Pesado 1, ya que en el producto hidrotratado se tienen más sedimentos a una misma temperatura de reacción comparado con el residuo atmosférico, al cual se le separó dicha fracción.

La formación de sedimentos se atribuye principalmente a los cambios en las cantidades relativas de hidrocarburos de bajo peso molecular y especies polares de alto peso molecular, es decir, la formación de sedimentos se relaciona con la presencia de asfaltenos en la fracción pesada. A temperaturas altas, el asfalteno sufre una transformación química, el líquido se separa en una fase alifática ligera y otra aromática pesada. Esta separación del material aromático se supone que es el paso inicial para la deposición de sólidos. Las reducciones tanto de la solubilidad de los asfaltenos en la fracción no asfalténica (resinas) como de la habilidad de la fracción no alfalténica para solubilizar a los asfaltenos, ambas

debido a las transformaciones que ocurren durante el hidrotratamiento, son otras razones para la formación de sedimentos. La parte asfalténica no soluble se precipita como sedimentos.

Debido a que existe un problema de solubilidad es probable que las fracciones ligeras, como la nafta, solubilizan la parte alifática y no asfalténica (maltenos) que ayudan a mantener en la fase de la muestra al asfalteno y se favorece a temperatura alta, y esta puede ser la razón por la cual la fracción ligera contenida en la carga del crudo Pesado 1 presente mayor formación de sedimentos comparado al residuo atmosférico.

4.1.2 Efecto de la relación H₂/HC

Se utilizó el residuo atmosférico del crudo Pesado 1, evaluado a 3000 y 5000 ft³/bbl, presión y LHSV constantes de 100 kg/cm² y $0.5 h^{-1}$, respectivamente.

Los resultados de formación de sedimentos se muestran en la Figura 4.2. En la que se observa que al aumentar la relación H_2/HC se disminuye la cantidad de sedimentos. Esto es debido a que cuando la presión parcial de hidrógeno es mayor los compuestos complejos como los asfaltenos pueden hidrogenarse en mayor cantidad con la que se evita la precipitación del mismo como sedimento.

No se tiene formación de sedimentos a 410°C de temperatura de reacción. A 415°C la formación es mínima (0.2% peso) y a 420°C es mayor (alrededor de 0.4% peso), a esta última temperatura el efecto está relacionado a una hidrodesintegración mayor de asfaltenos y en consecuencia a una formación alta de sedimentos.



Figura 4.2. Efecto de la relación H₂/HC en la formación de sedimentos.

Para este estudio del efecto de la relación H₂/HC se distinguen las siguientes fases:

- 1. No formación de sedimentos
 - ≤410°C de temperatura
- 2. Formación moderada de sedimentos (<0.8% peso) 410-430°C de temperatura
- 3. Formación alta de sedimentos (>0.8% peso)
 - >430°C de temperatura

4.1.3 Efecto de la presión

El efecto de la presión en la formación de sedimentos se estudió en utilizando el crudo Pesado 2 a 70 y 100 kg/cm², relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl y 0.5 h⁻¹.

Los resultados de formación de sedimentos se muestran en la Figura 4.3. En la que se observa que al aumentar la presión disminuye la formación de sedimentos. Como la precipitación de los sedimentos esté ligada a la transformación de los asfaltenos, la mayor hidrogenación de éstos a presión alta, mantiene su estabilidad comparada con la de menor presión, y en consecuencia se evita la precipitación de los mismos en forma de sedimentos.

A las presiones estudiadas el contenido de sedimentos en los productos hidrotratados se mantiene por debajo del máximo permisible a escala industrial (1% peso), aún a temperaturas de reacción de 435°C.



Figura 4.3. Efecto de la presión en la formación de sedimentos.

Para este estudio del efecto de la presión se aprecian las siguientes fases:

- 1. Mínima formación de sedimentos
 - <415°C de temperatura
- 2. Formación moderada de sedimentos (<0.8% peso) 415-435°C de temperatura

3. Formación alta de sedimentos (>0.8% peso) >435°C de temperatura

4.1.4 Retención de sedimentos en los filtros

Durante la cuantificación de los sedimentos en los productos hidrotratados con el método ASTM D4870, se observa en los filtros usados una coloración que finalmente refleja de manera indirecta la cantidad de sedimentos en las muestras analizadas. En la Figura 4.4 se aprecian las distintas coloraciones de los filtros superior e inferior después de medirse los sedimentos en productos hidrotratados a 400, 405 y 420°C a partir del crudo Pesado 1. En el filtro superior se retiene la mayor cantidad de sedimentos y conforme se aumentó la temperatura de reacción en el hidrotratamiento catalítico de la carga para recuperar cada producto, el color se intensifica de café claro a negro. El color café claro indica que no se tiene formación de sedimentos, el café oscuro refleja una mínima formación de sedimentos y el color negro una formación alta de sedimentos.



Figura 4.4. Retención de sedimentos sobre los filtros utilizados.

4.2 Caracterización de productos hidrotratados

Se determinaron algunas propiedades a los productos hidrotratados de las tres cargas utilizadas que puedan relacionar una explicación en la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico. Estas son: metales (Ni y V), número de bromo, cenizas, análisis SARA y contenido de asfaltenos.

4.2.1 Contenido de metales Ni+V

El contenido de metales Ni+V se le determinaron a los productos recuperados del hidrotratamiento catalítico del crudo Pesado 1 y crudo Pesado 2 que contienen 351.11 y 535.10 ppm de metales, respectivamente.

En la Figura 4.5 se muestra la concentración de metales para los productos hidrotratados. El crudo Pesado 1 sometido a 70 kg/cm², sus productos presentan un contenido de metales entre 20 y 100 ppm que depende de las condiciones de operación, el valor bajo de metales corresponde a la temperatura más alta de reacción (435° C).

El crudo Pesado 2 se sometió a dos presiones de operación (70 y 100 kg/cm²) y se observa que mayor presión de reacción se tienen las mejores remociones de metales Ni+V. La cantidad de metales Ni+V en los productos hidrotratados contienen concentraciones menores a 225 ppm a 385°C de temperatura de reacción y se reducen hasta 36 ppm a la temperatura de 435°C. Es claro que a mayores temperaturas y presiones de reacción se logran remociones altas de metales. Los metales removidos en las cargas modifican en la composición de los asfaltenos de los productos hidrotrados y de los sedimentos precipitados.





4.2.2 Número de bromo y contenido de cenizas

En la Figura 4.6 se muestran el número de bromo y el contenido de cenizas en los productos hidrotratados a partir del crudo Pesado 2 a una presión de 70 kg/cm², relación H_2/HC de 3000 ft³/bbl y temperaturas de 390 a 435°C. El número de bromo aumenta de 5.6 a 16 g Br/100 g conforme se incrementa la temperatura de reacción. Esto significa que durante el hidrotratamiento catalítico se producen compuestos insaturados derivados de la hidrodesintegración de moléculas más pesadas que no alcanzan a saturarse con el hidrógeno presente en la reacción, y debido a que a temperatura alta se tiene mayor hidrodesintegración, en consecuencia se tendrán más cantidad de olefinas como se demuestra con el número de bromo.

Las olefinas son compuestos muy reactivos y tienden a formar gomas cuando éstas se polimerizan y se precipitan en el fondo del recipiente que contiene el producto hidrotratado, apareciendo finalmente un compuesto con apariencia de lodo. Durante la validación del método ASTM D4870 para la cuantificación de sedimentos se encontró que después de dos días de almacenamiento de la muestra hidrotratatada, el valor de sedimentos aumentaba, el cual se atribuyó a la formación de gomas. Los resultados obtenidos en esta parte experimental confirman los resultados y es claro que las olefinas le confieren al producto hidrotratado inestabilidad con la consecuente formación de lodos después de cierto periodo de almacenamiento.

Por otro lado, para los mismos productos hidrotratados se encontró que el contenido de cenizas disminuye de 0.94 a 0.016% peso conforme la temperatura de reacción aumenta de 390 a 415°C. La reducción de cenizas tiene una tendencia más o menos lineal, sin embargo, de 420 a 435°C el comportamiento es asintótico, es decir, se tiene una línea horizontal paralela al eje X, porque la cantidad de cenizas es similar en los productos a las condiciones indicadas. Este comportamiento coincide con la remoción de metales que se mostró en la Figura 4.5, lo que confirma que las cenizas están relacionadas con la cantidad de metales contenidos en un producto hidrotratado.



Figura 4.6. Número de bromo y contenido de cenizas en los productos hidrotratados.

4.2.3 Análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos

El análisis SARA es una prueba con la que se mide la distribución de compuestos Saturados, Aromáticos (bajo peso molecular), Resinas y Asfaltenos en muestras de hidrocarburos. En la Tabla 4.1 se muestra el análisis SARA para el crudo Pesado 1 y los productos obtenidos a 390, 405, 410, 420 y 430°C y en la Figura 4.7 se observa el comportamiento de la transformación de cada compuesto. De igual forma en la Tabla 4.1 se muestra el análisis SARA del crudo Pesado 2 y los productos hidrotratados a 390, 400, 410 y 420°C a dos presiones de operación (70 y 100 kg/cm²) y en las Figuras 4.8 y 4.9 se observa el comportamiento de los grupos de compuestos.

Independientemente del tipo de crudo, se observa un incremento de los compuestos saturados y aromáticos conforme se incrementa la temperatura de reacción, mientras que las resinas y asfaltenos disminuyen, este comportamiento también fue encontrado por Robert y cols. [91], que midieron la actividad de varios catalizadores para la conversión de los compuestos mencionados.

Generalmente en las reacciones de hidrotratamiento los saturados se incrementan en el producto debido a la hidrogenación de compuestos insaturados como las olefinas y naftenos, por otro lado, los aromáticos que se consideran compuestos insaturados debieran reducirse cuando éstos se hidrogenan, sin embargo, debido a la naturaleza de la carga y condiciones

de operación, en este estudio no se refleja el comportamiento señalado, debido a que como se tienen reacciones de hidrodesintegración de asfaltenos, algunas láminas de aromáticos contenidas en el asfalteno tienden a separarse y por consiguiente aumenta la concentración en el producto hidrotratado. Los aromáticos tienen a hidrogenarse fácilmente a baja temperatura, sin embargo, la reacción se vuelve reversible a temperatura alta de operación y por consiguiente aparecerán más compuestos aromáticos en el producto final, la reversibilidad de la reacción se cambia con el aumento de la presión de operación que favorece la hidrogenación de los aromáticos y se confirma con los resultados mostrados para los productos del crudo Pesado 2 hitrotratado a 70 y 100 kg/cm². En otro trabajo reportado por G. Marroquín y cols. [118] se encontró que la hidrogenación de los aromáticos presentes en un gasóleo ligero primario presenta reversibilidad a temperatura alta de reacción y que el equilibrio termodinámico se modifica con el incremento de la presión de los aromáticos presentes en un gasóleo ligero primario presenta reversibilidad a temperatura alta de operación.

Los asfaltenos disminuyen con el incremento de la temperatura de reacción, que se deriva de la hidrodesintegración a moléculas de menor peso molecular.

Las resinas se convierten de manera significativa cuando se incrementa la temperatura de reacción, por ejemplo, el crudo Pesado 1 que contiene 15.41% peso se reduce a 12.53 a 390°C y a 3.74% peso a 430°C. Para el crudo Pesado 2 que contiene 15.41% peso se reducen en los productos a 10.80 y 4.85% peso para las temperaturas de 390 y 420°C y presión de 70 kg/cm². Mientras que para los productos del mismo crudo a una presión de 100 kg/cm² y mismas temperaturas mencionadas tienen un contenido de 13.15 y 8.32% peso. Se observa que a mayor presión de reacción los productos hidrotratados contienen mayor cantidad de resinas, este comportamiento se debe al efecto de la presión alta porque favorece las reacciones de hidrogenación.

La transformación química que sufren los diferentes compuestos durante el hidrotratamiento catalítico y sobre todo a condiciones severas de reacción, se favorece en una buena calidad al producto hidrotratado, sin embargo, se afecta la estabilidad del mismo. Los maltenos, constituido por la suma de los Saturados, Aromáticos y Resinas (S+A+R) pierden su poder disolvente de los asfaltenos y en consecuencia tienden a precipitarse como sólidos originando la formación de sedimentos, siendo una de las razones por la que los sedimentos se forman en mayores cantidades a temperaturas altas de reacción.

temperaturas.							
Hidrocarburos	Carga	Productos hidrotratados					
Condiciones		Presión=70kg/cm ² , relación H ₂ /HC=3000 ft ³ /bbl, LHSV=0.5 h ⁻¹					
Compuestos, % peso	Crudo Pesado 1	390°C	405°C	410°C	420°C	430°C	
Saturados (S)	22.2	28.92	29.69	30.71	31.57	32.85	
Aromáticos (A)	42.72	48.54	53.13	54.27	56.88	61.45	
Resinas (R)	15.41	10.01	8.72	8.55	7.04	3.74	
Asfaltenos (A)	19.67	12.53	8.46	6.47	4.51	1.96	
		Presión=70)kg/cm ² , relac	ión H ₂ /HC=30	000 ft ³ /bbl, LH	$SV=0.5 h^{-1}$	
Compuestos, % peso	Crudo Pesado 2	390°C	400°C	410°C	420°C		
Saturados (S)	15.41	25.15	27.52	28.89	29.47		
Aromáticos (A)	36.92	47.95	50.54	55.67	56.50		
Resinas (R)	18.71	10.80	6.70	5.09	4.85		
Asfaltenos (A)	28.96	16.10	15.24	10.35	9.18		
		Presión=100kg/cm ² , relación $H_2/HC=3000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$, LHSV=0.5 h ⁻¹					
Compuestos, % peso	Crudo Pesado 2	390°C	400°C	410°C	420°C		
Saturados (S)	15.41	28.15	29.89	30.47	31.55		
Aromáticos (A)	36.92	45.46	49.14	51.68	53.67		
Resinas (R)	18.71	13.15	9.82	8.53	8.32		
Asfaltenos (A)	28.96	13.24	11.15	9.32	6.46		

Tabla 4.1. Análisis SARA de los crudos pesados y productos recuperados a diferentes temperaturas.



Figura 4.7. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) del crudo Pesado 1 y productos hidrotratados a diferentes temperaturas.



Figura 4.8. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) del crudo Pesado 2 y productos hidrotratados a diferentes temperaturas y presión de 70 kg/cm².



