

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE FRACCIONES DEL PETRÓLEO

C. A. BALDRICH*, L. A. NOVOA, J. R. MARTÍNEZ‡ y D. MOLINA‡

Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia

‡Universidad Industrial de Santander

Se efectúa una completa caracterización fisicoquímica de distintas fracciones del petróleo utilizando la resonancia magnética nuclear de ^{13}C y de ^1H , la cromatografía de columna, la espectrometría de masas y correlaciones empíricas, para establecer su composición química. Se evalúa la sensibilidad de estas metodologías a los cambios que en la composición química produce el hidrotreamiento en algunas de estas fracciones. Se demuestra la superioridad de la espectrometría de masas sobre las demás técnicas analíticas utilizadas para la determinación de la composición química de las corrientes más livianas, y sus limitaciones en el análisis de fracciones pesadas que son mejor caracterizadas mediante la cromatografía de columna y la resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^1H .

A complete physicochemical characterization of several crude oil fractions is accomplished and nuclear magnetic resonance of ^{13}C and ^1H , column chromatography, mass spectrometry and empiric correlations are used to establish their chemical composition. The sensibility of these methodologies towards the chemical composition changes produced on some of these fractions by hydrotreatment is evaluated. The superiority of the mass spectrometry technique over the other analytical techniques for the characterization of lighter feeds is highlighted, its limitations are also shown for the analysis of the heavier ones that are better characterized by nuclear magnetic resonance and liquid chromatography.

Palabras claves: resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, caracterización de fracciones de petróleo

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la composición química detallada de las cargas y de los productos en una unidad de proceso de una refinería, constituye una herramienta fundamental para utilizar mejor las distintas corrientes y las facilidades de procesamiento, para desarrollar mejores modelos, reconocer, entender y resolver los problemas que se presentan en las unidades, y también desarrollar nuevos catalizadores u optimizar la utilización de los existentes.

A pesar de que se cuenta con técnicas analíticas como la cromatografía de gases para determinar en un sólo análisis la composición química detallada de gases y fracciones livianas (punto final de ebullición menor o igual a 494 K), no es posible obtener esta información para las corrientes más pesadas, por lo cual se han establecido procedimientos para calcular o determinar la composición química global de estas mezclas complejas.

Para obtener la composición química global de mezclas complejas de hidrocarburos se tienen dos tipos diferentes de metodologías:

- Los métodos de análisis estructural de grupos que describen la mezcla en términos de las características estructurales promedio de las moléculas, esto es, tipos de carbón e hidrógeno.
- Los métodos para análisis de grupos de especies moleculares (tipo de hidrocarburo) que suministran información en términos del tipo de compuesto tales como parafinas, mononaftenos, dinaftenos, trinaftenos, entre otros.

Las correlaciones empíricas y la resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C constituyen un ejemplo de los métodos de análisis estructural de grupos, mientras que la cromatografía líquida y la espectrometría de masas corresponden al segundo tipo de metodologías (Altgel y Boduzinski, 1994).

Entre los métodos basados en correlaciones empíricas vale la pena mencionar el ASTM D3238 (ndm) y el API (2B4.1 de 1980) propuesto por Riazi y Daubert (1980). El primero de ellos calcula la proporción de carbono aromático, nafténico y parafínico a partir de las medidas de índice de refracción (n), densidad (d) y peso molecular (M); la base experimental de este método consistió en una serie de 34 fracciones y sus productos de hidrogenación derivados a partir de cinco crudos.

El carbón parafínico de estas fracciones varió entre

33% y 70%, el carbón aromático entre 8% y 33% y el nafténico entre 20% y 36%. El método puede aplicarse a fracciones con puntos de ebullición entre 477 K y 755 K (400 °F - 900 °F) que no contengan más del 75% de carbón en estructuras cíclicas (aromáticos y naftenos), con un porcentaje de carbón aromático que no debe exceder 1,5 veces al de anillos nafténicos y cuyo contenido de heteroátomos no debe superar los siguientes límites: 2% S; 0,5% N y 0,5% O.

El procedimiento diseñado por Riazi y Daubert (1980), propuesto como metodología API (API *Data Book Procedimiento* 2B4.1 de 1980), utiliza un sistema de ecuaciones simultáneas con tres variables, las cuales son los contenidos de carbono aromático, alifático y nafténico. En el desarrollo de sus ecuaciones hacen uso de las variables intercepto de refractividad R_i y la constante de gravedad viscosidad VGC que modifican dependiendo del tipo de muestra analizada; estos parámetros permiten diferenciar entre sí, en forma global, las parafinas, naftenos y aromáticos.

