

IAG232-08-2013
MECANISMO DE LA CONVERSIÓN PIROLÍTICA DE LOS ASFALTENOS
DEL PETRÓLEO
MECANISMO DA CONVERSÃO PIROLÍTICA DOS ASFALTENOS NO
PETRÓLEO

Andrea González Córdoba
Universidad del Valle
Cali, Colombia
andrea.gonzalez.c@correounivalle.edu.co

Natalia Afanasjeva
Universidad del Valle
Cali, Colombia
natalia.afanasjeva@correounivalle.edu.co

Resumen

La demanda por combustible fósil se está incrementando pero el suministro de crudo liviano ha ido disminuyendo, por lo que las refinerías deben empezar a utilizar crudos más pesados como un sustituto barato. En este trabajo se extrajeron y analizaron los asfaltenos provenientes de los crudos pesados colombianos Castilla (21%), San Fernando (19%) y Rubiales (13%). De los asfaltenos extraídos los que presentaron el mayor peso molecular fueron los de San Fernando, 2175 g/mol, luego los de Castilla, 1492 g/mol, y los más livianos fueron los de Rubiales, 1169 g/mol. Los cambios térmicos experimentados por los asfaltenos de los tres crudos se estudiaron por termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial, y después éstos se sometieron a un proceso de pirólisis entre 330 y 470 °C bajo atmósfera inerte. Tras efectuar la pirólisis se obtuvieron tres fracciones, una sólida, una líquida y una gaseosa, las cuales se recuperaron, cuantificaron y analizaron por diferentes técnicas espectroscópicas y cromatográficas. A la fracción sólida también se le determinó su contenido de asfaltenos remanentes y coque. En general al aumentar la temperatura de pirólisis el rendimiento del coque, el líquido y el gas aumentó, lográndose a 450 °C la conversión total de los asfaltenos en productos potencialmente útiles como combustibles. Finalmente, analizando los cambios mostrados por los asfaltenos se encontró un mecanismo de radicales libres para su conversión térmica. Palabras Claves: Asfaltenos, pirólisis, análisis termogravimétrico, SARA, coque.

Resumo

A demanda de combustíveis fósseis está aumentando, mas o fornecimento de petróleo leve vem caindo, de modo que as refinarias devem começar a usar petróleos mais pesados como um substituto barato. Neste papel, asfaltenos a partir de óleos pesados Castilla (21%), San Fernando (19%) e Rubiales (13%) foram extraídos e analisados. Dos asfaltenos extraídos que apresentaram o maior peso molecular eram de San Fernando, 2175 g / mol, então aqueles de Castela, 1492 g / mol, e os mais leves foram Rubiales, 1169 g / mol. As mudanças de temperatura experimentadas pelos três asfaltenos brutos foram estudados por termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento, e em seguida, foram submetidas a um processo de pirólise, entre 330 e 470 ° C sob

atmosfera inerte. Após as três frações de pirólise foram obtidos, um sólido, um líquido e gasoso, o qual foi recuperado, quantificado e analisado por meio de técnicas cromatográficas e espectroscópicas. A fração sólida é também determinado o seu teor de asfaltenos restante e coque. Em geral, medida que a temperatura aumenta o rendimento de coque, de líquidos e de gás aumentou, alcançando um 450 °C, a conversão completa dos asfaltenos em produtos potencialmente úteis, tais como combustível. Finalmente, depois de analisar as mudanças de asfaltenos foi encontrado mecanismo de radical livre para a conversão térmica. Palavras-chave: asfaltenos, pirólise, análise termogravimétrica, SARA, coque.

INTRODUCCION

Un hecho importante para la economía mundial lo constituye la dependencia energética que tiene gran parte de la población, de los combustibles fósiles tales como el petróleo. Actualmente, la mayoría de las reservas de crudo a nivel mundial son de petróleos pesados y extrapesados, que se caracterizan por su elevada viscosidad y alto contenido de heteroátomos y metales. Durante algunos años, la investigación en el campo petrolero ha estado orientada en gran medida a la producción y refinación de estos crudos, especialmente en lo que se refiere a la prevención y control de la precipitación de los constituyentes más pesados de éstos, conocidos como asfaltenos, en yacimientos y tuberías de producción. Estos últimos son insolubles en alcanos lineales y solubles en compuestos aromáticos; su estructura química varía dependiendo de la fuente de extracción y se considera que son la porción más refractaria y difícil de procesar del petróleo (Delgado, 2005). Con la aplicación de la pirólisis o tratamiento térmico industrial, se puede estudiar la degradación térmica de los asfaltenos, provocando la reducción de su peso molecular y la transformación de su estructura espacial (Douda, et al., 2004; Ancheyta, et al. 2003; Douda, 2008). Se han propuesto varias rutas de reacción para la pirólisis de los asfaltenos. Por ejemplo, a temperaturas entre 350 y 800 °C se producen alcanos y sistemas aromáticos polinucleares en el destilado (Yasar, 2001). Al acoplar las técnicas de cromatografía de gases, pirólisis y espectrometría de masas (Py/GC/MS) solo se puede estudiar la materia orgánica volátil (Mansuy, Landais, y Ruau, 1995).