Figura 4.9. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) del crudo Pesado 2 y productos hidrotratados a diferentes temperaturas y presión de 100 kg/cm².

4.2.4 Remoción de asfaltenos como insolubles en n-heptano (nC₇)

Los asfaltenos son las moléculas de mayor peso molecular en los crudos pesados o residuos del petróleo, la precipitación o separación de éstos de la fase en equilibrio de la muestra genera problemas de depósito en las tuberías, separadores, fraccionadoras, reactores y sedimentación en tanques de almacenamiento.

En el análisis SARA se mencionaron a los asfaltenos como parte de los compuestos distribuidos en las cargas y productos hidrotratados, aplicando el procedimiento para el fin específico y que reveló el comportamiento de la transformación de estos compuestos junto con los Saturados, Aromáticos y Resinas por efecto de las condiciones de operación.

En este trabajo también se utilizó otra técnica mediante el método ASTM D3279 con el cual se cuantifica el contenido de asfaltenos como insolubles en normal heptano (nC_7) y es el procedimiento más adecuado para determinar estos compuestos en hidrocarburos pesados. En la Figura 4.10 se muestra la remoción de los asfaltenos para el crudo Pesado 1, crudo Pesado 2 y del RA del crudo Pesado 1 utilizados como carga. De la figura se puede apreciar lo siguiente:

- (1) El crudo Pesado 1 contiene 11.32% peso y una vez sometido a una presión de 70 kg/cm², relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl y LHSV de 0.5 h⁻¹, los asfaltenos en los productos se reducen a 4.65% peso a 375°C hasta 1.41% peso a 435°C. Los asfaltenos tienen la tendencia a reducirse conforme se incrementa la temperatura de reacción y las concentraciones en los productos son menores con respecto a los productos obtenidos a partir del crudo Pesado 2 y RA del crudo Pesado 1.
- (2) El crudo Pesado 2 se hidrotrató 70 y 100 kg/cm² y 3000 ft³/bbl (líneas 70/3000 y 100/3000 de la gráfica). Los asfaltenos se reducen de 21.8% peso a 10.08 y 5.19% peso para las temperaturas de 385 y 435°C y presión de 70 kg/cm², mientras que los productos recuperados a las mismas temperaturas y presión de 100 kg/cm², presentan una concentración de asfaltenos de 8.0 y 2.90% peso. Los asfaltenos se reducen en mayor cantidad a la presión más alta de reacción.
- (3) El RA del crudo Pesado 1 también se hidrotrató a 70 y 100 kg/cm² y 3000 y 5000 ft³/bbl (líneas punteadas 70/3000, 100/3000 y 100/5000 de la gráfica). Los asfaltenos se reducen de 19.32% hasta 5.46, 4.81 y 3.70% peso a la temperaturas más alta (435°C), siendo mayor la remoción a la presión de 100 kg/cm² y relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl.
- (4) Independientemente del tipo de carga utilizada, al utilizar condiciones severas de reacción, se logra una reducción significante de los asfaltenos.
- (5) Es claro que a temperaturas altas de reacción se tienen las mayores remociones de asfaltenos, sin embargo, no significa que sea la mejor opción para producir productos hidrotratados con mayores rendimientos de fracciones ligeras, ya que la transformación de los asfaltenos viene acompañada por la precipitación de sólidos cuantificados como sedimentos, como se confirmó con los resultados ya discutidos.



Figura 4.10. Remoción de asfaltenos en las cargas a diferentes condiciones de reacción.

4.3 Formación de sedimentos y remoción de asfaltenos

La cantidad de sedimentos formados durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas del petróleo se relacionaron con la remoción de asfaltenos en términos del porciento de hidrodesasfaltenización (HDAsf) calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{ HDAsf} = \frac{\text{Asfaltenos carga, \% peso} - \text{Asfaltenos producto, \% peso}}{\text{Asfaltenos carga, \% peso}} \quad x 100 \text{ (Ec. 4.1)}$$

4.3.1 Efecto del tipo de carga

En las Figuras 4.11 se muestra el comportamiento del efecto del tipo de carga en la formación de sedimentos Vs el % de remoción de asfaltenos. Se observa que la mayor conversión de los asfaltenos se tiene con el crudo Pesado 1 y menor con el crudo Pesado 2. Una observación importante de recalcar que a una conversión del 60% de asfaltenos no se tiene formación de sedimentos independientemente del tipo de carga y mientras la conversión empieza a incrementarse después del 60% se inicia con la formación de dichos sedimentos.

4.3.2 Efecto de la relación H₂/HC

En la Figura 4.12 se muestra el comportamiento de los sedimentos formados vs %HDAsf por el efecto de la relación H₂/HC (3000 y 5000 ft³/bbl) y una presión de 100 kg/cm² utilizando como carga el residuo atmosférico del crudo Pesado 1. Se aprecia claramente que independiente de la relación H₂/HC no se tiene formación de sedimentos a una conversión de los asfaltenos \leq 60%. Cuando se tienen concentraciones de sedimentos a una misma conversión, por ejemplo, 70% de HDAsf, la cantidad es menor al utilizar una relación H₂/HC más alta.



Figura 4.11. Comportamiento de la remoción de asfaltenos y formación de sedimentos por efecto del tipo de carga.

4.3.3 Efecto de la presión

En la Figura 4.13 se muestra el efecto de la presión en la formación de sedimentos Vs el % de remoción de asfaltenos utilizando como carga el crudo Pesado 2, donde se aprecia que las conversiones de asfaltenos a 70 kg/cm² son menores a 60% sin la formación de sedimentos. A la presión de operación de 100 kg/cm² se tienen conversiones cercanas al 70% de asfaltenos sin la formación de sedimentos. Para este tipo de carga y utilizando las presiones de operación señaladas, la formación de sedimentos inicia cuando la conversión de asfaltenos es mayor del 70%.



Figura 4.12. Comportamiento de la remoción de asfaltenos y formación de sedimentos por efecto de la relación H₂/HC.



Figura 4.13. Comportamiento de la remoción de asfaltenos y formación de sedimentos por efecto de la presión de reacción.

Los resultados encontrados muestran que independientemente del tipo de carga y condiciones de operación, los sedimentos no se forman si la conversión de los asfaltenos son menores o iguales al 60%. No existe ningún reporte de la literatura que indique esta sea

la conversión máxima de asfaltenos para evitar la formación de sedimentos, sin embargo, todos los experimentos realizados por el efecto del tipo de carga, presiones de operación, relación H_2/HC y temperatura de reacción la confirman. En la Figura 4.14 se aprecia que el 60% de conversión de asfaltenos se localiza entre 385-420°C de temperatura, donde la formación de sedimentos es nula, mínima y moderada dependiendo de l tipo de carga y condiciones de operación.



Figura 4.14. % de remoción de asfaltenos en función de la temperatura de reacción.

4.4 Conversión de residuos y formación de sedimentos

La conversión de residuo calculada con base en la curva de destilación ASTM D1160 de la carga (RA del crudo Pesado 1) y de productos hidrotratados se calculó a partir de la ecuación 3.3. Cada muestra seleccionada se destiló hasta una temperatura final de ebullición (TFE) de referencia equivalente a 538°C, midiéndose el porcentaje de volumen destilado y residuo 538°C+.

En la Tabla 4.2 se muestra el rendimiento de las fracciones TIE-538°C y el residuo 538°C+ de la destilación para el RA del crudo Pesado 1 y los productos hidrotratados sometidos a diferentes condiciones de operación. En la Figura 4.15 se puede observar el comportamiento de la conversión a las diferentes temperaturas de reacción, a medida que ésta aumenta la conversión tiende a incrementarse. Esto se debe que a temperatura elevada existe mayor hidrodesintegración de moléculas pesadas contenidas en la carga que disminuyen su temperatura de ebullición. La conversión aumenta ligeramente con el incremento de la presión de operación y de la relación H_2/HC . En la literatura se ha reportado teóricamente que cuando se alcanza una conversión de residuo arriba del 50% se inicia con la precipitación de sólidos sedimentables [13, 18] sin importar el tipo de catalizador y la carga que se utilice.

Los resultados de este trabajo sobre la conversión y la formación de sedimentos se muestran en la Figura 4.16. Se observa que hasta 45% de conversión de residuos no se tiene formación de sedimentos y a partir del 50% se inicia con la formación de dichos sedimentos (<0.1% peso). Arriba del 50% de conversión los sedimentos se incrementan significativamente (>0.1% peso). Los resultados confirman que la conversión de residuos representa una limitante importante para lograr transformaciones altas de cargas pesadas del petróleo a productos ligeros sin evitar la formación de sólidos, que se precipitan durante el desarrollo de las reacciones catalíticas y que desactivan al catalizador, ensucian al reactor, separadores y líneas de proceso. El caso más evidente se presenta en el proceso de hidrodesintegración de residuos del proceso H-Oil, cuya unidad tiene que suspender su operación para mantenimiento debido al ensuciamiento de toda la planta por el depósito de compuestos sólidos.

En la literatura también se ha reportado que los problemas de formación de sedimentos y ensuciamiento de equipos de procesos son sumamente serios cuando la conversión excede del 60% [14]. Esta afirmación es correcta, ya que con los resultados de este trabajo, a una conversión del 60% se tiene una formación de sedimentos alrededor de 0.8% peso. A estas cantidades de sedimentos en las plantas de desintegración de residuos H-Oil ya se presentan problemas de ensuciamiento de la unidad.

Basado en los resultados de la conversión de residuos, para minimizar los problemas de operación de una planta hidrotratamiento de cargas pesadas del petróleo causadas por la formación y depósito de sedimentos, es necesario forzar el proceso a operar a baja conversión. Así que la formación de sedimentos es un factor crítico que limita la máxima conversión de residuos o crudos pesados en una unidad comercial de hidroprocesamiento.

Biroo de la carga y productos.								
	P=70 kg/cm ² , relación		P=100 kg/c	m ² , relación	P=100 kg/cm ² , relación			
	$H_2/HC = 3000 \text{ ft}^3/\text{bbl},$		$H_2/HC = 3000 \text{ ft}^3/\text{bbl},$		$H_2/HC = 5000 \text{ ft}^3/\text{bbl},$			
	LHSV=0.5 h ⁻¹ .		LHSV=0.5 h ⁻¹		LHSV= 0.5 h^{-1}			
Temp., °C	TIE-538°C	538°C+	TIE-538°C	538°C+	TIE-538°C	538°C+		
Carga	21.5	78.5	21.5	78.5	21.5	78.5		
390	46.05	53.95	49.4	50.6				
395	49.25	50.75	50.9	49.1				
400	50.51	49.49	51.75	48.25				
405	52.8	47.2	53.8	46.2	55.6	44.4		
410	54.6	45.4	55.65	44.35	58.25	41.75		
415	58.4	41.6	59.43	40.57	60.4	39.6		
420	60.8	39.2	62.4	37.6	63.58	36.42		
425	64.8	35.2	66.0	34.0	67.5	32.5		
430	67.5	32.5	69.0	31.0	70.5	29.5		
435	70.2	29.8	71.66	28.34	73.0	27.0		

Tabla 4.2. Recuperación del destilado TIE-538 y residuo 538°C+ (en mL) de la destilación ASTM D1160 de la carga y productos.



Figura 4.15. Efecto de la temperatura en la conversión de residuo 538°C+ utilizando el residuo atmosférico del crudo Pesado 1.



Figura 4.16. Efecto de la temperatura en la conversión de residuo 538°C+ utilizando el residuo atmosférico del crudo Pesado 1.

4.5 Caracterización de sedimentos y asfaltenos

4.5.1 Análisis elemental de los sedimentos

Para la recuperación de sedimentos se realizó el hidrotratamiento catalítico del crudo Pesado 1 a las temperaturas de reacción de 400, 410 y 420°C, manteniendo constante la presión en 70 kg/cm², la relación H₂/HC en 3000 ft³/bbl y el LHSV en 0.5 h⁻¹. Para cada nivel de temperatura se utilizó un nuevo lote de catalizador, por lo que cuando se recuperó suficiente producto hidrotratado para cada temperatura el catalizador gastado se descargó del reactor y se cargó catalizador fresco para el siguiente nivel de temperatura. La selección de las tres temperaturas se basó en los resultados del efecto del tipo de carga en la formación de sedimentos, donde se encontraron las siguientes concentraciones:

- 0.0373% peso a 400°C
- 0.4335% peso a 410°C
- 0.7949% peso a 420°C.

El lote total de producto obtenido para cada nivel de temperatura se les recuperó los sedimentos y se le determinó la composición química. En la Tabla 4.3 se muestra el análisis elemental para cada una de las muestras sólidas. La cantidad de metales se determinó con la técnica de absorción atómica y el análisis CHONS por combustión mediante el método ASTM D5291. Estos sedimentos también se les analizó el contenido de aluminio y Molibdeno que son parte de la composición metálica del catalizador utilizado y no se detectaron ninguno de dichos metales en las muestras, ni tampoco el elemento Fe, lo que confirma que durante el hidrotratamiento de la carga no se tiene atrición del catalizador y los sedimentos encontrados provienen únicamente de las reacciones de hidrotratamiento de la carga utilizada.

Los resultados del análisis de los metales Ni y V muestran que la concentración en los sedimentos disminuye a medida que la temperatura de reacción aumenta a 400, 410 y 420°C. Estos valores son correctos, ya que durante el hidrotratamiento catalítico de la carga a temperatura alta de reacción, los metales se remueven en mayor cantidad, obteniéndose un producto con menor contenido de metales, a estas mismas temperaturas se obtienen mayor cantidad de sedimentos, cuya masa global diluye a los metales y en consecuencia la concentración disminuye.

Dentro de la misma composición elemental de los sedimentos, en la Tabla 4.3 se muestra que el contenido de los heteroátomos de O, N y S disminuyen con el incremento de la temperatura de reacción. Sin embargo, los elementos de C e H aumentan y disminuyen, respectivamente, lo cual explica que los sedimentos a mayor temperatura se vuelven más aromáticos y condensados que se puede confirmar mediante la relación atómica H/C, ya que decrece a 0.845, 0.815 y 779.