La resonancia magnética nuclear de ^{13}C permite obtener información precisa del contenido de átomos de carbono en anillos aromáticos y da una información aproximada de los carbonos involucrados en estructuras parafínicas y nafténicas. La resonancia magnética nuclear de ^1H , determina parámetros estructurales adicionales que complementan la información obtenida por la resonancia de ^{13}C (Yamashita, *et al.* 1989 y Guillet, *et al.* 1981).

La cromatografía de columna ha sido una de las técnicas analíticas más utilizadas para cuantificar los compuestos saturados, aromáticos y polares presentes en el petróleo y en sus fracciones. Por medio de la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) se ha podido reducir en forma considerable el tiempo de análisis y se ha aumentado la calidad de la separación de componentes. Una versión más sofisticada del análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) utiliza la cromatografía de capa fina acoplada a un detector de ionización de llama, lo cual ha permitido reducir aún más los tiempos de análisis al igual que mejorar la reproducibilidad de los resultados y la calidad de la separación (Sol *et al.*, 1984).

Con la espectrometría de masas es posible obtener una información más completa sobre el tipo y la cantidad de hidrocarburos presentes en las corrientes del petróleo. El trabajo a baja resolución que se aplica a las fracciones saturada y aromática, con punto final de ebullición inferior a 811 K (1000 °F), permite identificar y cuantificar las parafinas, cicloparafinas, mono,

di, tri, tetra y poliaromáticos presentes, incluyendo los aromáticos azufrados. El nivel de moléculas no identificadas da una idea acerca del grado de incertidumbre del método (Fisher, 1980 y Drew, 1992).

En este artículo se analiza la aplicabilidad de la cromatografía de columna, las correlaciones empíricas (Riazi y Daubert, 1980), la espectrometría de masas de baja resolución y la resonancia magnética nuclear en la caracterización y evaluación de distintas corrientes de refinería, y se analiza la sensibilidad de los resultados obtenidos en los distintos casos a los cambios que produce el hidrotreamiento en algunas de estas corrientes.

PARTE EXPERIMENTAL

En la Tabla 1 se describen las muestras seleccionadas para el análisis. Algunas corresponden a fracciones provenientes directamente de refinería mientras que otras fueron obtenidas por mezcla de éstas en la proporción que se indica en la misma Tabla. La caracterización fisicoquímica de las distintas corrientes estudiadas se realizó mediante los métodos que se mencionan en la Tabla 2.

Debido a las características de las muestras hubo necesidad de calcular algunas propiedades a partir de los valores determinados en condiciones que permitieron una medición adecuada con los equipos disponibles. Así, la gravedad API a 288 K fue obtenida a partir de los datos determinados a 323,2 K (50 °C); el índice de refracción de muestras claras a 293 K se calculó a partir del valor correspondiente a 323,2 K y el índice de refracción de muestras oscuras (DMO y DMO-3) fue determinado a partir del valor de esta

Tabla 1. Corrientes seleccionadas

| Nombre | Descripción |
|--------|--|
| PG | Mezcla de gasóleos atmosféricos y de vacío |
| PGH | Mezcla de gasóleos hidrotreatados |
| VGO | Gasóleo de vacío |
| APC | Aceite pesado del ciclo |
| APCH | Aceite pesado del ciclo hidrotreatado |
| VSGO | Gasóleo de viscorreductora |
| DMO | Aceite desmetalizado hidrogenado |
| DMOH | Aceite desmetalizado hidrogenado |
| DMO-2 | Mezcla DMO (76%) - VGO (24%) (%m) |
| DMO-3 | Mezcla DMO (48%) - VGO (41%) - FV (11%)* |
| DMOH-3 | Mezcla DMO-3 hidrogenada |

* FV Fondos de vacío (838+ K)

Tabla 2. Métodos de caracterización fisicoquímica

| Análisis | Método |
|------------------------|---------------|
| Gravedad API | ASTM D4052-81 |
| Índice de refracción | ASTM D1218 |
| Contenido de azufre | ASTM D1552 |
| Contenido de hidrógeno | ASTM D5291 |
| Viscosidad cinemática | ASTM D445 |
| Destilación | ASTM D2887 |
| Carbón Conradson | ASTM D189-76 |
| Metales | UOP 800-79 |
| Peso molecular | ASTM D2502-87 |
| API procedimiento | 2B2.2 |

propiedad, en una solución diluida de cada una estas muestras, en un solvente de índice de refracción conocido asumiendo aditividad en esta propiedad.

Para los análisis de espectrometría de masas, las muestras PG, PGH, VGO, VSGO, APC y APCH fueron introducidas al sistema desde una septa caliente mantenida a 573 K, mientras que las muestras más pesadas, fueron introducidas desde la sonda DCI que permite calentamiento rápido hasta mayores temperaturas.