Por esta razón Douda et al., (2004), construyeron un dispositivo para llevar a cabo la pirólisis fuera de línea, con lo que lograron detectar todos los productos obtenidos a partir de una muestra de asfaltenos del crudo Maya. Un estudio posterior de Douda, Álvarez y Navarrete (2008) amplió las posibilidades para la recuperación, almacenamiento, fraccionamiento y análisis de los productos no volátiles. Por otro lado, Strausz et al., (1999), aplicaron la pirólisis para estudiar los rasgos estructurales de los asfaltenos Boscan y Duri. Para mejorar la operatividad y la eficiencia de este tratamiento, así como de otras metodologías de refinación del petróleo, es importante controlar cada paso de la reacción en cuanto sea posible y maximizar la producción del aceite destilable o fracción de maltenos, lo cual puede lograrse sólo a través de un mayor conocimiento del mecanismo de los procesos envueltos, lo que también permite predecir el rendimiento de los métodos existentes y respaldar el diseño de tecnologías mejoradas (Gray and McCaffrey, 2002). Teniendo en cuenta la importancia y las condiciones que debe cumplir la propuesta de un mecanismo para un proceso dado, en este trabajo se pretende formular el de la conversión pirolítica de los asfaltenos del petróleo, considerando los principales cambios fisicoquímicos experimentados por muestras de asfaltenos de los crudos Castilla, San Fernando y Rubiales en la pirólisis a condiciones de temperatura entre 330 y 470 °C. Esto implica a su vez el análisis estructural de los reactivos y productos, por técnicas espectroscópicas y cromatográficas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Se utilizaron muestras de tres crudos pesados colombianos denominados San Fernando, Castilla y Rubiales.

Análisis térmico y pirólisis

Los experimentos de análisis termogravimétrico, TGA, derivada del análisis termogravimétrico, DTGA, y análisis por calorimetría de barrido diferencial, DSC, se desarrollaron en un analizador termogravimétrico. La cantidad de muestra utilizada fue de 4 a 6 mg, se utilizó nitrógeno como gas de purga para las reacciones de ruptura térmica (pirólisis). Se emplearon tasas de calentamiento de 10, 15 y 20 °C/min y el flujo volumétrico de nitrógeno se mantuvo en 100 cm³/min hasta una temperatura final de 1000 °C.

Para llevar a cabo el procedimiento de pirólisis de los asfaltenos se utilizó un reactor tipo Batch, trabajándose el proceso a temperaturas entre 330 y 470 °C, a presiones de hasta 85 psi y en atmósfera de nitrógeno, siendo la cantidad de muestra mínima trabajada de 5.000 g. Al terminar el proceso de pirólisis fue posible recuperar una fracción sólida, una líquida y una gaseosa de cada muestra de asfaltenos trabajada, siendo separada la fracción líquida en un separador flash y la fracción gaseosa en un recipiente contenedor, al cual previamente se le había aplicado vacío (ver Figura 1).



Figura 1: Reactor batch para la pirólisis de los asfaltenos

Análisis espectroscópicos y cromatográficos

La identificación de los grupos funcionales se efectuó por espectroscopia de infrarrojo. Las muestras sólidas se analizaron en pastillas de KBr al 1%. Los análisis de RMN ¹H y ¹³C de las muestras de asfaltenos se realizaron utilizando como solvente cloroformo deuterado (CDCl₃). Los espectros de ultravioleta visible se registraron en un rango de longitudes de onda de 190 a 410 nm utilizando ciclohexano como solvente. Las muestras patrón para determinar la concentración de mono, di y poliaromáticos fueron tolueno, naftaleno y antraceno, respectivamente. El análisis macroestructural de los asfaltenos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, el tiempo total de este análisis fue de 1 h, el rango de escaneo fue de 3 a 110 °, el material del ánodo fue cobalto con longitud de onda de 1,789010 Å, el voltaje aplicado fue de 40 kV y la corriente de 40 mA. La composición de los gases de la pirólisis y la fracción de saturados del líquido se analizaron por cromatografía de gases empleando como detector un espectrómetro de masas, MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra el análisis SARA de los crudos San Fernando, Castilla y Rubiales. Los tres crudos están caracterizados por la presencia de cantidades considerables de asfaltenos, lo cual se relaciona directamente con su alta viscosidad y densidad. De los tres crudos el que presenta el mayor contenido de asfaltenos es el de Castilla y el de menor es el de Rubiales, el cual a su vez posee el mayor contenido de compuestos saturados y la mayor gravedad API.