En la literatura se ha reportado la relación atómica H/C del asfalteno, carbeno y carboide, así como del peso molecular de estos compuestos que se resumen en la Tabla 4.4 [15, 17]. El asfalteno tiene mayor relación H/C que el carbeno y carboide lo que indica que el

asfalteno es menos aromático que los otros componentes y además tiene mayor peso molecular, lo que demuestra que dicho asfalteno está menos condensado que los demás compuestos. Una observación importante es que la relación H/C que se reporta para el carboide es de 0.8 que comparado a la relación H/C de los sedimentos, éstos tienen valores similares, lo que podría significar que los sedimentos son componentes de tipo carboide proveniente de la descomposición química de los asfaltenos contenidos en la carga utilizada y que se puede confirmar con el análisis elemental de dichos sedimentos, ya que tanto los metales Ni y V y elementos CHONS son los mismos átomos que están presentes en el asfalteno en diferentes concentraciones.

Desafortunadamente no fue posible medir los pesos moleculares de los sedimentos debido a problemas de solubilidad de estos compuestos en el tolueno mediante el método VPO, que hubieran representado tener otro parámetro de referencia con los pesos moleculares del asfalteno, carbeno y carboide mostrados en la Tabla 4.4.

Sedimentos	Ni ppm	V ppm	C % peso	H % peso	O % peso	N % peso	S % peso	H/C, mol/mol
De 400°C	731	1368	85.45	6.06	2.15	1.99	4.14	0.845
De 410°C	607	1274	86.06	5.89	2.02	1.85	3.99	0.815
De 420°C	509	1181	87.17	5.70	1.52	1.79	3.65	0.779
Técnica de absorción atómica			Análisis elemental por el método ASTM D5291					

Tabla 4.3. Análisis elemental de los sedimentos

Tabla 4.4. Relación atómica H/C y pesos moleculares de diferentes compuestos altamente aromáticos.

<u>Asfalteno</u>	<u>Carbeno</u>	<u>Carboide</u>
H/C: 1.2	H/C: 1.0	H/C: 0.8
Peso Mol.: 2000	→ Peso Mol.: 1500	→ Peso Mol.: 1000

4.5.2 Análisis elemental de los asfaltenos

Se seleccionaron los productos hidrotratados a 390, 400, 410 y 420°C de las tres cargas utilizadas con referencia a las siguientes consideraciones:

- No formación de sedimentos
- Mínima formación de sedimentos
- Mínima o moderada formación de sedimentos
- Moderada a alta formación de sedimentos

De acuerdo a los resultados de sedimentos formados por efecto del tipo de carga, se encontró que la formación de dicho sedimento está en función de las condiciones de operación y del tipo de carga, esta última se basa en sus propiedades químicas, por lo que la elección de las muestras hidrotratadas tiene que ver también con cada una de las cargas utilizadas (crudo Pesado1, crudo Pesado 2 y RA del crudo Pesado 1), ya que cuando estas cargas se hidrotrataron a las mismas condiciones, se obtuvo mínima, moderada o alta formación de sedimentos, donde con el crudo Pesado 1 se encontró la mayor formación de sedimentos.

De todos los productos seleccionados, incluyendo a las cargas utilizadas se precipitaron y purificaron los asfaltenos, cuyo análisis elemental se muestra en la Tabla 4.5. De esta tabla se observa lo siguiente:

- (1) El carbón e hidrógeno disminuye en el asfalteno de la carga con respecto a la carga original, por ejemplo, el crudo Pesado 1 que tiene 84.30% peso de carbón disminuye a 81.86% y el H de 11.69 a 7.49. Esta misma tendencia se tiene para el crudo Pesado 2 y RA del crudo Pesado 1 y sus asfaltenos respectivos. En los asfaltenos de los productos el carbón aumenta y el hidrógeno disminuye con respecto al asfalteno de la carga.
- El contenido de metales Ni y V se concentra en el asfalteno de la carga con (2)respecto a la carga original. Lo que muestra que los metales totales contenidos en un crudo pesado, la mayor cantidad están presentes en los asfaltenos. Los metales en los asfaltenos hidrotratados aumentan conforme se incrementa la temperatura de reacción. Con este comportamiento se podría pensar que el contenido de metales deberían ser menores en los asfaltenos de los productos hidrotratados. Esto se explica porque a pesar de que durante el hidrotratamiento catalíticos de las cargas y a mayor temperatura se remueven las mayores cantidades de metales, también se hidrodesintegran los asfaltenos de la carga y por lo tanto, en los productos se reduce su contenido como se reportó en la Figura 4.10, esto generó que se recuperara una menor cantidad de masa precipitada de asfalteno y los metales contenidos en esta masa se concentraron. Este comportamiento se tiene para todos los productos recuperados del hidrotratamiento de las tres cargas pesadas utilizadas. Por otra parte, se observa también que al incrementar la presión de operación, la concentración de metales disminuve en los asfaltenos hidrotratados. Lo anterior se aprecia claramente en los asfaltenos hidrotratados del

crudo Pesado 2 cuando se aumentó la presión de operación de 70 a 100 kg/cm², respectivamente.

- Los elementos O, N y S tienden a concentrarse en los asfaltenos vírgenes con (3) respecto a la carga de donde se precipitaron, este comportamiento es típico. Al comparar las concentraciones del asfalteno virgen con los asfaltenos hidrotrados, se observa que el O y S tienden a disminuir y el N a incrementarse conforme aumenta la temperatura de reacción y también cuando la presión de operación es mayor como lo muestran los resultados de los asfaltenos de los productos del crudo Pesado 2 evaluado a las presiones de 70 y 100 kg/cm². También al aumentar la relación H₂/HC manteniendo constantes las otras variables de operación. las concentraciones del O y S disminuyen. El nitrógeno no tiene el mismo comportamiento que los otros heteroátomos, ya que la concentración de éste se incrementa en lugar de disminuir cuando la temperatura de hidrotratamiento es alta. La razón de encontrarse este efecto se debe a que el átomo de nitrógeno se localiza en la parte más céntrica de la molécula del asfalteno, que para removerlo se requiere desintegrar la parte de asfalteno donde el nitrógeno se encuentra alojado.
- (4) Los pesos moleculares determinados por el método VPO disminuyen en los asfaltenos hidrotratados conforme la temperatura de reacción se incrementa. Este efecto seguramente se deba a las reacciones de desalquilación del asfalteno durante el hidrotratamiento catalítico de las carga, lo que origina que los asfaltenos resulten con estructuras moleculares más condensadas. El asfalteno del crudo Pesado 1 tiene mayor peso molecular que el crudo Pesado 2, estos resultados indican que ambos asfaltenos tienen diferentes estructuras químicas.

	C.	Asfaltenos	Condiciones de reacción						
Elementos	Carga		Presión = 70 kg	d/cm^{2} , LHSV = 0.5	h ⁻¹ , Relación H ₂ /H	$C = 3000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$			
Crudo		Pesado 1	390°C	400°C	410°C	420°C			
С	84.30	81.86	81.04	81.58	82.58	83.81			
Н	11.69	7.49	7.08	6.93	6.9	5.98			
0	0.173	3.23	3.17	2.96	2.76	2.63			
Ν	0.301	1.07	1.97	1.98	1.98	2.07			
S	3.501	6.16	6.6	6.39	5.61	5.34			
Ni, ppm	53.40	399.02	359.7	431.6	482.99	500.76			
V, ppm	297.71	1584.32	1023.35	1095.03	1251.8	1256.65			
Peso molecular		4945	2785	2251	2076	1963			
Presión = 70 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /HC = 3000 ft ³ /bbl									
	Crudo l	Pesado 2	390°C	400°C	410°C	420°C			
С	82.58	80.090	82.52	82.82	83.51	84.77			
Н	11.40	7.390	6.96	6.82	6.6	5.92			
0	0.227	3.830	2.45	2.37	2.08	1.91			
Ν	0.489	1.290	1.44	1.61	1.64	1.63			
S	5.250	7.180	6.45	6.19	5.96	5.55			
Ni, ppm	87.1	51034	469.2	490.85	494.41	526.95			
V, ppm	448.0	1715.99	1314.41	1381.25	1544.24	1628.95			
Peso molecular		4193	3041	2890	2715	2636			
		•	Presión = 100 k	g/cm^2 , LHSV = 0.5	5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /l	HC=3000 ft ³ /bbl			
	Crudo j	pesado 2	390°C	400°C	410°C	420°C			
С	82.58	80.090	81.85	82.26	83.14	83.87			
Н	11.40	7.390	7.84	7.79	7.53	7.24			
0	0.227	3.830	2.48	2.33	2.12	1.99			
Ν	0.489	1.290	1.4	1.44	1.52	1.53			
S	5.250	7.180	6.26	6.01	5.51	5.18			
Ni, ppm	87.1	51034	407.83	444.52	476.45	521.25			
V, ppm	448.0	1715.99	1208.32	1289.5	1343.44	1385.32			
Peso molecular		4193	3078	2543	2466	2393			
			Presión = 70 kg	$/cm^{2}$, LHSV = 0.5	h ⁻¹ , Relación H ₂ /H	$C = 3000 \text{ ft}^3/\text{bbl}$			
	RA Crud	o Pesado 1	390°C	400°C	410°C	420°C			
С	83.14	80.870	83.12	83.75	84.44	84.95			
Н	11.14	6.770	6.41	6.22	6.09	5.99			
0	0.485	3.880	2.68	2.58	2.37	2.29			
Ν	0.500	1.350	1.43	1.39	1.42	1.48			
S	4.68	6.780	6.18	5.87	5.49	5.09			
Ni, ppm	85.25	355	428.00	441	485	513			
V, ppm	465.50	1389	1372	1488	1502	1520			
Presión = 100 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻¹ , Relación H ₂ /HC=3000 ft ³ /bbl									
	RA Crude	o Pesado 1	390°C	400°C	410°C	420°C			
С	83.14	80.870	82.68	82.95	83.43	84.26			
Н	11.14	6.770	7.11	7.05	6.96	6.61			
0	0.485	3.880	2.88	2.79	2.55	2.48			
N	0.500	1.350	1.24	1.29	1.25	1.3			
S	4.68	6.780	5.35	5.3	5.2	4.85			
Presión = 100 kg/cm ² , LHSV = 0.5 h ⁻² , Relación H ₂ /HC=5000 ft ² /bbl									
	RA Crude	o Pesado 1	390°C*	400°C	410°C	420°C			
C	83.14	80.870		82.32	83.22	83.98			
Н	11.14	6.770		7.94	7.63	7.5			
0	0.485	3.880		3.52	3.46	3.42			
N	0.500	1.350		1.21	1.22	1.27			
S	4.68	6.780		4.47	3.97	3.45			

Tabla 4.5. Análisis elemental de las cargas pesadas y de asfaltenos precipitados de las cargas y productos hidrotratados.

* Las pruebas de hidrotratamiento no se efectuaron a estas condiciones de operación.
4.6 Aromaticidad de los asfaltenos y sedimentos

4.6.1 Aromaticidad de los asfaltenos

Una manera de conocer la transformación química de los asfaltenos es mediante la relación atómica H/C, que significa el grado de polaridad o aromaticidad de la muestra y también la solubilidad de dicha muestra. Cuando la relación H/C decrece la molécula se va transformando a un compuesto condensado y altamente aromático. La relación atómica H/C (mol/mol) se calcula con la siguiente ecuación:

$$H/C = 11.9147 \left(\frac{H, \% \text{ peso}}{C, \% \text{ peso}} \right)$$
 (Ec. 4.2)

En la Figura 4.17 se reporta la relación H/C de los crudos Pesados 1 y 2, sus asfaltenos virgen y asfaltenos hidrotratados. La relación H/C para el crudo Pesado 1 es de 1.652 y para el asfalteno virgen es de 1.090, lo cual significa que el asfalteno es más aromático que el crudo total, en los asfaltenos de los productos hitratatados la relación H/C disminuye a 1.041, 1.012, 0.996 y 0.85 para las temperaturas de reacción de 390, 400, 410 y 420°C, respectivamente. Esto significa que los asfaltenos se condensan y se convierten a compuestos más aromáticos y además, la solubilidad de estos en el producto hidrotratado se reduce, por lo que se incrementa la formación de sedimentos.

Por otro lado, el crudo Pesado 2 presenta una relación H/C de 1.645 y su asfalteno es de 1.10. La aromaticidad de los asfaltenos transformados se incrementa conforme aumenta la temperatura de reacción, ya que la relación H/C disminuye de 1.0 a 0.83 y de 1.14 a 1.03 para las temperaturas de reacción de 390 y 420 y presiones de operación de 70 y 100 kg/cm², respectivamente. Como se observa a una presión alta de reacción el asfalteno es menos aromático, lo que significa es que está menos condensado o que está más hidrogenado.

Los resultados de la relación H/C para el crudo Pesado 1, muestran también que a partir de 400°C de temperatura de reacción, la relación H/C del asfalteno se reduce significativamente y es la temperatura en la cual se inició la formación de los sedimentos para este tipo de crudo. Para el caso del crudo Pesado 2, la relación H/C cambia significativamente después de 410°C y es la temperatura donde se inició la formación de sedimentos. Con lo anterior se sugiere que la formación de sedimentos está relacionada con el cambio de la relación H/C, es decir, que el aumento de la aromaticidad de los asfaltenos influyen en la precipitación de los sólidos para formar sedimentos y que se incrementa conforme aumenta la temperatura de reacción y se reduce cuando la presión de operación es alta. Esto concuerda con los resultados de formación de sedimentos para los tipos de crudos evaluados a las mismas condiciones de operación.

La relación de H/C de los asfaltenos vírgenes de los crudos Pesado 1 y 2 son similares, sin embargo, durante el hidrotratamiento los asfaltenos se transforman y parece ser que los del crudo Pesado 2 resultan ser más aromáticos y en consecuencia este crudo debería formar más sedimentos, sin embargo, los resultados difieren de este comportamiento, ya que con el

crudo Pesado 2 se obtuvo la menor formación de sedimentos con respecto al crudo Pesado 1 a las mismas condiciones de operación. Lo anterior significa que los asfaltenos de cada uno de los crudos presentan diferentes tipos de estructuras químicas y se puede confirmar con la variación del peso molecular de cada uno de estos compuestos. Otra razón puede deberse a un problema de solubilidad, ya que el crudo Pesado 1 tiene mayor contenido de fracción ligera (nafta) en comparación con el crudo Pesado 2, que a temperatura alta de reacción se favorece la solubilidad a la fracción no asfalténica (resinas) dejando libre a la molécula de asfalteno, provocando que se precipite para formar más cantidad de sedimentos.