La hidrogenación catalítica de las muestras PG, APC, DMO y DMO-3 que generó las muestras PGH, APCH, DMOH y DMOH-3, respectivamente, se realizó en una unidad piloto sobre un lecho fijo de catalizador de NiMo/Al₂O₃ a 653 K a una presión de 10,82 MPa (1.575 Psia) y una relación H₂/Hidrocarburo de 615,8 Nm³m⁻³. Las muestras de PG y APC se hidrogenaron a una velocidad espacial de 1,5 h⁻¹ y las muestras de DMO y DMO-3 se hidrogenaron a una velocidad espacial de 1 h⁻¹.

Los análisis por resonancia magnética nuclear fueron realizados en un espectrofotómetro FT RMN-Jeol EX-90 con transformada de Fourier. Se adquirieron espectros monodimensionales utilizando pulsos $\pi/2$ (10 μ s para ¹H y 15 μ s para ¹³C) con un tiempo de espera de 10 s entre acumulaciones. Como agente relajante se utilizó una solución de acetil acetato de cromo en una concentración 0,1 M. El solvente empleado fue el CHCl₃ y las señales de las impurezas de CHCl₃ sirvieron como referencia para asignar la escala de desplazamiento químico. Los espectros de ¹³C fueron adquiridos con desacoplamiento de los protones sólo durante la adquisición, a fin de evitar distorsiones en las intensidades, debido al efecto Overhauser nuclear. Fueron necesarias 10.000 acumulaciones para obtener

los espectros de ^{13}C con relaciones señal/ruido (S/N) mayores de 60, útiles en el análisis cuantitativo.

La integración por regiones de los espectros de ^1H y ^{13}C se utilizó para calcular parámetros estructurales de una molécula hipotética promedio. El cálculo de la composición, según la clasificación de los carbonos aromáticos, alifáticos y nafténicos, se llevó a cabo por el método de substracción de la línea base, siguiendo el desarrollado por Yamashita *et al.* (1989). Los resultados aquí presentados son el promedio de seis determinaciones a partir del mismo espectro. La desviación estándar de estos valores fue menor del 2,5% en todos los casos. Los demás parámetros estructurales presentados corresponden al esquema de análisis desarrollado por Guillet *et al.* (1981a, b).

Los valores relacionados con el tipo de hidrógeno son de alta confiabilidad porque provienen directamente de la integración de regiones particulares de los espectros de ^1H , los cuales poseían altos valores S/N. Los parámetros restantes poseen niveles de error relativo del orden del 10%, debido a la más pobre relación S/N de los espectros de ^{13}C y al método de cálculo, susceptible a la propagación de error.

El análisis de las muestras por espectrometría de masas fue realizado en un espectrómetro de masas VG 70-250 S de doble enfoque, operado a una resolución de 1.000 con barrido magnético. Para el efecto, las muestras fueron separadas en saturados, aromáticos y polares por cromatografía de columna de acuerdo con el método ASTM D2007 modificado por la introducción de arcilla adsorbente, para retener los compuestos polares. En el caso específico de la muestra DMO-3, que contenía fondos de vacío, se hizo remoción de asfaltenos con n-heptano antes de realizar la separación de fracciones por cromatografía de columna.

La composición química de las fracciones saturada y aromática de cada una de las muestras, fue determinada siguiendo las metodologías establecidas en las normas ASTM D2786 y ASTM D3239, respectivamente.

Es necesario aclarar que aunque no se determinó el intervalo de ebullición de las fracciones saturada y aromática de las muestras analizadas para ver si cumplían o no con los requerimientos de los métodos ASTM D2786 y D3239, es de esperar que éste sea diferente al de la muestra global, puesto que los residuos deben estar constituidos principalmente por polares y asfaltenos, en caso de que los haya. Obviamente, el hecho de tener que usar la sonda DCI para su introducción al equipo, indica que existen problemas de

volatilización y, por lo tanto, de cuantificación; en estos casos, el número promedio de carbonos se asumió como el máximo permitido por la norma D2786.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica de las corrientes seleccionadas

Los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las corrientes se presentan en las Tablas 3 y 4. En la primera se muestran los datos de destilación simulada y en la segunda, las propiedades fisicoquímicas básicas.

Los resultados presentados verifican que las cargas no hidrotratadas se pueden dividir en dos grupos:

1. Corrientes livianas sin residuos de vacío. Se caracterizan por ser poco viscosas y por sus bajos contenidos de carbón Conradson y de metales. A este grupo pertenecen el PG, VGO, VSGO y el APC.
2. Corrientes con residuos de vacío. Caracterizadas por alta viscosidad, alto carbón Conradson y alto contenido de metales. A este grupo pertenecen el DMO, el DMO-2 y el DMO-3.

Al primer grupo se puede asociar el producto hidrotratado PGH, en tanto que los productos hidrotratados DMOH y DMOH-3 se asocian al segundo.