Tabla 1: Características físicas de los crudos

| Crudo | Norma | San Fernando | Rubiales | Castilla |
|----------------------------------|--------|--------------|----------|----------|
| Insolubles en heptano (%) | D 3279 | 24.7 | 17.4 | 21.9 |
| Gravedad API | D 1298 | 8.7 | 13.5 | 8.4 |
| Saturados (%) | D 4124 | 17.2 | 46.3 | 13.7 |
| Aromáticos (%) | D 4124 | 43.7 | 32.8 | 40.7 |
| Resinas (%) | D 4124 | 19.8 | 7.9 | 24.9 |
| Asfaltenos (%) | D 6560 | 19.3 | 13.0 | 20.8 |

En la Tabla 2, que incluye las principales características de los asfaltenos, se aprecia el mayor peso molecular de los asfaltenos de San Fernando y el menor de los de Rubiales, mientras que el poder calorífico de los asfaltenos de Rubiales es el mayor y el de los de San Fernando es el menor, por lo que el potencial de uso directo de los asfaltenos como combustible es mayor para Rubiales, que por el contrario presenta el menor contenido de metales (Ni y V).

Tabla 2: Características principales de los asfaltenos

| Elemento | Norma | San Fernando | Rubiales | Castilla |
|----------------------------------|--------|--|-------------------------------------|--|
| Materia Volatil (%) | D 5142 | 58.43 | 74.82 | 58.32 |
| Cenizas (%) | D 5142 | 0.71 | 0.37 | 0.60 |
| Carbono Fijo (%) | D 3172 | 40.86 | 24.81 | 41.08 |
| Poder Calorífico (BTU/Lb) | D 5865 | 16843 | 17931 | 17007 |
| Carbono (%) | D 5373 | 84.0 | 86.9 | 74.6 |
| Nitrógeno (%) | D 5374 | 1.3 | 1.3 | 1.1 |
| Hidrógeno (%) | D 5375 | 7.8 | 6.6 | 7.5 |
| Azufre (%) | D 4239 | 4.9 | 2.8 | 4.3 |
| Oxígeno (%) | D 5373 | 1.4 | 2.0 | 11.8 |
| Níquel (ppm) | D 5863 | 387 | 212 | 382 |
| Vanadio (ppm) | D 5863 | 1748 | 878 | 1851 |
| Peso molecular (g/mol) | D 5296 | 2175 | 1169 | 1492 |
| Fórmula empírica | | C ₇₅ H ₈₄ NOS ₂ | C ₇₉ H ₇₂ NOS | C ₇₆ H ₉₁ NO ₉ S ₂ |
| Fórmula molecular | | C ₁₅₀ H ₁₆₈ N ₂ O ₂ S ₄ | C ₇₉ H ₇₂ NOS | C ₇₆ H ₉₁ NO ₉ S ₂ |

En la Tabla 3 se exponen los resultados del análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible. Aquí se puede apreciar que el mayor contenido de carbonos monoaromáticos y poliaromáticos lo presentan los asfaltenos de San Fernando, mientras que el contenido de diaromáticos es aproximadamente el mismo para San Fernando y Rubiales, y es mucho menor para Castilla.

Tabla 3: Tipo de carbono aromático de los asfaltenos

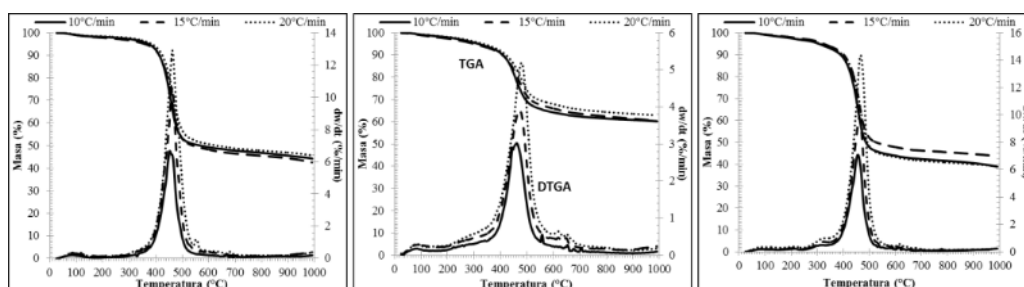
| Asfaltenos | San Fernando | Rubiales | Castilla |
|---------------------------|--------------|----------|----------|
| Carbono monoaromático (%) | 5.2 | 2.0 | 2.1 |
| Carbono diaromático (%) | 1.8 | 1.7 | 0.6 |
| Carbono poliaromático (%) | 3.1 | 2.7 | 2.5 |