Figura 4.17. Aromaticidad de los asfaltenos de los crudos Pesado 1 y Pesado 2 en función de la relación atómica H/C.

En la Figura 4.18 se muestra la relación atómica para del RA del crudo Pesado 1 (1.597), el asfalteno virgen (0.998) y los asfaltenos hidrotratados. Se observa que la aromaticidad más alta (menor H/C) se tiene con los asfaltenos hidrotratados a 70 kg/cm² y relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl. La aromaticidad de los asfaltenos es menor (mayor H/C) cuando la presión de operación es de 100 kg/cm² en comparación con la presión de 70 kg/cm² a la misma relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl, lo que refleja que a mayor presión se tiene mayor hidrogenación de los asfaltenos resultando con menor aromaticidad o que están menos condensados, y por consecuencia ayudan a reducir la precipitación de sólidos como lo confirmaron los resultados de formación de sedimentos para esta carga y condiciones de operación. En otras palabras, a una presión mayor de operación se reduce la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas.



Figura 4.18. Aromaticidad de los asfaltenos del residuo atmosférico en función de la relación atómica H/C.

4.6.2 Aromaticidad de los sedimentos

En la Tabla 4.6 se muestra la composición CHS de los sedimentos, asfaltenos hidrotratados del crudo Pesado 1 y de datos reportados en la literatura [7]. Con la información reportada de la literatura se confirma que el contenido de carbón aumenta con el incremento de la temperatura y disminuyen el hidrógeno y el azufre. Los sedimentos contienen la mayor concentración de carbón y menores cantidades de hidrógeno en comparación con los asfaltenos. El análisis elemental de estos compuestos sustenta la afirmación de que los sedimentos provienen de la descomposición química de los asfaltenos, ya que los elementos que se encuentran en los sedimentos y los asfaltenos son los mismos, y la diferencia únicamente radica en la concentración de los elementos.

En la composición elemental se observa que la concentración del azufre en los sedimentos es menor comparada con los asfaltenos a las mismas temperaturas de reacción. Esto se puede atribuir a la posición del átomo de azufre en los asfaltenos, el cual se localiza en la parte externa de la molécula, lo que favorece su remoción durante el hidrotratamiento catalítico y como consecuencia, la parte que se precipita como sedimentos arrastra menor cantidad de azufre.

Muestra	Temperatura	С	Н	S	H/C
	°C	% peso	% peso	% peso	mol/mol
	400	85.45	6.06	4.14	0.845
Sedimentos	410	86.06	5.89	3.99	0.815
	420	87.17	5.70	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.779
Asfaltenos de	390	81.04	7.08	6.60	1.041
productos hidrotratados del crudo Pesado 1.	400	81.58	6.93	6.39	1.012
	410	82.58	6.90	5.61	0.996
	420	83.81	5.98	5.34	0.850
	360	79.24	7.16	8.79	1.084
Asfaltenos*	380	79.88	7.05	7.77	1.061
(Prod. HDT RA	400	80.87	6.57	6.0	0.975
Kuwait)	420	81.27	6.17	4.61	0.911

Tabla 4.6. Análisis elemental CHS	v relación atómica H/C de los sedimentos y	v asfaltenos.

*Referencia [7].

En la Figura 4.19 se muestra la aromaticidad de los sedimentos mediante la relación atómica H/C y se observa que ésta es mayor en comparación con la aromaticidad de los asfaltenos hidrotratados del crudo Pesado 1 y de los asfaltenos reportados en la literatura [7]. Se observa también que conforme se aumentó la temperatura de reacción de 400 a 420°C la aromaticidad de los sedimentos fue siendo mayor y presenta un comportamiento lineal. La aromaticidad del asfalteno hidrotratado del crudo Pesado 1 cambia radicalmente después de 410°C y en este punto se encontró alta formación de sedimentos (0.433% peso), mientras que a 400°C la formación fue mínima (0.037% peso). La aromaticidad de los asfaltenos reportada de la literatura tiene un comportamiento más o menos lineal y también disminuve con el aumento de la temperatura de reacción. La relación H/C de los asfaltenos de los productos hidrotrados de la carga Pesada 1 y de la literatura, presentan el mismo comportamiento hasta 410°C de temperatura de reacción, sin embargo, a 420°C la aromaticidad del asfalteno hidrotratado del crudo Pesado 1 es alta. Este comportamiento se atribuye a la descomposición química de cada tipo de asfalteno en las cargas empleadas durante el hidrotratamiento. Los resultados de la literatura se derivan del hidrotratamiento de un residuo atmosférico de un crudo de Kuwait, mientras que la carga utilizada en este trabajo se trata de un crudo Pesado completo, y los asfaltenos en cada una de estas cargas indudablemente tienen diferentes tipos de estructuras químicas.

Con los resultados de la relación atómica H/C se concluye que los sedimentos son moléculas altamente aromáticas y condensadas, que son inestables e insolubles y que se precipitan como sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas del petróleo.



Figura 4.19. Efecto de la temperatura en la aromaticidad de los sedimentos y asfaltenos

4.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la micrografía de la Figura 4.20a con 500 aumentos (500x) se observa la morfología del asfalteno del crudo Pesado 1 (asfalteno virgen) y se trata de una partícula compacta, asociada al carbón, no es porosa y tampoco presenta fracturas o grietas. Sobre ésta se observan otras partículas que al realizar el aumento a 10000x (Figura 4.20b) se distinguen partículas con tamaños comprendidas entre 0.5 a 1.0 μ m de diámetro, que podrían ser atribuidas al mismo carbón.



Figura 4.20. Micrografías obtenidas por MEB para el asfalteno del crudo Pesado 1. (a) amplificación de 500x. (b) amplificación de 10000x.

En la Figura 4.21 se muestran las micrografías para los afaltenos del crudo Pesado 1, asfaltenos hidrotrados a 390 y 420°C y sedimentos amplificados a 10000x.

En la micrografía del asfalteno del crudo Pesado 1 se observa un fondo negro con partículas dispersas menores de 1.0 μ m de diámetro (Figura 4.21a). El asfalteno virgen sufrió una transformación cuando se hidrotrató a 390 y 420°C como se evidencia en las micrografías de las Figuras 4.21b y c. Se observan materiales porosos, compuesto de partículas con diámetros promedio menores de 1.0 μ m. Se observa también que dichas partículas se encuentran apiladas, y la morfología es más definida en el asfalteno hidrotrado a 420°C, donde las partículas son de tamaños más uniforme, mientras que en el asfalteno hidrotrado a 390°C se distinguen algunas partículas con diámetros >1.0 μ m.

En la Figura 4.21d se observa la micrografía del sedimento precipitado a 420°C, donde la forma de la partícula es de tipo laminar (hojuelas) con diámetros aproximados entre 1.0 a 2.0 μ m. La forma de las partículas del sedimento no es igual al de los asfaltenos hidrotratados a 390 y 420°C.





(a) Asfalteno crudo Pesado 1, (b) Asfalteno hitrotratado a 390°C, (c) Asfalteno hidrotratado a 420 °C, (d) Sedimento recuperado a 420 °C. La amplificación en todos los casos es de 10000x.

En la Figura 4.22 se muestran las micrografías del sedimento precipitado a 420°C a 1500x y 10000x, donde se confirma que las partículas son de tipo laminar. En la micrografía a 1500X (Figura 4.22a) se observan otros tipos de partículas más compactas y grandes, un acercamiento de esta partícula hasta 10000x (Figura 4.22b) revela su naturaleza compacta.

Las micrografías mostradas indican una transformación de la morfología del asfalteno virgen cuando éste se hidrotrató y del sedimento formado. El tamaño de la partícula compacta del asfalteno virgen se redujo en los asfaltenos hidrotrados y tiene una forma más definida y uniforme, mientras que en el sedimento la forma es laminar, lográndose distinguir partículas compactas.

En la literatura se reportan algunas micrografías de asfaltenos y de sólidos precipitados de una planta de desintegración catalítica FCC. La morfología y el tamaño de partículas que se observan son similares para el sedimento y asfalteno hidrotratado a 420°C [119-120].



Figura 4.22. Micrografías obtenidas por MEB para el sedimento recuperado a 420 °C. (a) amplificación de 1500x. (b) amplificación de 10000x.

Las muestras se le realizaron un análisis EDX (Energy Dispersive X-ray) para conocer cualitativamente los elementos presentes. En la Figura 4.23 se muestran los espectros del asfalteno del crudo Pesado 1, asfaltenos hidrotratados a 390 y 420°C y sedimento precipitado a 420°C. Los elementos identificados son el carbón, azufre y oxígeno, y el más abundante en todas las muestras es el carbón, seguido del azufre y oxígeno. Estos componentes encontrados concuerdan con el análisis elemental, sin embargo, en dicho análisis se cuantificaron el níquel y el vanadio, que no se detectaron en el EDX, y posiblemente se deba a que la concentración de los metales mencionados es baja (en ppm) para esta técnica.

En el asfalteno del crudo Pesado 1 y en el asfalteno hidrotratado a 390°C se detectó el Al en 1.5 keV, que no se esperaba encontrar basado en el análisis elemental previo. La presencia de este elemento podría atribuirse al error experimental del equipo o también por una contaminación externa.

Se ha considerado que la técnica de EDX no es tan confiable para afirmar fehacientemente la presencia cuantitativa de los elementos, sin embargo, en este estudio y reforzado en el análisis elemental, se confirma la presencia de carbón, azufre y oxígeno, tanto en los asfaltenos y sedimentos mostrados en los espectros de la Figura 4.23. Estos elementos identificados ayudan a constatar que los sedimentos provienen de una descomposición química de los asfaltenos.



Figura 4.23. Espectro EDX de los asfaltenos. (a) asfalteno del crudo Pesado 1, (b) asfalteno hidrotratado a 390°C, (c) asfalteno hidrotratado a 420°C, (d) sedimento precipitado a 420°C.

4.8 Resonancia magnética nuclear de ¹³C

En la Figura 4.24 se observan los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C (¹³C RMN) de los asfaltenos precipitados del crudo Pesado 1, asfaltenos de productos hidrotratados a temperaturas de reacción de 390 y 420°C y presión de 70 kg/cm² y sedimentos precipitados a 410 y 420°C. En la Figura 4.25 se observan también los espectros de los asfaltenos precipitados del crudo Pesado 2, de productos hidrotratados 390 y 420°C y presión de 70 kg/cm², y asfaltenos hidrotratados a las mismas temperaturas y presión de 100 kg/cm². La temperatura mínima de hidrotratatamiento (390°C) corresponde el punto donde no hubo formación de sedimentos y la máxima (420°C) fue donde se encontró alta formación.

Se aprecian diferencias entre los picos en los espectros que corresponden a los carbonos aromáticos y alifáticos, ya que los primeros aparecen entre 115 y 160 ppm, mientras que los segundos aparecen entre 10 y 45 ppm.

La información de la Figura 4.24 muestra lo siguiente:

- El espectro del sedimento precipitado a 410°C (A) indica una ligera presencia de carbonos alifáticos que desaparecen en los sedimento a 420°C como se observa en su espectro correspondiente (B). Lo anterior significa que el sedimento de mayor temperatura está constituido principalmente de compuestos aromáticos.
- En el espectro del asfalteno virgen del crudo pesado 1 (C) se observa un pico grande de carbonos alifáticos y se conserva en el asfalteno hidrotrado a 390°C (D), que sugiere que la molécula no sufrió una apreciable transformación química, y se confirma con el resultado de cuantificación de sedimentos, ya que a esta temperatura no se formaron dichos sedimentos. En el espectro del asfalteno hidrotratado a 420°C (E) se aprecia un pico pequeño de los carbonos alifáticos, que evidencia un cambio considerable de la molécula, y en este punto se detectó y cuantificó alta formación de sedimentos.
- Los espectros de los sedimentos y asfaltenos precipitados a 420°C (B y E) presentan "casi" el mismo tamaño del pico de los carbonos alifáticos, lo que afirma que ambas moléculas son altamente aromáticas.
- Los carbonos aromáticos prevalecen en todos los espectros, cuyos picos aromáticos son más grandes en los asfaltenos y menores en los sedimentos. Lo cual sugiere que los sedimentos son moléculas condensadas de menor peso molecular con respecto a los asfaltenos.
- La desaparición del pico de carbonos alifáticos en los sedimentos, sugiere que estos compuestos no tienen cadenas alquilícas, es decir, que la composición está orientada a moléculas aromáticas.

Carbonos aromáticos



Figura 4.24. Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C. (A) Sedimento 410°C, (B) Sedimento 420°C, (C) Asfalteno crudo Pesado 1, (D) Asfalteno hidrotratado a 390°C, (E) Asfalteno hidrotratado a 420°C.

En la Figura 4.25 se muestran los espectros de los asfaltenos virgen e hidrotratados del crudo Pesado 2. En todas las muestran prevalecen los carbonos alifáticos y aromáticos. No se aprecia una diferencia considerable entre los espectros del asfalteno virgen (A) y los hidrotratados a 390°C a presiones de 70 y 100 kg/cm² (B, D), respectivamente. A estas condiciones no se encontraron precipitaciones de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de la carga, y se debe a que los asfaltenos no sufrieron apreciables transformaciones moleculares.

En los espectros de los asfalteno hidrotrados a 420°C y presiones de 70 y 100 kg/cm² (C y E) siguen prevaleciendo los carbones alifáticos, que significa que a pesar de la severidad alta en las reacciones de hidrotratamiento catalítico, el asfalteno no se transforma en su totalidad, reforzando esta teoría en el sentido de que con este tipo de carga la formación de sedimentos fue menor con respecto a la carga del crudo Pesado 1.



Desplazamiento químico, δ (ppm)

Figura 4.25. Espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C.
(A) Asfalteno crudo Pesado 2, (B) Asfalteno hidrotratado: T=390°C, P=70 kg/cm²,
(C) Asfalteno hidrotratado: T=420°C, P=70 kg/cm², (D) Asfalteno hidrotratado: T=390°C, P=100 kg/cm², (E) Asfalteno hidrotratado: T=420°C, P=100 kg/cm².

4.9 Parámetros estructurales de los asfaltenos por ¹H RMN

En la Tabla 4.7 se detallan algunos parámetros estructurales obtenidos mediante la técnica de ¹H RMN para el asfalteno virgen de los crudos Pesados 1 y sus asfaltenos hidrotratados a 390 y 420°C a una presión de 70 kg/cm², así mismo se presenta el asfalteno virgen del crudo Pesado 2 y sus asfaltenos hidrotratados a las mismas temperaturas (390 y 420°C) y presiones de 70 y 100 kg/cm², respectivamente.