Para facilitar la interpretación de los datos, el análisis de resultados se hará en forma separada para considerar, por un lado, los resultados dados por cromatografía de columna y por espectrometría de masas, y por el otro, los de resonancia magnética y correlaciones empíricas.

Resonancia magnética nuclear

De la información presentada en la Tabla 5 se deduce:

- De los parámetros definidos por la técnica, los que presentan mayor variación entre las distintas corrientes son el hidrógeno aromático (H_{arom}) y el carbón aromático (C_{arom}).
- La proporción de carbón alifático es aproximadamente constante para todas las corrientes estudiadas con excepción de la carga APC.
- En la hidrogenación de las cargas PG, DMO y DMO-3 se observa una constancia en el contenido de carbón alifático y una disminución en las variables: carbono aromático (C_{arom}), carbono nafténico

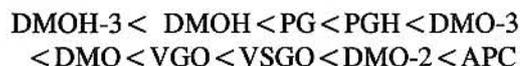
Tabla 3. Destilación simulada

| MUESTRA | TEMPERATURA (K) | | | | | | |
|---------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| | IBP% | 10% | 30% | 50% | 70% | 90% | FBP% |
| PG | 485 | 591 | 650 | 686 | 720 | 768 | 860 |
| PGH | 466 | 575 | 637 | 675 | 711 | 760 | 851 |
| VGO | 511 | 599 | 655 | 691 | 721 | 765 | 848 |
| VSGO | 504 | 581 | 631 | 660 | 690 | 733 | 808 |
| VSGOH | 472 | 551 | 610 | 644 | 676 | 720 | 799 |
| APC | 422 | 538 | 596 | 630 | 658 | 688 | 795 |
| APCH | 402 | 508 | 566 | 605 | 643 | 686 | 814 |
| DMO-2 | 518 | 636 | 736 | 809 | 870 | 950 | 988(98%) |
| DMO-3 | 515 | 625 | 715 | 780 | 847 | 936 | 986(98%) |
| DMOH-3 | 445 | 580 | 681 | 753 | 821 | 917 | 992 |
| DMO | 546 | 715 | 795 | 843 | 891 | 960 | 989(98%) |
| DMOH | 454 | 603 | 733 | 804 | 864 | 945 | 989(98%) |

(C_{naft}), carbono aromático en la unión de dos anillos ($C_{ar,ar}$), carbono aromático en la unión de tres anillos ($C_{ar,ar,ar}$), carbono aromático unido a metilo ($C_{ar,me}$), carbono aromático unido a radical alquilo ($C_{ar,alq}$) e hidrógeno aromático (H_{arom}). La constancia en el valor del carbono alifático indica que la hidrogenación de moléculas aromáticas llega hasta los compuestos nafténicos, los cuales no se rompen para generar más moléculas parafínicas.

- De acuerdo con el contenido de carbono aromático,

se establece el siguiente orden de aromaticidad creciente de las corrientes estudiadas por resonancia magnética nuclear de ^{13}C :



Teniendo en cuenta el contenido de hidrógeno aromático, el orden sería:

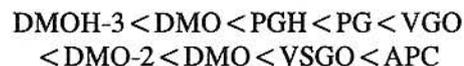


Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de las fracciones estudiadas

| MUESTRA | VIS. 372K (CSt) (a) | °API 288,5 K (b) | n_D (293 K) (c) | % H (% m) | % CCR (% m) | % S (% m) | Ni+V (ppm) |
|---------|---------------------------|------------------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|---------------|
| PG | 5,79 | 22,5 | 1,5048 | 12,06 | 0,09 | 0,74 | <1,5 |
| PGH | 4,81 | 25,3 | 1,4963 | 12,76 | nd | 0,02 | nd |
| VGO | 6,60 | 20,8 | 1,5146 | 12,14 | 0,09 | 0,92 | <1,5 |
| VSGO | 4,17 | 21,4 | 1,5158 | 11,81 | 0,38 | 1,47 | <1,5 |
| APC | 2,83 | 10,8 | 1,5808 | 9,35 | 0,12 | 0,72 | <1,5 |
| APCH | 2,50 | 17,8 | 1,5307 | 10,97 | 0,01 | 0,04 | nd |
| DMO-2 | 43,92 | 17,0 | 1,5220 | 11,79 | 3,69 | 1,30 | 17,0 |
| DMO-3 | 34,81 | 16,6 | 1,5249 ^(c) | 11,56 | 3,98 | 1,18 | 31,9 |
| DMOH-3 | 14,59 | 21,7 | 1,5100 | 12,51 | 1,02 | 0,07 | 2,8 |
| DMO | 101,64 | 15,8 | 1,5319 ^(c) | 11,67 | 4,98 | 1,3 | 21,0 |
| DMOH | 31,47 | 20,6 | 1,5143 | 12,41 | 0,08 | 0,27 | <1,5 |

nd, no determinado. (a) Calculado a partir de la viscosidad a 373 K; (b) Obtenido a partir de la gravedad API a 323 K; (c) Hallado a partir del índice a 323 K, (d) Obtenido a partir del índice de refracción de mezcla a 294,5 K