En la Tabla 4 se observa un mayor contenido de hidrógenos alifáticos en los asfaltenos de San Fernando y contenido similar de hidrógenos aromáticos en los asfaltenos de Rubiales y Castilla. De acuerdo con los datos de la Tabla 4, en la que se exponen los resultados del análisis por RMN, los asfaltenos Rubiales son los más aromáticos, teniendo en cuenta su contenido de carbono aromático, hidrógeno alifático y la razón H/C (consignada en la Tabla 5) en tanto que los de Castilla son los que presentan la menor aromaticidad y mayor contenido de hidrógenos alifáticos.

Tabla 4: Contenido de protones y carbonos aromáticos y alifáticos de los asfaltenos

| Muestra | H _{ar} | H _{a2} | H _{a1} | H _{β2} | H _{β1} | H _γ | H _{al} | C _{ar} | C _{al} |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | | (%) | | | | (%) | |
| Asfaltenos San fernando | 6 | 0 | 9 | 15 | 39 | 32 | 94 | 47 | 53 |
| Asfaltenos Castilla | 6 | 5 | 20 | 22 | 31 | 15 | 94 | 40 | 60 |
| Asfaltenos Rubiales | 14 | 4 | 20 | 20 | 26 | 17 | 86 | 55 | 45 |

En la Figura 2 se muestran los termogramas de los asfaltenos y puede verse un comportamiento común, donde se presenta una zona de mayor pérdida de masa entre 330-550 °C. También puede verse que el aumento de la velocidad de calentamiento, tiende a desplazar los picos de mayor pérdida de masa en los TGA-DTGA a temperaturas más altas, lo que deja de manifiesto la dependencia de la degradación térmica con la velocidad de calentamiento.

**Figura 2: TGA y DTGA de los asfaltenos de los crudos San Fernando, Rubiales y Castilla a diferentes tasas de calentamiento**

En el DSC de los asfaltenos (ver Figura 3) puede apreciarse un pico endotérmico antes de los 100 °C debido posiblemente a la evaporación de los componentes más volátiles. En la investigación de Yasar, et al (2007), se señala la presencia de una transición vítrea en el intervalo de 180-300 °C el cual se manifiesta por un cambio en la línea base (como un punto de inflexión) que se aprecia débilmente en las gráficas, posteriormente se observa otro pico endotérmico entre 430-500°C, justo donde ocurre la mayor pérdida de masa según las gráficas de TGA y ocurre la pirólisis. A temperaturas superiores a 650°C se da la descomposición.

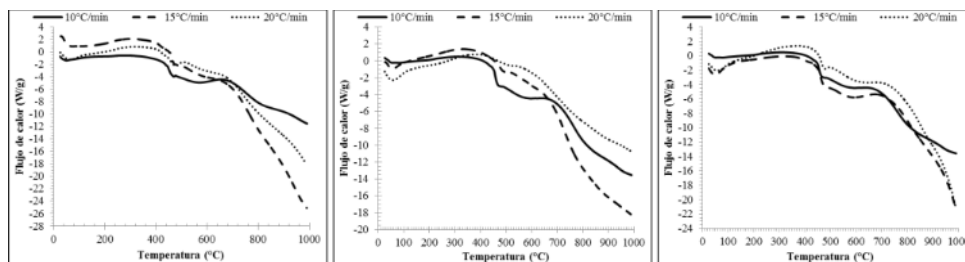


Figura 3: DSC de los asfaltenos de los crudos San Fernando, Rubiales y Castilla a diferentes tasas de calentamiento

La cinética másica de la pirólisis de los asfaltenos (ver Figura 4), en general muestra un aumento en el rendimiento del coque, líquido y gases al aumentar la temperatura. El contenido de asfaltenos disminuye hasta cero a 450 °C para los asfaltenos de San Fernando y Castilla mientras que a esta misma temperatura todavía hay asfaltenos del crudo Rubiales. El rendimiento de los gases se vuelve aproximadamente constante a partir de 390 °C, mientras que el del líquido alcanza un máximo claro a 420 °C en el caso de los asfaltenos de Castilla y aumenta constantemente en la pirólisis de los asfaltenos de Rubiales, aunque el rendimiento es mucho menor. Esto coincide con los resultados de caracterización de los asfaltenos, en los que se evidencia el mayor grado de aromaticidad de Rubiales, lo que limita la producción de las fracciones volátiles, generadas a partir del desprendimiento de las cadenas alifáticas, que en el caso de Castilla son más abundantes y por lo tanto dan lugar a un mayor rendimiento de líquido, 26 %, y gas, 36 %.