Dado que el asfalteno del crudo Pesado 1 tiene mayor peso molecular con respecto al crudo Pesado 2, el primero tiene mayor número promedio de carbonos por cadena alquílica (n), mayor número de anillos aromáticos (Ra), mayor porcentaje de sustitución de anillos aromáticos (As), mayor número de sustituyentes alquilo en los carbonos aromáticos (Csub), mayor número de carbonos aromáticos (Car) y alifáticos (Cal) y el mismo factor de aromaticidad (fa). Estos parámetros indican que los asfaltenos de cada crudo son diferentes en sus estructuras químicas y por consecuencia su transformación también está influenciada por el arreglo molecular y condiciones de operación.

El parámetro (n) disminuye conforme las temperaturas y presiones de operación se incrementan. Los asfaltenos hidrotratados del crudo pesado 2 resultan con mayor "n" con respecto al crudo Pesado 1 a las mismas condiciones de operación (390 y 420°C y presión

de 70 kg/cm²). Esto indica que se rompen más radicales de alquilo en los asfaltenos del crudo Pesado 1 en referencia al crudo Pesado 2. Lo anterior también se sustenta porque los asfaltenos hidrotratados del crudo Pesado 1 resultan con menor (Cal), a pesar de que en el asfalteno virgen del crudo mencionado se tiene mayor valor de este parámetro (203.69 vs 161.09).

El (Ra) se reduce en mayor cantidad en el asfalteno del crudo Pesado 1, ya que de 38.42 los valores diminuyen a 21.35 y 22.51 para las temperaturas de 390y 420°C, mientras en los asfaltenos del crudo Pesado 2, el Ra (28.63) varía a 29.07, 32.38, 25.78 y 20.61 para las temperaturas de reacción mencionadas y presiones de 70 y 100 kg/cm², respectivamente. Este parámetro puede sugerir que los anillos aromáticos de los asfaltenos del crudo Pesado 1 se desintegran más fácilmente que los asfaltenos del crudo Pesado 2, resultando que el asfalteno hidrotratado sea más inestable y por consecuencia se genera la formación de sedimentos. Las variaciones significativas del Ra se tuvieron a la temperatura de 420°C y fueron a estas condiciones donde se obtuvo la mayor formación de sedimentos. A mayor presión de operación se tiene menor Ra en los asfaltenos hidrotratados que puede deberse a una mayor hidrogenación de los anillos aromáticos que le confiere mejor estabilidad a los asfaltenos y como consecuencia se reduce la formación de sedimentos como se confirmó con los resultados de la cuantificación de estos sólidos, porque a mayor presión de operación se tiene menos formación de estos sólidos, porque a mayor presión de operación se tornación de dichos sedimentos.

El porcentaje de sustitución de anillos aromáticos (As) también se reduce conforme las condiciones de reacción aumentan. Esta variación puede ser derivada de que durante la reacción los grupos de anillos aromáticos se convierten en fracciones más ligeras que disminuyen su peso molecular debido a la modificación y disminución del tamaño de su molécula, sobre todo esta variación se observa más significativamente a la mayor temperatura de reacción (420°C) y menor presión (70 kg/cm²), donde también se encontraron las mayores formaciones de sedimentos.

El factor de aromaticidad (fa) tiende a incrementarse conforme se aumenta las condiciones de operación en el hidrotratamiento catalítico. Este incremento se debe a la disminución de los carbonos alifáticos y del número promedio de carbonos en las cadenas alquílicas, que como consecuencia los anillos aromáticos se concentran en los asfaltenos hidrotratados. El factor de aromaticidad cambia significativamente con el aumento de la temperatura. Un aumento apreciable de dicho factor significa que el asfalteno es altamente aromático y los valores más altos se obtuvieron a 420°C y 70 kg/cm² (0.59 para el asfalteno HDT del crudo Pesado 1 y 0.61 para el crudo Pesado 2), mientras que para la misma temperatura y presión de 100 kg/cm², el fa fue menor en el asfalteno HDT del crudo Pesado 2 (0.49). Lo anterior se ve reflejado en la formación de sedimentos, ya que a mayor temperatura se precipitaron mayor cantidad de dicho sedimentos (fa mayor) y a presión alta y una misma temperatura la formación de sedimentos.

A la temperatura de reacción de 390° C y presiones de 70 y 100 kg/cm² el fa de los asfaltenos de las cargas no cambiaron de manera apreciable en los asfaltenos hidrotratados, en consecuencia a estas condiciones no se tuvo formación de sedimentos.

de 11 para los astantenos e	dos resudos r y 2 y difutenos indiotratados.							
Parámetros estructurales		Condiciones de reacción						
Relación H ₂ /HC, ft ³ /bbl		3000			3000			
LHSV, h ⁻¹	Crudo	0.5		Crudo	0.5			
Presión, kg/cm ²	Pesado	70		Pesado	sado 70		100	
Temperatura, °C	1	390	420	2	390	420	390	420
Número de carbonos por cadena								
alquílica (n)	6.23	4.72	4.20	7.05	6.26	5.30	6.10	4.90
% peso de carbono aromático (% Car)	34.76	37.16	49.34	32.72	41.59	51.79	36.89	41.21
% peso de carbono aromático no								
puenteado, sustituído por grupos alquilo	7.56	9.30	8.20	6.72	6.53	6.22	7.37	8.72
% peso de carbono aromático no								
puenteado	17.46	19.62	23.05	16.47	21.78	23.22	17.57	21.54
Número de carbonos aromáticos (Car)	150.35	86.24	80.72	111.28	117.86	113.76	94.62	82.17
Número de carbonos aromáticos no								
puenteados (Cp)	75.52	45.54	37.70	56.02	61.72	51.01	45.06	42.95
Número de anillos aromáticos (Ra)	38.42	21.35	22.51	28.63	29.07	32.38	25.78	20.61
% de sustitución de carbonos aromáticos								
no puenteados en anillos aromáticos por								
grupos alquilo (As)	43.31	47.41	35.60	40.78	30.00	26.80	41.94	40.47
Número de sustituyentes alquilo en los								
carbonos aromáticos (Csub)	32.70	21.59	13.42	22.85	18.52	13.67	18.90	17.38
Número de carbonos alifáticos (Cal)	203.69	101.84	56.38	161.09	116.01	72.45	115.32	85.08
Factor de aromaticidad (fa)	0.42	0.46	0.59	0.41	0.50	0.61	0.45	0.49
Peso molecular*	4945	2785	1963	4193	3401	2636	3078	2393

Tabla 4.7. Parámetros estructurales obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de ¹H para los asfaltenos de los crudos Pesados 1 y 2 y asfaltenos hidrotratados.

*Determinado por el método de VPO.

Los cambios de los parámetros estructurales de los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico obtenidos por ¹H RMN y sobre todo a severidad alta de reacción relaciona la formación de sedimentos, y estos cambios de parámetros es más apreciable en los asfaltenos del crudo Pesado 1, y fue con esta carga con la que se obtuvo la mayor formación de sedimentos comparados con el crudo Pesado 2, lo que confirma que el tipo de carga y las condiciones de operación influyen directamente en la precipitación de los sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de cargas pesadas del petróleo. En una publicación previa se reportó la composición elemental y parámetros estructurales del asfalteno del crudo Maya y asfalteno hidrotratado a diferentes condiciones de operación y se encontró que tanto la composición y los parámetros dependen de la severidad de las condiciones de operación [121].

4.10 Difracción de rayos X

En la Figura 4.26 se detallan los difractogramas entre $2\theta = 0$ y 80° de los asfaltenos del crudo Pesado 1, asfaltenos hidrotratados a 390 y 420°C y sedimentos a 410 y 420°C. Las condiciones de operación utilizadas durante el hidrotratamiento catalítico de la carga fueron a una presión de 70 kg/cm² y relación H₂/HC de 3000 ft³/bbl.

Se ha reportado que el pico ubicado a $2\theta = 25-26^{\circ}$ corresponden a la distancia interplanar de las láminas aromáticas en los asfaltenos con orientación (002) [77-78, 105] y para la distancia entre cadenas saturadas corresponde a $2\theta = 18^{\circ}$ [77, 122]. Los valores encontrados en este trabajo corresponden a un promedio de 25° para los anillos aromáticos y de 18° para las cadenas alifáticas como se observa en la Figura 4.26.

En los difractogramas se distinguen picos bien definidos para los asfaltenos y sedimentos, esto es porque el asfalteno virgen e hidrotratado y los sedimentos contienen un arreglo cristalino por el apilamiento de los anillos aromáticos, y este arreglo se mantiene aún con el rompimiento de las cadenas alquílicas y de otras moléculas como los naftenos.

Con la información proporcionada por los difractogramas de los asfaltenos y sedimentos, se puede calcular los parámetros estructurales por la difracción de rayos X, ya que los anillos aromáticos apilados presentan un arreglo cristalino y son planos, y por lo tanto puede apilarse otros anillos aromáticos. Los parámetros estructurales son: distancia entre láminas aromáticas (d_M , Å), altura promedio del apilamiento de las láminas aromáticas (Lc, Å) y el número de láminas aromáticas (M). De igual forma se puede calcular estos mismos parámetros para las cadenas alifáticas (γ). No se calculó el diámetro de la placa aromática (L_a) a partir del pico (10) porque presenta poca intensidad y puede introducir mucha incertidumbre. En la Figura 4.27 se muestran los parámetros cristalinos basados en el modelo de un asfalteno [107, 122].

El cálculo de los parámetros se realizó a través de la deconvolución de las señales observadas utilizando una Gaussiana con ajuste mediante el software OrigenPro 7.0. En la Figura 4.28 se muestra un ejemplo de la deconvolución de la señal de los picos aromáticos y alifáticas del asfalteno del crudo Pesado 1, de igual se forma se hicieron para las señales de las otras muestras.



Figura 4.26. Difractogramas de asfaltenos y sedimentos.

(A) Sedimento 410°C, (B) Sedimento 420°C, (C) Asfalteno hidrotratado a 420°C, (D) Asfalteno hidrotratado a 390°C, (E). Asfalteno crudo Pesado 1.



Figura 4.27. Parámetros cristalinos de una molécula modelo de asfalteno.

En la Tabla 4.8 se resumen los resultados de los parámetros obtenido de la deconvolución de los picos de los difractogramas de cada asfalteno y sedimento. En la primera y segunda columnas se muestran los ángulos de difracción 2θ y en la tercera y cuarta columnas la amplitud de la altura media de los picos de las cadenas alifáticas y anillos aromáticos, respectivamente. Con esta información se calcularon d_M, Lc y M usando las ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8.

El asfalteno del crudo Pesado 1 presenta una distancia entre las láminas aromáticas (d_M) de 3.53 Å y de la cadena alquilíca es de 4.57 Å, que coinciden con los valores reportados en otros trabajos, mientras que la altura del apilamiento (Lc) es 15.18 y 63.15 Å y el número de láminas (M) es 4.31 y 18.89 Å, respectivamente.

La d_M en el asfalteno hidrotratado a 390°C se mantiene sin cambios (3.53 Å), sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción a 420°C la distancia interlaminar disminuye a 3.52, y en los sedimentos a 410 y 420°C éstas disminuyen aún más a 3.51 a 3.49. Se ha reportado que al grafito tiene una distancia entre las laminas aromáticas de 3.35 Å, el carbón amorfo de 3.55 Å y un semicoque de 3.52 Å [105, 123]. Estas muestras están constituidas de compuestos de carbón con anillos aromáticos. Basado en estos resultados, los asfaltenos hidrotratados presentan un arreglo de semicoque que algunas veces es referido como coque suave, mientras que los sedimentos tienden a comportarse como un coque.



Figura 4.28. Deconvolución de la señal del difractograma del asfalteno del crudo Pesado 1.

Referente a la altura del apilamiento de los anillos aromáticos (Lc) en el asfalteno del crudo Pesado 1 y de los asfaltenos hidrotratados, se observa que no sufren variaciones significantes y aún en el sedimento a 410°C (63.15, 64.10, 62.43 y 62.92 Å), sin embargo, en el sedimento a 420°C si existe un mayor apilamiento de anillos aromáticos, ya que la altura de los anillos es de 70.26 Å. La altura promedio del apilamiento es proporcional al número de láminas apiladas de anillos aromáticos, por tal motivo, M se mantiene sin cambios considerables en los asfaltenos del crudo Pesado 1, asfaltenos hidrotratados y sedimentos a 410°C (entre 18.89 - 19.27 láminas), solamente en el sedimento a 420°C se incrementa el número de láminas a 21.10. El hecho de tener más láminas de aromáticos en el sedimento a 420°C no significa que éste tenga mayor peso molecular, porque se encontró que conforme aumenta la temperatura de reacción, en los asfaltenos disminuye el peso molecular en comparación al asfalteno virgen. Esta observación puede deberse al apilamiento de anillos aromáticos condensados de menor peso molecular como consecuencia de la hidrodesintegración de las cadenas alquilíticas de los asfaltenos.

Con respecto a las cadenas alifáticas, d γ , Lc y M presentan variaciones más notorias y con tendencias no bien definidas, lo anterior puede deberse a que las cadenas alquilícas son las que se rompen más fácilmente a temperaturas altas de reacción y se reduce la cantidad de carbonos en la molécula, que podrían generar apilamientos irregulares. Otra causa es porque las cadenas alifáticas pueden estar en cualquier posición, mientras que los anillos aromáticos están en una posición plana, por lo que presenta una estructura con arreglo más definido que le confiere cristalinidad y por esta razón en todos los difractogramas que se mostraron en la Figura 4.26, los picos de la distancia entre las láminas aromáticas se distinguen claramente en todas las muestras de asfaltenos y sedimentos caracterizados.