Tabla 5. Resultados de la resonancia magnética nuclear

| PARÁMETRO | PG | PGH | VGO | VSGO | APC | DMO | DMOH | DMO-2 | DMO-3 | DMH-3 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C _{al} | 44,00 | 43,00 | 42,00 | 43,00 | 25,00 | 41,00 | 42,00 | 44,00 | 42,00 | 44,00 |
| C _{arom} | 19,10 | 19,20 | 21,80 | 24,60 | 56,30 | 21,00 | 15,20 | 25,40 | 20,50 | 14,40 |
| C _{naft} | 37,00 | 37,00 | 36,00 | 33,00 | 18,60 | 37,00 | 43,00 | 31,00 | 38,00 | 41,00 |
| C _{arme} | 2,90 | 2,90 | 3,40 | 4,70 | 9,60 | 3,50 | 2,60 | 3,30 | 3,50 | 2,30 |
| C _{aralq} | 2,30 | 3,60 | 4,00 | 5,00 | 4,90 | 4,00 | 3,30 | 5,20 | 4,00 | 3,00 |
| C _{arar} | 3,00 | 2,90 | 3,40 | 4,30 | 9,60 | 3,30 | 2,60 | 3,40 | 3,40 | 2,20 |
| C _{arus} | 8,64 | nd | 8,99 | 11,07 | 29,10 | 14,85 | 7,95 | nd | 10,65 | nd |
| C _{ar,ar,ar} | 1,30 | 1,08 | 1,67 | 1,91 | 4,47 | 1,29 | 0,96 | 1,34 | 1,36 | 0,92 |
| H _{arom} | 5,19 | 4,79 | 5,31 | 6,64 | 22,99 | 6,50 | 4,61 | 6,13 | 6,60 | 4,46 |
| n | 36,00 | 23,40 | 21,00 | 15,70 | 9,70 | 20,30 | 26,00 | 15,30 | 19,00 | 28,80 |
| H _α | 11,47 | 11,03 | 17,16 | 13,07 | 29,10 | 13,46 | 10,49 | 11,11 | 11,68 | 10,86 |
| H _β | 57,19 | 56,02 | 58,95 | 55,68 | 36,01 | 55,17 | 57,03 | 55,24 | 53,87 | 53,63 |
| H _δ | 26,12 | 26,99 | 18,05 | 24,05 | 10,45 | 21,85 | 27,70 | 26,70 | 27,84 | 31,02 |

Porcentajes en masa de las diferentes especies de carbón: C_{al}, alifático; C_{naft}, nafténico; C_{arom}, aromático; C_{arme}, aromático unido a metilo; C_{aralq}, aromático unido a radical alquilo; C_{arar}, aromático en la unión de dos anillos; C_{arus}, aromático no sustituido; C_{ar,ar,ar}, aromático en la unión de tres anillos. Porcentajes en masa de las diferentes especies de hidrogeno: H_{arom}, aromático; H_α, carbono alifático; H_β metílicos o en grupo metílico o β a anillo aromático; H_δ, metílicos situado a más de dos carbonos del anillo aromático; n, Longitud promedio de las cadenas de hidrocarburos; nd, no determinado.

Cromatografía de columna

Esta técnica suministra información sobre el contenido de saturados (parafinas más naftenos), aromáticos, polares y asfaltenos, y permite observar mayor diferenciación entre los contenidos de saturados en muestras livianas y pesadas que no se observan mediante la resonancia magnética nuclear. Los datos de la Tabla 6 muestran que el hidrotreamiento aumenta los saturados (parafinas más naftenos) y reduce los aromáticos y polares (y asfaltenos en caso de que hayan).

Caracterización de corrientes por espectrometría de masas de baja resolución

Los resultados obtenidos por espectrometría de masas de baja resolución de las fracciones saturada y aromática aparecen en la Tabla 7, donde se incluyen los datos de polares que fueron obtenidos por cromatografía de columna.

Los datos tabulados muestran un amplio espectro del tipo de moléculas presentes en las muestras y facilitan la interpretación de la información. Así se observa que el hidrotreamiento aumenta sólo el nivel de naftenos (cicloparafinas) y monoaromáticos pero no el de parafinas, lo cual confirma la información suministrada por la resonancia magnética nuclear y complementa los datos de cromatografía de columna

ya que, además de la información anterior, las metodologías establecidas permiten determinar el grado de contaminación de la fracción saturada con monoaromáticos.