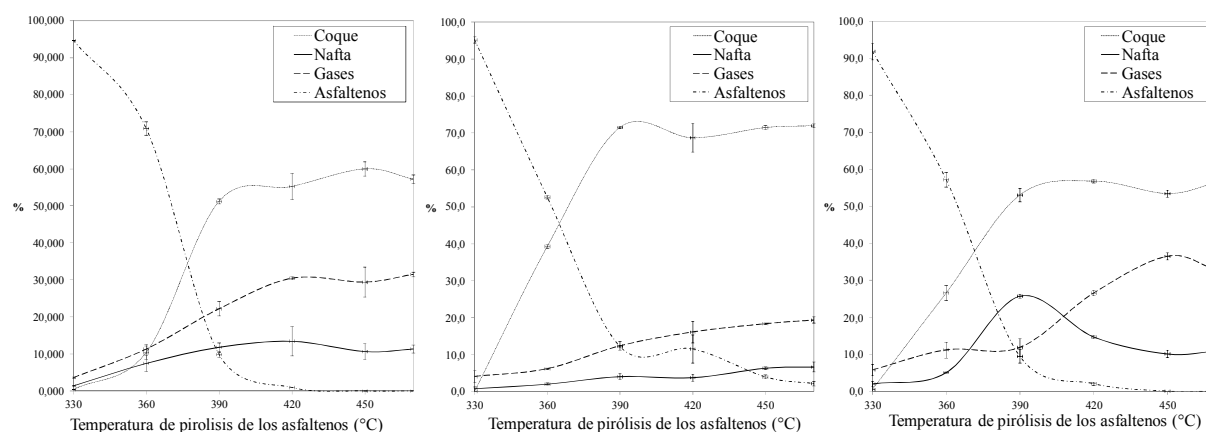


Figura 4: Cinética Másica de la pirólisis de los asfaltenos del crudo San Fernando (izquierda), Rubiales (centro) y Castilla (derecha)

El análisis elemental de los asfaltenos y del coque (ver tabla 5) muestra en general una tendencia a disminuir la razón H/C, mientras que en el líquido empieza aumentando y luego disminuye. Dado que el coque no es un compuesto químico puro, la composición y aromaticidad del coque dependerán de las condiciones de reacción. Las proporciones atómicas de H/C en el coque en general decrecen con el incremento de la temperatura de reacción, de lo cual se tiene que la reducción de la razón H/C o el incremento de la aromaticidad del coque se favorecen a mayor temperatura. Es muy interesante ver que a menores temperaturas la razón H/C en los productos líquidos en primer lugar aumentó a un máximo valor de 1.62-1.49 y entonces disminuyó hasta un valor de 1.52-1.36.

La Figura 4 y la Tabla 5, sugieren que el proceso completo de carbonización sucede en tres etapas, una temprana, otra media y otra posterior. La etapa temprana de la carbonización se caracteriza por una reducción significativa de la razón H/C en el coque y un rápido incremento del coque, por lo cual tanto la desalquilación de las cadenas laterales alifáticas de los anillos como la combinación de los anillos por polimerización pueden ser dominantes. La etapa media es caracterizada con un desacelerado incremento del rendimiento del coque y un lento decrecimiento de la razón H/C, por lo que la ciclización y la deshidrogenación pueden ser importantes; la etapa posterior se caracteriza por la estabilización del rendimiento y un continuo decrecimiento de la razón H/C, así la condensación puede ser muy significativa. El grado de la reacción de condensación en la etapa posterior de carbonización depende fuertemente de la temperatura. El decrecimiento de la razón H/C sin cambio del rendimiento del coque sugieren la participación de la reacción de pericondensación. Para un sistema aromático grande, la pericondensación de los anillos aromáticos formará núcleos aromáticos altamente condensados, lo cual efectivamente incrementará la aromaticidad y reducirá el peso molecular (Zhao, Wei Yu, 2010).