Muestas de asfaltenos y sedimentos	Angulo de difracción		Amplitud de la altura media de los picos		d _M , Å		Lc, Å		М	
	20 alifatico	2θ aromático	$\omega = \Delta 2\theta$ alifatico	$\omega = \Delta 2\theta$ aromático	Cadena alquílica	Anillo aromático	Cadena alquílica	Anillo aromático	Cadena alquílica	Anillo aromático
Asfaltenos del crudo Pesado 1	19.44	25.22	10.67	2.58	4.57	3.53	15.18	63.15	4.31	18.89
Asfalteno HDT a 390°C	18.72	25.26	13.49	2.53	4.74	3.53	11.94	64.10	3.52	19.27
Asfalteno HDT a 420°C	17.57	25.29	17.56	2.61	5.05	3.52	9.16	62.43	2.82	18.73
Sedimento 410°C	16.79	25.32	18.24	2.59	5.28	3.51	8.81	62.92	2.67	18.89
Sedimento 420°C	18.09	25.48	17.26	2.32	4.90	3.49	9.33	70.26	2.90	21.10

Tabla 4.8. Parámetros cristalinos de los asfaltenos y sedimentos por DRX.

Los parámetros cristalinos de los asfaltenos y sedimentos por difracción de rayos X muestran que durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas existen cambios en el arreglo de los anillos aromáticos, causados por el rompimiento de las cadenas alquílicas y apilamiento de dichos anillos. Los anillos aromáticos prevalecen en el asfalteno virgen, asfaltenos hidrotratados y sedimentos formados, por lo que se tratan de los mismos compuestos, es decir, que contienen anillos aromáticos condensados y por lo tanto, los sedimentos provienen de la descomposición químicas de los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico.

4.11 Algunas evidencias del origen de la formación de sedimentos

Durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas del petróleo (Crudo Pesado 1, crudo Pesado 2 y residuo atmosférico del crudo Pesado 1) utilizadas en este trabajo se cuantificaron los sedimentos formados. Se encontró que a mayores condiciones de operación y sobre todo a temperatura alta de reacción, se formaron mayores cantidades de sedimentos. Con el crudo Pesado 1 se obtuvieron las formaciones más altas de sedimentos, el cual es un crudo pesado "más ligero" con respecto a las otras cargas (crudo Pesado 2 y residuo atmosférico del crudo Pesado 1). La primera razón del origen de los sedimentos se debe a un problema de solubilidad de los asfaltenos. La fracción ligera contenida en el crudo pesado (nafta) actúa como un disolvente de la fracción no asfalténica del asfalteno, y como consecuencia, los asfaltenos insolubles en la nafta se precipitan como sedimentos.

El análisis elemental de los asfaltenos de los crudos Pesados 1 y 2, y asfaltenos de productos hidrotratados, mostraron la presencia de los mismos elementos de C, H, O, N, S y metales Ni y V en los sedimentos, sin embargo, el C fue mayor y el H menor en los sedimentos con respecto a los asfaltenos de las cargas e hidrotratados. Esto confirma la mayor aromaticidad de los sedimentos basado en la relación atómica H/C, por lo que la formación de sedimentos se origina por un cambio de la composición química de los asfaltenos.

Con las técnicas específicas de caracterización empleadas en este estudio experimental proporcionaron distintos parámetros estructurales en los asfaltenos y sedimentos formados, para comprender los cambios que sufren los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) detectó que los asfaltenos del crudo Pesado 1 están conformadas de partículas sólidas compactas asociadas al carbón y son porosas. Los asfaltenos hidrotratados presentan partículas más pequeñas y apiladas, mientras que en los sedimentos se observaron también partículas compactas y de forma laminar e irregulares también asociada al carbón. Estos resultados también presentan una evidencia de la transformación morfológica de los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas en la formación de sedimentos.

La resonancia magnética nuclear de ¹³C mostró que durante el hidrotratamiento catalítico de la carga Pesada 1, los carbonos alifáticos van desapareciendo en los asfaltenos al incrementarse la temperatura de reacción y se concentra en carbonos aromáticos. Los sedimentos formados no contienen carbonos alifáticos en proporción alta, en consecuencia no presenta grupos alquílicos, lo que refleja que está constituido de compuestos altamente aromáticos. Los asfaltenos del crudo Pesado 2 sufrieron menores modificaciones en su estructura molecular y la formación de sedimentos fue menor con respecto al crudo Pesado 1 durante el hidrotratamiento catalítico.

La resonancia magnética nuclear de ¹H proporciona valores de la longitud promedio de cadenas alquílicas, el número de anillos aromáticos, el porcentaje de sustitución de anillos aromáticos y el factor de aromaticidad. La reducción de numero de las cadenas alquilíticas y aumento del factor de aromaticidad evidenciaron la desalquilación del asfalteno y

aumento de la aromaticidad, este cambio de aromaticidad se reflejó con la mayor formación de sedimentos.

La difracción de rayos X proporciona valores de parámetros cristalinos como la distancia promedio de las láminas aromáticas, la altura promedio del apilamiento de moléculas y el número de moléculas que se encuentran apiladas. Los resultaron confirmaron que en los sedimentos se tiene apilamiento de más láminas aromáticas, aunque en las muestras prevalecen los anillos aromáticos con arreglo definido con cristalinidad como se observó en en los difractogramas.

Teóricamente se ha propuesto que la precipitación de los asfaltenos durante el proceso de hidrotratamiento catalítico de cargas pesadas proviene de una pérdida del equilibrio de la micela del asfalteno constituido del mismo asfalteno (fase dispersa), las resinas, los aromáticos de bajo peso molecular y los saturados (fase continua). Durante el hidrotratamiento las resinas, que es la parte envolvente y disolvente de los asfaltenos se hidrogenan, perdiéndose el equilibrio de toda la molécula y los asfaltenos se vuelven incompatibles, insolubles y mayor aromaticidad, como consecuencia se precipitan como sólidos formando los sedimentos. En este trabajo, se demostró que las resinas se hidrogenan o se hidrodesintegran durante el hidrotratamiento de la carga como lo evidenció la prueba SARA (Saturado, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos).

Las rutas probables de la transformación de los asfaltenos pueden ser de las formas como se muestran en la Figura 4.29. Los sólidos precipitados pueden estar constituidos por diferentes tipos de carbón, denominados suaves o duros y está en función de su solubilidad en diferentes disolventes, como se indica a continuación:

- Asfaltenos: Insoluble en n-heptano, soluble en benceno, soluble en piridina.
- Carbenos: Insoluble en benceno, soluble en piridina.
- Carboides: Insoluble en benceno, soluble en piridina.
- Coque: Insoluble

En este trabajo no se estudió la solubilidad de los sedimentos en diferentes disolventes y no se conoce exactamente a que tipo de carbón pertenece dichos sedimentos, sin embargo, basado en la relación atómica H/C del carboide reportado en la literatura (0.8), los sedimentos formados pudieran pertenecer al carboide y coque, ya que los valores de H/C fueron de 0.845, 0.815 y 0.779 para las temperaturas de 400, 410 y 420°C, tendiendo dichos sedimentos hacia la forma del coque (aromaticidad alta). Esta evidencia muestra que los sedimentos provienen de la transformación química de los asfaltenos.

Los asfaltenos no tienen un arreglo estructural definido y pueden tomar diferentes formas, por lo que se consideran estructuras hipotéticas, constituida de láminas aromáticas enlazadas por cadenas alifáticas o de puentes de azufre. Durante el hidrotratamiento catalítico los enlaces alquílicos o de azufre se rompen para generar láminas aromáticas como se muestra en la Figura 4.30. Las cadenas alquílicas se rompen más fácilmente que el aglomerado aromático, por lo que se generan moléculas aromáticas condensadas que son inestables, incompatibles e insolubles que se precipitan, generando la formación de sedimentos.



Figura 4.29. Rutas probables de la transformación de asfaltenos.



Figura 4.30. Desintegración de cadenas alifáticas de los asfaltenos durante el hidrotramiento catalítico.

En la literatura se tiene reportado dos mecanismos para la formación de coque (sedimentos) como se muestra en la Figura 4.31 [15]. En la primera ruta la generación de coque se lleva a cabo por reacción de aromáticos simples (resinas) y en la segunda ruta por aromáticos complejos (asfaltenos). Los esquemas que se muestras corresponden a reacciones de condensación por radicales libres, sin embargo, en este trabajo se descarta este mecanismo, ya que los radicales libres que se forman a temperatura alta de reacción por el rompimiento del enlace C-C, sobre todo en la hidrodesintegración catalítica de los cadenas alquilícas, se saturan con el hidrógeno presente en la reacción. La formación de sedimentos por esta reacción química es favorecida en los procesos de desintegración térmica o termólisis donde se forman las especies reactivas que reaccionan con otras para formar el coque.

En el caso de tenerse reacciones por radicales libres durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas del petróleo, los pesos moleculares de los asfaltenos hidrotratados tenderían a aumentar [15]. Los resultados de este trabajo lo contradicen porque mostraron que al incrementar la temperatura y presiones de operaciones, los pesos moleculares fueron menores. Sin embargo, los productos del hidrotratamiento catalítico del crudo pesado mostraron un incremento del número de bromo como resultado de una formación de olefinas por la hidrodesintegración de dicha carga que se favoreció a temperatura alta de reacción. Estas olefinas se pueden polimerizar para formar gomas como resultado de las reacciones de autoxidación precedida por el mecanismo de radicales libres [15]. Las gomas formadas resultan ser insolubles e incrementan la cantidad de sedimentos en el producto. Lo anterior se confirmó en un trabajo previo [99], ya que se encontró que el producto hidrotratado solamente puede mantener su estabilidad durante 2 días de almacenamiento. Después de este tiempo, la cantidad de sedimentos que se cuantifican es mayor con respecto al producto hidrotratado que se recupera inicialmente, que se debe a la polimerización de las olefinas y que se comprobó con el número de bromo, ya que con el paso del tiempo de almacenamiento, el número de bromo fue disminuyendo.



Figura 4.31. Formación de coque a partir de (a) aromáticos simples y (b) aromáticos complejos como los asfaltenos.

Los cambios de los parámetros estructurales de los asfaltenos y de los sedimentos, envuelven una estrecha relación en su composición, por lo que se afirma que la formación de los sedimentos proviene de una descomposición química de los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas, y que resulta ser influenciada por las condiciones de operación y composición química de los asfaltenos y no por la cantidad de dichos asfaltenos contenidos en la carga. La solubilidad de los sólidos formados juega un papel importante en todo el líquido del crudo pesado hidrotratado, y la pérdida de esta solubilidad provoca la precipitación de los sedimentos.

La precipitación de los asfaltenos durante el hidroprocesamiento de las cargas pesadas del petróleo es un mecanismo complicado y en resumen las causas son:

- Los asfaltenos llegan a ser menos solubles en la fracción no asfalténica
- La fracción no asfáltenica no es capaz de solubilizar a los asfaltenos debido a la transformación química
- Que pudieran formarse más asfaltenos durante la conversión de los compuestos no asfalténicas
- Hidrodesintegración de resinas, asfaltenos y desalquilación.
- Se produce inestabilidad e incompatibilidad.

La inestabilidad de la muestra se pudo evidenciar con la destilación de un crudo mejorado después de dos meses de almacenamiento, en el cual se detectó la presencia de un compuesto color amarillo durante la destilación como se observa en la Figura 4.32. Esta se puede atribuir al grado de insaturación de las especies olefínicas en el producto hidrotratado que se polimerizaron en el periodo largo de resguardo.



Figura 4.32. Presencia de gomas color amarillo durante la destilación de un crudo mejorado después un largo periodo de almacenamiento.

CONCLUSIONES

Derivado de los resultados experimentales obtenidos de este trabajo, se concluye lo siguiente:

- Se hidrotrataron tres tipos de cargas pesadas del petróleo (crudo Pesado 1, crudo Pesado 2 y residuo atmosférico del crudo Pesado1), empleando condiciones de reacción en el orden de baja, moderada y alta severidad. El tipo de carga y las condiciones de operación repercutieron en la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico.
- La formación de sedimentos fue mayor con el crudo Pesado 1, menor con el crudo Pesado 2 y también menor con RA del crudo Pesado 1. La eliminación de la fracción ligera del crudo Pesado 1 se tradujo en una menor reducción de formación de sedimentos, atribuyéndose que la parte ligera del crudo (nafta) actúa como un disolvente de la parte no asfalténica incluyendo las resinas con la consecuente formación de sedimentos.
- Con el aumento de la relación H₂/HC y presiones de operación se disminuyó la formación de sedimentos, atribuido a una mayor hidrogenación de los compuestos insaturados en la carga. La temperatura de reacción es la variable que tuvo el mayor efecto en la formación de sedimentos.
- Se distinguieron tres fases de formación de sedimentos dependiendo de la temperatura de reacción y del tipo de carga: No formación (<400°C), formación moderada (400-420°C) y formación alta (>420°C).
- En análisis SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos, en los productos hidrotratados revelaron un aumento de saturados y aromáticos y una disminución de las resinas y asfaltenos, este comportamiento se observó al aumentar la temperatura de reacción. Los resultados confirmaron que existe una transformación química de los compuestos durante el hidrotratamiento catalítico y se tiene una pérdida de la fuerza disolvente de los maltenos (S+A+R) con la consecuente formación de sedimentos.
- La formación de sedimentos se relacionó con la conversión de los asfaltenos y con la conversión de residuos 538°C+, confirmándose que no existe formación de sedimentos si las conversiones de los asfaltenos y residuos 538°C+ son menores o iguales al 60 y 50%, respectivamente.
- El análisis elemental de los asfaltenos y sedimentos constató que éstos tienen la misma composición química en diferentes concentraciones de CHONS y metales Ni y V, y con el análisis EDX se confirmó cualitativamente la presencia de carbón, azufre y oxígeno, por lo tanto, los sedimentos formados durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas provienen de una descomposición química de los asfaltenos.
- El peso molecular del asfalteno de crudo Pesado 1 fue mayor que el del crudo Pesado 2, que se atribuye al arreglo estructural de la molécula en cada crudo. El peso molecular disminuyó en los asfaltenos con el incremento de la temperatura de reacción.
- La relación atómica H/C mostró mayor aromaticidad en los sedimentos y menor en los asfaltenos de los crudos pesados y asfaltenos hidrotratados, por consecuencia los sedimentos son moléculas altamente aromáticas y condensadas, inestables e insolubles. También se observó que a medida que se incrementó la temperatura de reacción, la aromaticidad de los asfaltenos aumentó y se tuvo mayor formación de sedimentos.