Los datos aquí presentados pueden ser utilizados para evaluar el grado de saturación respectivo de las distintas especies aromáticas, y para establecer los formulismos cinéticos en el proceso de hidrogenación de fracciones pesadas.

Si se tiene en cuenta el peso molecular, y el contenido de aromáticos azufrados, se puede decir que la concentración de azufre determinada por espectrometría de masas es inferior a la hallada por análisis elemental, lo cual puede deberse a que las señales de azufrados en espectrometría de masas se superponen a las de hidrocarburos en las condiciones de baja resolución. No obstante esto, los datos obtenidos con el PG y el APC muestran que hay una reducción de aromáticos azufrados con el hidrotreamiento.

Aunque los resultados obtenidos con muestras más pesadas dejan ver semejanzas con los datos de las livianas, la presencia de compuestos sin identificar en alta proporción en las cargas, dificulta la interpretación de resultados, y se presentan efectos no consistentes como es el incremento de aromáticos azufrados con el hidrotreamiento.

Tabla 6. Análisis cromatográfico de las corrientes evaluadas

| MUESTRA | SATURADOS | AROMÁTICOS | POLARES | ASFALTENOS |
|-----------|-----------|------------|---------|------------|
| PG | 56,6 | 40,3 | 3,1 | - |
| PGH | 68,5 | 31,0 | 0,1 | - |
| VGO | 55,1 | 40,8 | 4,1 | - |
| VSGO | 49,7 | 44,2 | 6,1 | - |
| APC | 24,1 | 73,5 | 2,4 | - |
| APCH | 33,2 | 66,2 | 0,6 | - |
| DMO-2 (a) | 35,4 | 53,8 | 10,8 | - |
| DMO-3 (a) | 38,5 | 50,2 | 10,2 | 1,1 |
| DMOH-3 | 51,7 | 45,2 | 3,1 | - |
| DMO | 29,2 | 57,9 | 12,9 | - |
| DMOH | 44,7 | 49,6 | 5,7 | - |

Datos dados en porcentajes en masa

(a) Calculado con base en la proporción y composición de los componentes de la mezcla.

De acuerdo con los resultados obtenidos por cromatografía de columna y por espectrometría de masas, el grado de aromaticidad de las corrientes estudiadas sigue en este caso el siguiente orden:

PGH < PG < VSGO < DMOH-3 < DMOH <
DMO-3 < DMO-2 < DMO < APCH < APC

La diferencia entre los dos ordenamientos puede deberse a que las moléculas aromáticas obtenidas por

cromatografía de columna, y por espectrometría de masas, tienen asociadas a los anillos cadenas alifáticas que se cuantifican como aromáticas, lo cual no sucede con la resonancia magnética.

Correlaciones empíricas

Los resultados de las correlaciones que se presentan en la Tabla 8 concuerdan bastante con los de RMN en lo referente al carbono aromático. Los valores de

Tabla 7. Análisis del tipo de hidrocarburos por espectrometría de masas

| Muestra | P | CP | MA | DA | TA | TTA | PA | NI | AS | POL(a) |
|----------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|---------|
| PG | 11,8 | 40,2 | 15,9 | 8,7 | 5,2 | 2,0 | 4,4 | 3,7 | 5,1 | 3,1 |
| PGH | 11,5 | 51,7 | 24,5 | 6,8 | 1,6 | 0,0 | 1,4 | 0,1 | 1,9 | 0,5 |
| VGO | 9,7 | 40,1 | 19,8 | 15,0 | 5,9 | 1,8 | 1,5 | 0,3 | 1,8 | 4,1 |
| VSGO | 12,4 | 35,1 | 19,2 | 15,3 | 5,3 | 1,6 | 1,0 | 0,1 | 4,0 | 6,1 |
| APC | 3,0 | 13,9 | 24,8 | 35,6 | 10,8 | 1,7 | 0,0 | 0,1 | 7,7 | 2,4 |
| APCH | 3,7 | 24,5 | 48,3 | 17,5 | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,1 | 0,6 |
| DMO | 3,1 | 25,3 | 16,4 | 11,8 | 6,5 | 1,8 | 5,6 | 14,5 | 2,1 | 12,9 |
| DMOH | 4,1 | 38,2 | 19,8 | 7,2 | 4,3 | 0,6 | 5,0 | 12,1 | 3,0 | 5,7 |
| DMO-2(b) | 4,7 | 28,9 | 17,2 | 12,6 | 6,3 | 1,8 | 4,6 | 11,1 | 2,0 | 10,8 |
| DMO-3(b) | 5,6 | 30,1 | 17,5 | 13,0 | 6,3 | 2,3 | 3,9 | 8,1 | 2,0 | 11,2(c) |
| DMH-3 | 8,5 | 39,7 | 25,6 | 10,8 | 4,3 | 1,8 | 2,8 | 0,3 | 3,1 | 3,1 |
| FV | 1,6 | 14,3 | 13,4 | 11,6 | 7,4 | 3,2 | 6,2 | 8,5 | 2,1 | 31,6(c) |

Porcentaje en masa de las diferentes especies: P, parafinas; CP, cicloparafinas; MA, monoaromáticos; DA, diaromáticos; TA, tri-aromáticos; TTA, tetraaromáticos; PA, pentaromáticos; AS, aromáticos azufrados; NI, no identificados; POL, polares.