Tabla 5: Análisis elemental del sólido y del líquido de la pirólisis

| Fracción sólida | %C | %H | %N | %S | H/C | Fracción líquida | %C | %H | %N | H/C |
|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------------------|-------|-------|------|------|
| Asfaltenos San Fernando | 83,95 | 7,80 | 1,30 | 4,86 | 1,11 | | | | | |
| 330 °C | 85,33 | 7,61 | 1,23 | 4,90 | 1,06 | 330 °C | 81,38 | 9,17 | 0,13 | 1,34 |
| 360 °C | 85,17 | 6,92 | 1,61 | 4,63 | 0,97 | 360 °C | 80,24 | 10,89 | 0,06 | 1,62 |
| 390 °C | 74,02 | 4,39 | 1,57 | 5,23 | 0,71 | 390 °C | 75,87 | 9,88 | 0,14 | 1,56 |
| 420 °C | 76,81 | 4,05 | 1,46 | 5,34 | 0,63 | 420 °C | 73,38 | 9,37 | 0,23 | 1,52 |
| 450 °C | 63,09 | 3,28 | 1,87 | 3,71 | 0,62 | 450 °C | 72,51 | 8,35 | 0,28 | 1,39 |
| Asfaltenos Rubiales | 86,91 | 6,57 | 1,28 | 2,84 | 0,90 | | | | | |
| 330 °C | 85,73 | 6,54 | 1,19 | 2,80 | 0,91 | | | | | |
| 360 °C | 84,52 | 6,21 | 1,26 | 2,36 | 0,88 | 360 °C | 76,51 | 8,55 | 0,00 | 1,33 |
| 390 °C | 84,01 | 5,37 | 1,27 | 2,77 | 0,76 | 390 °C | 80,17 | 10,00 | 0,09 | 1,49 |
| 420 °C | 84,49 | 4,69 | 1,32 | 2,86 | 0,66 | 420 °C | 76,30 | 9,47 | 0,19 | 1,48 |
| 450 °C | 85,48 | 3,95 | 1,33 | 4,09 | 0,55 | 450 °C | 74,78 | 8,89 | 0,26 | 1,42 |
| 470 °C | 88,69 | 3,42 | 1,36 | 3,25 | 0,46 | 470 °C | 82,92 | 9,49 | 0,25 | 1,36 |
| Asfaltenos Castilla | 74,62 | 7,51 | 1,14 | 4,33 | 1,20 | | | | | |
| 330 °C | 82,57 | 7,61 | 1,51 | 4,22 | 1,10 | 330 °C | 78,22 | 9,82 | 0,05 | 1,50 |
| 360 °C | 84,44 | 6,89 | 1,64 | 3,83 | 0,97 | 360 °C | 80,69 | 10,96 | 0,26 | 1,62 |
| 390 °C | 80,37 | 5,44 | 1,78 | 3,83 | 0,81 | 390 °C | 81,51 | 11,02 | 0,26 | 1,61 |
| 420 °C | 77,32 | 4,20 | 1,96 | 3,82 | 0,65 | 420 °C | 81,99 | 9,45 | 0,20 | 1,37 |
| 450 °C | 69,42 | 3,44 | 1,97 | 3,03 | 0,59 | 450 °C | 78,70 | 8,71 | 0,19 | 1,32 |

En la Tabla 6 se presentan los valores de aromaticidad relativa, calculados para los asfaltenos y el coque a las diferentes temperaturas. Como se puede apreciar, la aromaticidad relativa tuvo una tendencia a aumentar con la temperatura, lo que coincide con los resultados de análisis elemental.

Tabla 6: Aromaticidad relativa calculada a partir de los espectros de infrarrojo

| Temperatura de pirólisis de los asfaltenos (°C) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|
| San Fernando | 330 | 360 | 390 | 420 | Rubiales | 330 | 360 | 390 | 420 | 450 | 470 | Castilla | 330 | 360 | 390 | 420 |
| 0.4 | 0.5 | 0.7 | 1.6 | 4.6 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.7 | 0.8 | 1.4 | 1.3 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 1.1 | 2.2 |

En la Tabla 7 se exponen los parámetros estructurales de los asfaltenos calculados a partir de los datos de difracción de rayos X, los cuales revelan estructuras de las moléculas de asfaltenos similares a un plano. Aquí **Error! Reference source not found.** puede apreciarse nuevamente la tendencia de aumento en el factor de aromaticidad de los asfaltenos al aumentar la temperatura de pirólisis, alcanzando en general un valor de 1.00 a 390 °C, lo que indica la pérdida total de las cadenas alquílicas en el coque a partir de esta temperatura. Por el contrario la distancia intercadena, el diámetro de las agrupaciones aromáticas y el peso promedio de la unidad laminar en general tienden a disminuir o a permanecer constantes con el aumento de la temperatura. La Tabla 7 también muestra una sola hoja aromática asociada en un agrupamiento, y valores constantes de 2.1 para el diámetro promedio de los discos aromáticos, y de 43 para el peso promedio del disco aromático para todas las muestras. Lo anterior sugiere un acercamiento de los discos aromáticos a medida que aumenta la temperatura de pirólisis y un aumento en la insaturación de los discos aromáticos que presentan un diámetro promedio constante.