- La caracterización de los sedimentos y asfaltenos por microscopía electrónica de barrido reveló una transformación en la morfología del asfalteno cuando éste se hidrotrató y también del sedimento formado.
- La caracterización por resonancia magnética nuclear ¹³C mostró que durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas, los carbonos alifáticos en los asfaltenos van desapareciendo con el incremento de la temperatura de reacción, concentrándose en carbonos aromáticos. Los sedimentos formados no contienen carbonos alifáticos en proporción alta, lo que refleja que la composición está orientada a moléculas aromáticas. Los asfaltenos del crudo Pesado 2 sufrieron pocas modificaciones en su estructura molecular con respecto a los asfaltenos del crudo Pesado 1, la formación de sedimentos fue menor con el hidrotratamiento del crudo pesado 2.
- Los parámetros estructurales tales como la longitud promedio de cadenas alquílicas, el número de anillos aromáticos, el porcentaje de sustitución de anillos aromáticos y el factor de aromaticidad determinados por resonancia magnética nuclear de ¹H evidenciaron la desalquilación del asfalteno y un aumento de la aromaticidad durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas. El incremento de la aromaticidad se reflejó con la mayor formación de sedimentos.
- La caracterización por difracción de rayos X mostró que durante el hidrotratamiento catalítico de las cargas pesadas existen cambios en el arreglo de los anillos aromáticos de los asfaltenos y de los sedimentos, causados por el rompimiento de las cadenas alquílicas y apilamiento de dichos anillos. Se confirmó también que los sedimentos tienen apilamiento de más láminas aromáticas.
- Con la caracterización de los asfaltenos y sedimentos, se confirma que la formación de los sedimentos durante el hidrotratamiento de las cargas pesadas provienen de un cambio significativo en la composición química de los asfaltenos contenidos en las cargas pesadas.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS A FUTURO

Con el fin de continuar con la caracterización de los sedimentos y minimizar la formación de éstos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Estudiar la solubilidad de los sedimentos en diferentes disolventes para poder determinar su estructura molecular mediante otras técnicas como ¹H RMN o VPO.
- Realizar estudios para eliminar los precursores de la formación de sedimentos, mediante el desasfaltado de la carga pesada del petróleo e hidrotratamiento de la fracción libre de asfaltenos para obtener productos mejorados.
- Realizar estudios experimentales de hidrotratamiento catalítico con adición de compuestos altamente aromáticos de bajo peso molecular como las corrientes de aceite cíclico ligero (ACL) o aceite cíclico pesado (ACP), que favorezcan las conversiones mayores de residuos con la mínima formación de sedimentos.
- Realizar estudios experimentales de hidrogenación después de la hidrodesintegración catalítica de la carga pesada del petróleo.
- Realizar estudios experimentales en dos etapas de reacción con mayor hidrogenación de anillos aromáticos del asfalteno a baja temperatura y presión alta y posterior hidrodesintegración catalítica a temperatura alta de reacción.
- Separar, recuperar y caracterizar las resinas de los asfaltenos del crudo pesado y de asfaltenos hidrotratados para conocer la pérdida de solubilidad de dichas resinas durante el hidrotratamiento catalítico y su influencia en la formación de sedimentos.

BIBLIOGRAFIA

- 1. D. A. Storm, S. J. Decanio, J. C. Edwards, E. Y. Sheu, "Slugde Formation During Heavy Oil Upgrading", *Proceedings of the 6th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands*, Houston, Texas, February 12-17 (1995) 365-372.
- 2. J. Bartholdy, S. I. Andarsen, "Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating", *Energy Fuels*, 14 (2000) 52-55.
- 3. J. G. Speight, The Desulfurization of Heavy Oils and Residua, 2° Edition, Marcel Dekker, Inc., 2000.
- 4. E. Furimsky, "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177-206.
- 5. K. Fujita, S. Abe, Y. Inoue, F. L. Platenga, B. Leliveld, "New developments in resid hydroprocessing", Petroleum Technology Quarterly, Q1 (2002) 51-55.
- 6. J. Bartholdy, R. Lauridsen, M. Mejilholm, S. I. Andersen, "Effect of Hydrotreating on Products Slugde Satability", *Energy Fuels*, 15 (2001) 1059-1062
- 7. K. Matsushita, A. Marafi, A. Hauser, A. Stanislaus, "Relation between relative solubility of asphaltenes in the product oil and coke deposition in residue hydroprocessing", *Fuel*, 83 (2004) 1669-1674.
- 8. T. F. Yen, G. V. Chilingarian, Asphaltenes and Asphalts, 1, Developments in petroleum science, 40A, Elsevier Sciencie B. V. 1994.
- 9. S. I. Andersen, J. G. Speight, "Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation", *J. Pet. Sci. Eng.*, 22 (1999) 53-66.
- 10. L. Carbognani, "Dissolution of solid deposits and asphaltenes isolated from crude oil production facilities", *Energy Fuels*, 15 (2001) 1013-1020.
- 11. I. Gawel, D. Bociarska, P. Bisckupski, "Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua", *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 89-94.
- 12. S. Inoue, T. Takatsuka, Y. Wada, S. Nakata, T. Ono, "A new concept for catalysts of asphaltene conversion", *Catalysis Today*, 43 (1998) 225-227.
- 13. S. Inoue, S. Asaoka, M. Nakamura, "Recent trends of industrial catalysts for resid hydroprocessing in Japan", *Catalysis Surveys from Japan*, 2 (1998) 87-97.
- 14. A. Stanislaus, A. Hauser, M. Marafi, "Investigation of the mechanism of sediment formation in residual oil hydrocracking process though characterization of sediment deposits", *Catalysis Today*, 109 (2005) 167-177.
- 15. J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Third edition, Marcel Dekker, Inc. 1999.
- 16. M. R. Gray, Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils, Marcel Dekker, Inc, 1994.
- 17. J. G. Speight, Handbook of Petroleum Analysis, John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- 18. M. T. Gómez, J. Ancheyta, G. Marroquín, F. Alonso, G. Betancourt, G. Centeno, "Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo", *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 47, 3 (2003) 260-266.
- 19. J. P. Wauquier, Petroleum Refining, Editions Technip, Institut Francais du Pétrole Publications, 1995.
- 20. Tipos de petróleos crudos. http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm
- 21. http://www.eia.doe.gov/emeu/international/oilreserves.html
- 22. http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/topworldtables1_2.html
- 23. http://www.battelle.org/Environment/publications/EnvUpdates/fall2003/article9.stm
- 24. http://www.radford.edu/~wkovarik/oil/3unconventional.html

- 25. http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_reserves
- 26. Reserva de hidrocarburos. http://www.energia.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/ee/
- 27. Anuario estadístico Pemex (2004). http://www.pep.pemex.com
- H. Kum, J. J. García, A. Morales, P. L. Caprioli, R. E. Galiasso, A. A. Salazar, "Hidrotratamiento de crudos pesados y residuos", *Revista Técnica Intevep*, 5, 1, (1985) 17-27.
- 29. A. E. Espinal, M. D. Poggioli, "Puesta a punto de un equipo continuo a escala laboratorio para la desmetalización y desulfuración via microondas de crudos extrapesados venezolanos", Reporte miniproyecto de Ingeniería Química, *Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolivar*, Venezuela (2002)
- 30. G. Marroquín, Reducción de aromáticos en combustible diesel mediante hidrotratamiento catalítico, *Tesis de Maestría, ESIQIE-IPN*, México, D. F. 1999.
- R. del Rosal, "Estudio de factibilidad técnico-económico de la ampliación del Sistema Nacional de Refinación" Investigación tecnológica, publicación de la Academia de Ingeniería, A. C. (2002). http://www.ai.org.mx/revista/numero_seis/Ing_rodolfo_del_rosal_diaz.html
- 32. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquín, A. M. Pérez, S. K. Maity, Ma. T. Cortez, R. del Río, "An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating", *Energy Fuels*, 15 (2001) 120-127.
- 33. M. J. Girgis, B. C. Gates, "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021–2058.
- 34. C, S. Hsu, P. R. Robinson, Practical advances in petroleum processing, Volume 1, Springer, 2006.
- 35. B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. Schuit, Chemistry of catalytic process, Mc Graw Hill Inc., New York, 1979, 392–403.
- 36. A. F. Sartor, C. A. Treviño, J. G. Welch, "Desulfurization of North slope vacuum gas oils", NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, (1979) 25–57.
- G. Marroquín, Aprovechamiento del aceite cíclico ligero del proceso de desintegración catalítica (FCC) para la formulación de combustible diesel para la formulación de combustible diesel automotriz en México, Tesis de licenciatura, ESIQIE-IPN, México, D. F., 1994.
- 38. J. Cherzer, A. J. Gruia, Hydrocracking science and technology, Marcel Dekker, Inc., 1996.
- 39. M. S. Rana, V. Sámaro, J. Ancheyta, J. A. I. Díaz, "A review of recent advances on process Technologies for upgrading of heavy oils and residua", *Fuel*, 86 (2007) 1216-1231.
- 40. C. S. Hsu, P. R. Robinson, Practical advances in petroleum processing, Volume 2, Springer, 2006.
- 41. R. E. Galván, Hidrodesintegración de residuos pesados del petróleo para la obtención de hidrocarburos valiosos y su integración en los esquemas de refinación nacionales, Tesis Profesional, ESIQIE–IPN, México D. F., 1994.
- 42. J. H. Gary, G. E. Handwerk, Petroleum refining technology and economics, Marcel Dekker Inc., 1994.
- 43. C. Gómez, Tipos de sistemas reaccionantes para el hidrotratamiento de residuos pesados del petróleo, Tesis Profesional, ESIQIE–IPN, México, D. F., 2005.
- 44. C. Esteban, Estudio de la cinética de la hidrodesulfuración de diesel primario en un reactor intermitente, Tesis Profesional, ESIQIE–IPN, México, D. F., 2004.

- 45. J. Ancheyta, J. G. Speight, Hydroprocessing of heavy oils and residua, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- 46. R. Rosal, F. V. Diez, H. Sastre, "Catalizadores de Hidrotratamiento (1) Estructura y Propiedades", *Ingeniería Química*, Mayo, (1993) 152-153.
- 47. N. K. Nag, J. R. Graham, W. F. Johns, S. J. Penny, "New support finds application in severe hydrotreating", NPRA Annual Meeting, March 19-21 (1989).
- 48. C. T. Adams, A. A. del Paggio, H. Schaper, W. H. J. Stork, W. K. Shiflett, "Hydroprocess catalyst selection", *Hydrocarbon Processing*, September (1989).
- 49. S. Trasobares, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. T. Martínez, D. Severin, L. Brouwer, "Kinetics of conradson residue conversion in the catalytic hydroprocessing of a Maya Residue", *Ind. Eng. Chem Res.*, 37 (1998) 11-14.
- 50. E. Furimsky, E. F. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts", *Catalysis Today*, 52 (4) (1999) 381-495.
- 51. H. Groenzin, O. Mullins, "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Resources", *Energy Fuels*, 14 (2000) 677-684.
- 52. S. Terai, H. Fukuyama, K. Uehara, K. Fujimoto, "Hydrocracking of heavy oil using iron-active carbon catalyst–Importance of mesopore structure of active carbon", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 43, Junuary (2000) 17-23.
- 53. H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, Hydrotreating catalysis, Springer, 1996.
- 54. H. Hallie, " Experience reveals best presulfiding techniques for HDS and HDN catalysts", Oil & Gas Journal, December 20, (1982).
- 55. F. Gorra, G. Scribano, A. P. Christensen, K. Vibeke, C. O. Gaetano, "New catalyst, improved presulfiding result in 4+ year hydrotreater run", *Oil & Gas Journal*, August 23 (1993) 41-42.
- 56. Y. Morimura, S. Nakata, T. Takatsuka, M. Nakamura, "Studies on catalytic hydrotreating of heavy residua (Part 2) effect of presulfiding on performance of hydrodesulfurization catalyst", *Sekiyu Gakkaishi*, 38 (1995).
- 57. P. Arnoldy, J.A.M. Van Den Heijkant, G. D. De Bok, J. A. Moulijn, "Temperature-Programmed sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ catalysts", *Journal of Catalysis*, 92 (1985) 45-53.
- 58. NPRA Q&A-1, "Presulfiding, FCC olefins focus of catalyst sessions", Oil & Gas Journal, Mar. 16 (1992) 39-41.
- 59. C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyère, P. Dufresne, "Sulfidation of an alumina supported CoMo hydrotreating catalysts: variation of the S/(Co+Mo) ratio with the sulfiding temperature", *Catalysis Today*, 45 (1998) 344-345.
- 60. L. I. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo, "Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/γ-Al₂O₃ (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions", *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 62-67.
- 61. S. Blashka, G. Bond, D. Ward, "New presulfurized catalyst reduces exotherm potential in hydrocrackers", *Oil & Gas Journal*, Jan. 5 (1998) 36-38.
- 62. G. Marroquín, J. Ancheyta, J. A. I. Díaz, "On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst", *Catalysis Today*, 98 (2004) 75-81.
- I. Osorio, Efecto de las condiciones de reacción en la formación de sedimentos durante el hidrotratamiento de crudo pesado, Tesis Profesional, ESIQIE–IPN, México, D. F. (2005).
- 64. Método estándar ASTM D 4870-04, "Standard test method for determination of total sediment in residual fuels", 2004.