(a) Obtenido por cromatografía de columna. Método ASTM D2007; (b) Calculado a partir de la proporción y composición de sus componentes; (c) Incluye los asfaltenos

Tabla 8. Caracterización por tipo de carbono

| CARGA | RMN | | | Riazi y Daubert (1980) | | |
|--------|------|------|------|------------------------|------|------|
| | P | N | A | P | N | A |
| PG | 44,0 | 37,0 | 19,1 | 43,1 | 41,4 | 15,5 |
| PGH | 43,0 | 37,0 | 19,2 | 49,3 | 37,4 | 17,4 |
| VGO | 42,0 | 36,0 | 21,8 | 44,8 | 35,0 | 20,2 |
| VSGO | 43,0 | 33,1 | 24,9 | 46,0 | 30,8 | 23,2 |
| APC | 25,0 | 18,6 | 56,4 | 46,6 | -3,5 | 56,9 |
| APCH | nd | nd | nd | 35,2 | 34,2 | 30,6 |
| DMO-2 | 44,0 | 31,0 | 25,0 | 42,0 | 41,4 | 16,5 |
| DMO-3 | 42,0 | 38,0 | 20,0 | 41,0 | 40,4 | 18,6 |
| DMOH-3 | 44,0 | 41,0 | 15,0 | 53,2 | 31,1 | 15,7 |

nd no determinado

carbono parafínico (alifático) y nafténico, aunque son semejantes en la mayoría de casos, difieren bastante en el caso de las muestras APC, DMO-2 y DMOH-3.

Evaluación comparativa de las técnicas analíticas utilizadas

Con base en el análisis anterior pueden establecerse las siguientes ventajas y desventajas de los métodos de caracterización empleados:

- **El análisis estructural de grupos.** La resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C suministra, además del contenido de carbono alifático, aromático y nafténico, una información adicional sobre diversos parámetros de la molécula tipo, que en su mayoría no son de fácil interpretación cuando se comparan entre sí las distintas cargas, y cuando se evalúan los cambios que induce el hidrot ratamiento en algunas de éstas. De los anteriores parámetros los más útiles y de más fácil manejo son el contenido de carbono aromático catacondensado en la unión de tres anillos ($C_{\text{ar,ar,ar}}$) que permite estimar la concentración de especies aromáticas complejas, el contenido de carbono aromático en la unión de dos anillos ($C_{\text{ar,ar}}$), el contenido de carbono sin sustituir (C_{arus}) y el hidrógeno aromático (H_{arom}).

Las correlaciones empíricas constituyen un método adecuado para la caracterización global de las cargas cuando no se requiere información muy detallada, y son de gran utilidad en laboratorios que no cuentan con infraestructura sofisticada.

Las dos técnicas mencionadas anteriormente presentan la ventaja de no requerir el prefraccionamiento de la muestra.

- **Análisis de grupos de especies moleculares (análisis tipo de hidrocarburo).** La forma más sencilla de este tipo de análisis, la cromatografía de columna, permite obtener una información bastante completa sobre la composición global de una fracción del petróleo y constituye una alternativa valiosa, pues no requiere equipo costoso para su aplicación y puede utilizarse para evaluar cambios inducidos por el hidrot ratamiento en gasóleos de vacío.

La espectrometría de masas de baja resolución suministra una información que complementa los datos de cromatografía de columna y permite establecer la concentración de una amplia variedad de hidrocarburos presentes en una determinada muestra. Los datos obtenidos muestran la sensibilidad de la técnica al hidrot ratamiento, por lo cual la información así obtenida podría utilizarse para establecer el grado de saturación de distintos tipos de compuestos aromáticos, el grado de rompimiento (craqueo) de moléculas alifáticas y para establecer formulismos cinéticos de hidrogenación de aromáticos en corrientes con un punto final de ebullición no superior a 838 K (límite establecido por normas ASTM). El alto nivel de especies no identificadas cuando se analizan muestras más pesadas y el alto costo de la técnica, no justifican su empleo en este caso.

Una de las desventajas que presenta esta metodología es la necesidad del prefraccionamiento de la muestra.