Tabla 7: Parámetros estructurales calculados a partir de los difractogramas

| Muestra | fa | dm | dy | Lc | Me | La | PDA | PULA |
|--------------------------------|------|------|------|------|----|-----|-----|------|
| Asfaltenos San Fernando | 0.41 | 1.86 | 2.94 | 1.67 | 1 | 2.1 | 43 | 104 |
| Coque 330-SF | 0.55 | 1.86 | 2.91 | 1.67 | 1 | 2.1 | 43 | 79 |
| Coque 360-SF | 0.55 | 1.83 | 2.75 | 1.65 | 1 | 2.1 | 43 | 79 |
| Coque 390-SF | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 42 | 42 |
| Coque 420-SF | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 450-SF | 1.00 | 1.82 | - | 1.63 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 470-SF | 1.00 | 1.81 | - | 1.63 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Asfaltenos Rubiales | 0.68 | 1.81 | 2.66 | 1.63 | 1 | 2.1 | 43 | 63 |
| Coque 330 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 360 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 390 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 420 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Asfaltenos Castilla | 0.38 | 1.84 | 2.90 | 1.66 | 1 | 2.1 | 43 | 114 |
| Coque 330 | 0.49 | 1.84 | 2.86 | 1.66 | 1 | 2.2 | 44 | 89 |
| Coque 360 | 0.64 | 1.84 | 2.69 | 1.65 | 1 | 2.1 | 43 | 67 |
| Coque 390 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.1 | 43 | 43 |
| Coque 420 | 1.00 | 1.82 | - | 1.64 | 1 | 2.2 | 44 | 44 |

*Factor de aromaticidad, fa

Distancia interlaminar, dm

Distancia intercadena, dy

Diámetro de las agrupaciones aromáticas, Lc

Número efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento, Me

Diámetro promedio de los discos aromáticos, La

Peso promedio del disco aromático, PDA

Peso promedio de la unidad laminar, PULA

De acuerdo con los cromatogramas de gases de las fracciones alifáticas del líquido de la pirólisis de los asfaltenos de los tres crudos (ver Figura 5), estas fracciones consistieron principalmente de una serie homóloga de n-alcenos en el rango de C9-C30, con picos bases en 43 m/z y 57 m/z. Indudablemente, estas cadenas son derivadas directamente de la estructura original de los asfaltenos, por lo que es concebible que se formen cadenas de alquilo más largas por la pirólisis de estructuras de anillo o ramificadas. La ocurrencia más probable de tales cadenas es como sustituyentes alquilo en núcleos aromáticos (Liu, Hodek and Heek, 1998). Con el cromatograma del líquido complementariamente se identifican compuestos de alto valor industrial como lo es el metanol, tolueno, xilenos, derivados del benceno y del naftaleno, entre otros.

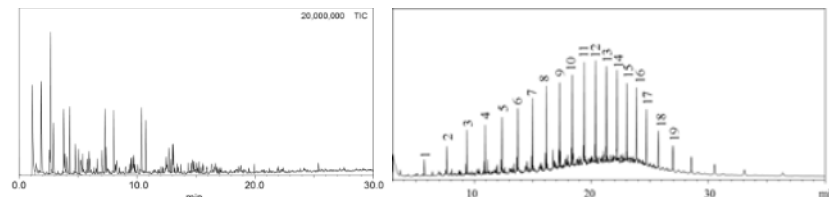


Figura 5: GC-MS de la fracción líquida de la pirólisis y de los saturados

De acuerdo con los cromatogramas de los gases de la pirólisis (ver Figura 6), éstos consistieron principalmente de etano, agua y metil ciclohexano, con picos bases en 18 m/z, 28 m/z y 83 m/z. Estos gases son el resultado de la partición de los componentes del líquido, lo que se puede deducir de la cinética másica (Figura 4), en donde la velocidad de producción de los gases aumenta cuando disminuye la del líquido a partir de 390 °C.