- 65. R. D. Langenkamp, Handbook of oil industry terms and phrases, 5th edition, PennWell Books, 1994.
- 66. S. Rahmani, W. McCaffrey, M. R. Gray, "Kinetics of Solvent Interaction with Asphaltenes during Coke Formation", *Energy Fuels*, 16 (2000) 148-154.
- 67. H. Seki, F. Kumata, "Structural Change of Petroleum Asphaltene and Resins by Hydrodemetallization", *Energy Fuels*, 14 (2000) 980-985.
- 68. C. Takeuchi, T. Fukul, M. Nakamura, Y. Shiroto, "Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 1. Processing of Heavy oils by Catalytic Hydroprocessing and Solvent Deasphalting", *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 22 (1983) 236-242.
- 69. S. Asaoka, S. Nakata, Y. Shiroto, C. Takeuchi, T. Shiroto, "Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 2. Study of Changes in Asphaltene Structure During Catalytic Hydroprocessing", *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 22 (1983) 242-242-248.
- 70. B. C. Groce, "Controlling Hydrotreater Fouling Problem Identification is Key to Cost-Effective Solutions", Paper presented at the NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 20-22 (1994).
- 71. Fundamentos de los asfaltenos. http://www.lloydminsterheavyoil.com/asphaltenes.htm
- 72. T. F. Yen, G. V. Chilingarian, Asphaltenes and Asphalts, 2, Developments in petroleum science, 40B, Elsevier Sciencie B. V. 2000.
- 73. Depósito de asfaltenos y su control. http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control_html
- 74. Tutorial de las fases de asfaltenos y crudos pesados. http://www.solublesolutions.com/petmacTutorial.html
- 75. R. B. Long, Chemistry of asphaltenes (The concept of asphaltenes), based on symposium by Division of Petroleum Chemistry at the 178th meeting ACS, Washington D. C., (1981) 53-60.
- J. G. Speight, "The chemistry and physics of reactor engineering", Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE-2006), Mexico City, Mexico, April 19-21, 2006.
- 77. E. García Figueroa, Caracterización estructural de aceites y materiales asfalténicos, Tesis de maestría, ESFM-IPN, México, D. F. 2003.
- F. Trejo, Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados, Tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, México, D. F. 2006.
- 79. T. Aiba, H. Kaji, T. Suzuki, "Residue thermal cracking by the Eureka process", *Chem. Eng. Prog.* 77(2) (1981) 37-44.
- 80. Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, Y. Sugimoto, "Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil", *Journal of Catalysis*, 83 (1983) 371-383.
- 81. I. Mochida, X.-Z. Zhao, K. Sakanishi, "Catalytic two-stage hydrocracking of Arabian vacuum residue at a high conversion level without slugde formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 334-337.
- 82. E. Hong, P. Watkinson, "A study of asphaltene solubility and precipitation", *Fuel*, 83 (2004) 1881-1887.
- 83. T. Takahashi, H. Higashi, T. Kai, "Development of a new hydrodemetallization catalyst for deep desulfurization of atmospheric residue and the effect of reaction temperature on catalyst deactivation", *Catalysis today*, 104 (2005) 76-85.

- 84. I. Mochida, X.-Z. Zhao, K. Sakanishi, "Structure and properties of sludges produced in the catalytic hydrocracking of vaccum residue", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 418-421.
- 85. G. Sebor, S. Reynoso, M. Hájek, O. Weisser, J. Mostecký, "Study of hydrogenation of Petroleum Asphaltenes", *Collection Czechoslovak Chem. Commun*, 46 (1981) 409-418.
- 86. D. A. Storm, S. J. Decanio, J. C. Edwards, E. Y. Sheu, "Sediment formation during Heavy Upgrading", *Petroleum Siente and Technology*, 15 (1,2) (1997) 77-102.
- 87. J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquín, "Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes", *Energy Fuels*, 17 (2003) 1233-1238.
- 88. K. Usua, K. Kidena, S. Murata, M. Nombra, W. Trisunaryanti, "Catalytic hydrocracking of petroleum-derived asphaltenes by transition metal-loaded zeolita catalysts", *Fuel*, 83 (2004) 1899-1906.
- 89. M. Marafi, A. Al-Barood, A. Stanislaus, "Effect of diluents in controlling sediment formation during catalytic hydrocracking of Kuwait vacuum residue", *Petroleum Science and Technology*, 23 (2005) 899-908.
- 90. I. Mochida, X. Z. Zhao, K. Sakanishi, "Suppression of sludge formation by two-stage hydrocracking of vacuum residue at high conversion", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, (1990) 2324-2327.
- 91. E. C. Robert, I. Merdrignac, B. Rebours, V. Harlé, S. Kressmann, J. Colyar, "Contribution of analytical tools for the understanding of sediment formation: Aplication to H-Oil Process", *Petroleum Sciencie and Technology*, 121 (3,4) (2003) 615-623.
- T. Takatsuka, Y. Wada, S. Hirohama, Y. Fukui, "A prediction model for dry sludge formation in residue hydroconversion", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 22, 3 (1989) 298-303.
- 93. T. Takatsuka, Y. Wada, S. Hirohama, S. Komatsu "More insights into the in situ liquid phase equilibrium in the ABC processes", The symposium (144) Fundamentals of Resid Upgrading, AIChE 1988 Annual Meeting, Washington, DC, Nov. 27-Dec. 2, (1988).
- 94. W. I. Beaton, R. J. Bertolacini, "Resid Hydroprocessing at Amoco", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 33(3&4) (1991) 281-317.
- 95. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, F. Alonso, E. Garciafigueroa, "Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions", *Energy Fuels*, 16 (2002) 1438-1443.
- 96. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, "Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. (II) Effect of temperature during time-on-stream", *Energy Fuels*, 17 (2003) 462-467.
- 97. Método estándar ASTM D 3279-97, "Standard test method for n-heptane insolubles", 2002.
- 98. G. Centeno, F. Trejo, J. Ancheyta, A. Carlos, "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión", *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 48 (2004) 179-188.
- 99. M. T. Gómez, G. Marroquín, J. Ancheyta, M. I. Soto, G. Centeno, "Inestabilidad de muestras obtenidas durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo", *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 47, 4 (2003) 307-312.
- 100.Método estándar ASTM D 2007-03, "Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method", 2004.

- 101.Método estándar ASTM D 5291-02, "Standard test methods for instrumental determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum products and lubricants", 2002.
- 102.Método estándar ASTM D 5863-00a, "Standard test methods for determination of níckel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry", 2005.
- 103.Francis Rouessac, Annick Rouessac, Análisis químico método y técnicas instrumentales modernas, Mc Graw Hill, 2003.
- 104.R. Tanaka, E. Sato, J. E. Hunt, R. E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi, "Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle Xray scattering", *Energy Fuel*, 18 (2004) 1118-1125.
- 105.Método estándar ASTM D 5187-91, "Standard test method for determination of crystallite size (Lc of calcined petroleum) coke by X-ray diffraction", 2007.
- 106.R. Wandas, "Structural Characterization of Asphaltenes from Raw and desulfurized vacuum residue and correlation between asphaltene content and the tendency of sediment formation in H-oil heavy products" *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 153–168.
- 107.J. Christopher, A. S. Sarpal, G. S. Kapur, A. Krishna, B. R. Tyagi, M. C. Jain, S. K. Jain, Akhilesh K. Bhatnagar, "Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonante spectroscopy and X-ray diffractometry", *Fuel*, 75,8 (1996) 999-1008.
- 108.V. Calemma, P. Iwanski, M. Nali, R. Scotti, L. Montanari, "Structural characterization of asphaltenes of different origins", *Energy Fuels*, 9(2) (1995) 225-230.
- 109.V. Bansal, M. B. Patel, A. S. Sarpal, "Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques", *Petroleum Science and Technology*, 22(11&12) (2004) 1401–1426.
- 110.Método estándar ASTM D 2503-92, "Standard test methods for relative molecular mass (Molecular weight) of hydrocarbons by thermoelectric measurement of vapor pressure", 2004.
- 111.Método estándar ASTM D 287-92, "Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products (hydrometer Method", 1999.
- 112.Método estándar ASTM D 70-03, "Standard test methods for density of semi-solid bituminous materials (Pycnometer method)", 2003.
- 113.Método estándar ASTM D 1298-99, "Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method", 2004.
- 114.Método estándar ASTM D 1159-01, "Standard test method for Bromine numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration", 2004.
- 115.Método estándar ASTM D 482-03, "Standard test method for ash from petroleum products", 2004.
- 116.Método estándar ASTM D 1160-03, "Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure", 2004.
- 117. Método estándar ASTM D 4294-03, "Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry", 2004.

- 118.G. Marroquín, J. Ancheyta, A. Pérez, G. Betancourt, "Evaluación de las condiciones óptimas para la máxima hidrogenación de aromáticos en el diesel primario", *XV Congreso Nacional de Termodinámica*, Oaxaca, Oax, 4-8 Septiembre (2000) 363-367.
- 119. I. Mochida, Y. Kinoshita, M. Kuramae, K. H. Choi, Y. Korai, "Problems caused by dry slugde in the hydrotreatment of heavy oils produced by FCC", *International Simposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions*, Oaxaca, Oax., April 18-22 (2004) 191-192.
- 120.G. A. Camacho, P. Santiago, M. Marin, M. Espinosa, E. T. Romero, J. Murgich, V. Rodriguez, M. Lozada, M. J. Yacaman, "Fullerenic structures derived from oil asphaltenes", *Carbon*, 40 (2002) 2761–2766.
- 121.F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquín, "Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters", *Catalysis Today*, 109 (2005) 178-184.
- 122.T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack, "Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X- ray diffraction", *Anal. Chem.*, 33(11) (1961)1587-1594.
- 123.S. I. Andersen, J. O. Jensen, J. G. Speight, "X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes", *Energy Fuel*, 19 (2005) 2371-2377

PRODUCTIVIDAD CIENTIFICA

Publicaciones en revistas internacionales

- 1. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, "Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. (II) Effect of temperature during Time-on-Stream", *Energy & Fuels*, 17 (2003) 462-467.
- 2. J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquín, "Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes", *Energy & Fuels*, 17 (2003) 1233-1238.
- J. Ancheyta, P. Morales, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquín, J. A. D. Muñoz, "Individual hydrotreating of FCC feed components", *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1001-1004.
- 4. G. Marroquín, J. Ancheyta, J. A. I. Díaz, "On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst", *Catalysis Today*, 98 (**2004**) 75-81.
- 5. G. Marroquín, J. Ancheyta, C. Esteban, "A batch reactor study to determine effectiveness factors of commercial HDS catalyst", *Catalysis Today*, 104 (**2005**) 70-75.
- 6. José A. D. Muñoz, Antón Alvarez, Jorge Ancheyta, Miguel A. Rodríguez, Gustavo Marroquín, "Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant", *Catalysis Today*, 109 (**2005**) 214-218.
- F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquín, "Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters", *Catalysis Today*, 109 (2005) 178-184.
- 8. Carolina Leyva, Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana, Gustavo Marroquín, "A comparative study on the effect of promoter content of hydrodesulfurization catalysts at different evaluation scales", *Fuel*, 86 (**2007**) 1232-1239.
- 9. Erik Reséndiz, Jorge Ancheyta, Arnulfo Rosales-Quinteno, Gustavo Marroquín, "Estimation of activation energies during hydrodesulfurization of middle distillates", *Fuel*, 86 (**2007**) 1247-1253.
- 10. G. Marroquín, J. Ancheyta, J. A. I. Díaz, "Understanding the mechanisms of sediment formation during hydroprocessing of heavy oils". *In writing*.
- 11. G. Marroquín, J. Ancheyta, I. Vera, J. A. I. Díaz, "Sediments formation during fixedbed hydrotreating of heavy feedstocks". *To be written*.

Revistas nacionales

- 1. Ma. T. Gomez, Jorge Ancheyta, Gustavo Marroquín, Fernando Alonso, Gerardo Betancourt, Guillermo Centeno, "Formación de Sedimentos Durante la Hidrodesintegración de Residuos del Petróleo", *Revista de la Sociedad Química de México*, 47 (3), (**2003**) 260-266.
- 2. Ma. T. Gomez, Gustavo Marroquín, Jorge Ancheyta, Marco I. Soto, Guillermo Centeno, "Inestabilidad de Muestras Obtenidas Durante la Hidrodesintegración de Residuos del Petróleo, *Revista de la Sociedad Química de México*, 47 (4), (**2003**) 307-312.

Trabajos presentados en congresos internacionales

- 1. Gustavo Marroquín, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, "Experimental Study of the Liquid-Phase HDS Catalyst Presulfiding", *The Third San Luis Symposium*, Mérida, Venezuela, March 15-19 (2004).
- Gustavo Marroquín, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, "On the Effect of Reaction Conditions on Liquid Phase Sulfidation of a NiMo HDS Catalyst", 2004 International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions, Oaxaca, Mexico, April 18-22 (2004).
- 3. J. Ancheyta, M. J. Angeles, G. Marroquín, M. J. Macías, A. Ramírez, J. A. I Díaz, "Cinética de la remoción de compuestos de azufre en anillos aromáticos durante el hidrotratamiento de destilados del petróleo", *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*", Mérida, Yucatán. México, Septiembre 5-11 (**2004**).

Trabajos presentados en congresos nacionales

- Gustavo Marroquín, Gregorio Herrera, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, Hermenegildo Sierra, "Caracterización del petróleo y sus productos mediante el uso de correlaciones matemáticas", Primer Congreso Nacional de Investigación Estudiantil y Primer congreso de Investigación Politécnica, Unidad Profesional Adolfo López Mateos (Zacatenco), IPN, Septiembre 12-14 (2005) 1-17.
- 2. Gustavo Marroquín, Claudia Esteban, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, "Determinación de factores de efectividad de la reacción de hidrodesulfuración en un reactor batch", *IX Congreso Mexicano de Catálisis*, Ciudad Madero, Tamaulipas, Octubre 4-7 (**2005**) 78.
- 3. Gustavo Marroquín, Gregorio Herrera, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, "Un programa de cómputo para la estimación de propiedades del petróleo y sus productos", *Congreso Mexicano de Ingeniería de las Reacciones Químicas (CMIRQ-2006)*, México, D. F., Abril 19-21 (**2006**).
- 4. Gustavo Marroquín, Jorge Ancheyta, José A. I. Díaz, Iván Osorio, "Efecto de la temperatura en la formación de sólidos sedimentables durante la conversión de hidrocarburos pesados", *XLI Congreso Mexicano de Química*, México, D. F., Septiembre 24-28, (2006).

Titulación de alumnos

- 1. Gregorio Herrera Hernández, "Predicción de Propiedades del Petróleo y sus Fracciones a Partir de Modelos Matemáticos", *Ingeniería Química Petrolera*, ESIQIE-IPN, Junio (2003).
- 2. Claudia Esteban Robledo, "Estudio de la Cinética de la Hidrodesulfuracion de Diesel Primario en un Reactor Intermitente", *Ingeniería Química Petrolera*, ESIQIE-IPN, Junio (**2004**).
- César Gómez López, "Tipos de Sistemas Reaccionantes Para el Hidrotratamiento de Residuos Pesados del Petróleo", *Ingeniería Química Industrial*, ESIQIE-IPN, Mayo (2005).
- 4. Iván Osorio Serralde, "Efecto de las condiciones de reacción en la formación de sedimento durante el hidrotratamiento de crudo pesado", *Ingeniería Química Petrolera*, ESIQIE-IPN, Septiembre (**2005**).

Derechos de autor

1. G. Marroquín, G. Herrera, "Cálculo de las Propiedades del Petróleo Crudo y de sus Fracciones a Partir de Correlaciones Matemáticas. Versión 1.0", Registro 03-2003-121712075600-01, Enero (**2004**).