CONCLUSIONES

- La espectrometría de masas de baja resolución aplicada a las fracciones saturada y aromática de las muestras estudiadas (Métodos ASTM D2786 y ASTM D3239), es la técnica analítica que suministra mayor información sobre su composición química y permite evaluar, en mejor forma, los cambios químicos que se producen en el proceso de hidrot ratamiento de este tipo de corrientes de refinería. Su aplicabilidad se reduce en la medida en que las muestras se hacen más pesadas.
- La resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C se puede aplicar tanto a muestras sin residuos como a aquellas con alto contenido de éstos. Aunque la información que suministra esta técnica es más limitada que la que permite obtener la espectrometría de masas, su aplicación a muestras con residuos presenta menos limitaciones que la espectrometría

de masas. Una de las grandes ventajas de su aplicación es que no requiere prefraccionamiento de la muestra.

- La cromatografía de columna constituye una valiosa herramienta para la caracterización de corrientes del petróleo y puede utilizarse para evaluar el comportamiento de unidades de proceso. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que las fracciones de saturados siempre presentarán un cierto grado de contaminación con los aromáticos. La técnica resulta especialmente interesante para la caracterización de fracciones pesadas, donde los métodos analíticos instrumentales pueden tener mayores interferencias.
- Las correlaciones empíricas constituyen una herramienta útil y sencilla para evaluar la composición química de corrientes de proceso, pero no son aplicables en la evaluación de cambios químicos producidos en el hidrot ratamiento de este tipo de muestras. Los resultados que arrojan dichas correlaciones son más precisos en cuanto a la evaluación del contenido de especies aromáticas.

REFERENCIAS

- Altgelt K. H. y Boduzinski M. M., 1994. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum fractions*, New York, Marcel Dekker, INC.
- Drews, A. W., 1992. *Manual of Hydrocarbon Analysis*. 5th edition. Philadelphia ASTM.
- Fisher, I. P., 1980. "Effect of feedstock variability on catalytic cracking yields", *Applied Catalysis*, 65: 189 - 210.
- Guillet, S., Rubini, P., Delpuech, J. J., y Valentin, P., 1981. "Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oils and petroleum products. Part I", *Fuel*, 60: 221.
- Guillet, S., Rubini, P., Delpuech, J. J., y Valentin, P., 1981. "Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oils and petroleum products. Part II", *Fuel*, 60: 226.
- Riazi, M. y Daubert T. E., 1980. "Prediction of the Composition of Petroleum Fractions", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19: 289 - 293.
- Sol, B., Romero, E., Carbognani, L., Sánchez, L. y Sucre, L., 1984. "Estudio comparativo entre HPLC y TLC-FID para el análisis cuantitativo de fracciones pesadas del petróleo", *Revista Técnica Intevep*, 4 (2): 127 - 132.
- Yamashita, C. T., Saetre, Y. y Somogyavari, A., 1989. *Symposium on Analytical Chemistry of Heavy Oils/Resids*, A.C.S., 9-14: 301.

APÉNDICE

Correlación de propiedades fisicoquímicas. Los contenidos de carbón alifático, nafténico y aromático determinados por la aplicación de correlaciones empíricas (Riazi y Daubert, 1980) se presentan en la Tabla 8, donde se incluyen con fines comparativos los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear. Las ecuaciones de trabajo son, de acuerdo con el método, las siguientes:

$$X_p = a + b(Ri) + c(VG) \quad (1)$$

$$X_n = d + e(Ri) + f(VG) \quad (2)$$

$$X_a = g + h(Ri) + i(VG) \quad (3)$$

$$Ri = n - d/2 \quad (4)$$

$$VGC = (10S - 1,0752 \log(V311 - 38)) / (19 - \log(V311 - 38)) \quad (5)$$

$$VGC = (S - 0,24 - 0,022 \log(V372 - 35,5)) / 0,755 \quad (6)$$

$$VGF = -1,816 + 3,484S - 0,1156 \ln v \quad (7)$$

$$VGF = -1,948 + 3,535S - 0,1613 \ln v \quad (8)$$

donde:

a, b, c, \dots, i son constantes que varían con el peso molecular.

X_p, X_n y X_a son las fracciones molares de parafinas, naftenos y aromáticos.

Ri es el intercepto de refractividad dado por la ecuación (5).

VG es la constante de gravedad viscosidad (VGC) para fracciones pesadas o la función de gravedad viscosidad (VGF) para fracciones livianas.

n es el índice de refracción a 293 K y 101,3 kPa

d densidad del líquido a 293 K y 101,3 kPa en kilogramos por metro cúbico.

S la densidad relativa a 288 K y 101,3 kPa.

V la viscosidad Saybolt universal a 311 o 372 K, en segundos Saybolt universales.