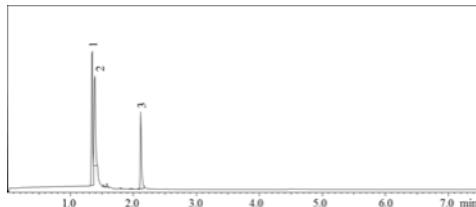


Figura 6: GC-MS de los gases de la pirólisis

CONCLUSIONES

A partir del análisis elemental se determinó la fórmula empírica de los asfaltenos y con el peso molecular de éstos se determinó también su fórmula molecular. La caracterización de los asfaltenos permitió relacionar el rendimiento de los productos líquido y gaseoso con su aromaticidad. Al ser los asfaltenos de Castilla los que presentaron el mayor contenido de hidrógenos alifáticos, arrojaron el mayor rendimiento del líquido y del gas. En general, la cinética másica de la pirólisis de los asfaltenos mostró un cambio significativo en el rendimiento de los productos sólido, líquido y gaseoso de 330 hasta 390 °C. A partir de esta temperatura la cantidad de cada fracción tendió a estabilizarse y se logró el máximo rendimiento de la fracción líquida por lo que es la temperatura óptima para la producción de combustibles. El análisis elemental de los productos líquido y sólido de la pirólisis a temperaturas de 330 a 470 °C evidenció comportamientos similares del C, H, N y H/C para ambos tipos de productos. H/C aumentó hasta 360 °C y posteriormente disminuyó hasta 470 °C, aumentando la insaturación de los productos, lo que coincide con los análisis complementarios. El análisis elemental de los asfaltenos y coque

junto con la cinética másica de la pirólisis, evidenciaron tres etapas del proceso de carbonización, una etapa temprana caracterizada por la desalquilación y combinación de los anillos, una media, caracterizada por reacciones de ciclización y deshidrogenación, y una posterior, caracterizada por reacciones de pericondensación de los anillos. El análisis por DRX permitió calcular los parámetros del cristalito de los asfaltenos y del coque, con los que se evidenció un acercamiento y aumento de la insaturación de los discos aromáticos del coque y la pérdida de las cadenas alifáticas con el aumento de la temperatura. El análisis por GC-MS del producto gaseoso de la pirólisis de los asfaltenos permitió identificar al etano, agua y ciclohexano como componentes mayoritarios, lo que convierte a esta fracción en un producto útil como combustible.

REFERENCIAS

- Afanasjeva, N. y Álvarez, M. Estudio del envejecimiento de los asfaltos colombianos bajo la acción de algunos factores climáticos. Bucaramanga: División editorial y de publicaciones UIS, 2004, p. 198-200.
- Ancheyta, J. et al. (2003). Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes. *Energy & Fuels*, Vol. 17, p. 1233-1238.
- Delgado, J. Estudio de las propiedades de los asfaltenos del crudo Boscán. Mérida: Universidad de los Andes, 2005, p. 1, 3.
- Douda, J., Alvarez, R. and Navarrete, J. (2008). Characterization of Maya Asphaltene and Maltene by Means of Pyrolysis Application. *Energy & Fuels*, Vol. 22, p. 2619-2628.
- Douda, J. et al. (2004). Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, p. 601-12.
- Gray, M. and McCaffrey, W. (2002). Role of Chain Reactions and Olefin Formation in Cracking, Hydroconversion, and Coking of Petroleum and Bitumen Fractions. *Energy & Fuels*, Vol. 16, p. 756-766.
- Liu, Y., Hodek, W. and Heek, K. (1998). Characterization of tar, char and gas from pyrolysis of coal asphaltenes. *Fuel*, Vol. 77, pp. 1099-1105.
- Mansuy, L., Landais, P. and Ruau, O. (1995). Importance of the Reacting Medium in Artificial Maturation of a Coal by Confined Pyrolysis. 1. Hydrocarbons and Polar Compounds. *Energy & Fuels*, Vol. 9, p. 691.
- Rahmani, S., McCaffrey, W. and Gray, M. (2002). Kinetics of Solvent Interactions with Asphaltenes during Coke Formation. *Energy & Fuels*, Vol. 16, p. 148-154.
- Strausz, O. et al. (1999). Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy & Fuels*, Vol. 13, p. 228-247.
- Yasa M, Akmaz S, Ali Gurkaynak, M. (2007). Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes, *Fuel*, vol. 86, p. 1737–1748.
- Yasar, M., Trauth, D. and Klein, M. (2001). Asphaltene and Resid Pyrolysis. 2. The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities. *Energy & Fuels*, Vol. 15, p. 504-509.
- Zhao, Y.; Wei, F.; Yu, Y. (2010). Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 74, p. 20–25.