

Evaluación del crudo extra pesado Carabobo mediante Hidrotratamiento con variación de la temperatura utilizando un catalizador mesoporoso MCM-41.

Julio Palencia^{a,b}, Juan Pablo Delgado^{a,b}, Miguel Ángel Luis^a, Henry Labrador Sánchez^{*,b}

^aLaboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo, Estado Carabobo. Venezuela.

^bLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburo y Derivados (PHD), Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo, Estado Carabobo. Venezuela.

Resumen.-

Se realizaron cuatro reacciones de hidrotratamiento (HDT) al crudo extra pesado Carabobo proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) en presencia del catalizador NiMo/MCM-41 en un reactor por carga, variando la temperatura entre 300 y 400°C y una presión de 70 bar. Las muestras obtenidas fueron dispersadas para determinar la estabilidad de los asfaltenos en el crudo obtenido, posteriormente fueron fraccionadas por el método SARA, encontrándose un aumento de las fracciones de los saturados y los aromáticos, una disminución de las resinas y los asfaltenos. A los saturados se le realizó CG, a los asfaltenos se les ejecutó el umbral de floculación y FTIR, determinándose que los asfaltenos provenientes del HDT a una temperatura de 370 °C presentaron la mayor inestabilidad y en los FTIR se observó que los asfaltenos sufrieron reacciones de HDS, por la disminución de la banda de 1030 cm^{-1} correspondiente a la presencia de azufre en forma de sulfóxido.

Palabras clave: Asfaltenos, Hidrotratamiento, Catalizador, HDS.

Evaluation of extra-heavy Crude Carabobo by Hydro with temperature variation using a mesoporous MCM-41 catalyst.

Abstract.-

We performed four hydrotreating reactions (HDT) for extra heavy Carabobo crude oil (Cerro Negro) from the Orinoco Oil Belt using NiMo/MCM-41 as catalyst in a reactor per charge, varying the temperature between 300 and 400 °C and a pressure of 70 bar. Samples were applied the dispersion method for determining the stability of asphaltene in obtained crude oil and characterized by the SARA method they were quantified found an increase in the fraction of saturated and decrease of resins and asphaltene. For the saturated, CG was performed, the asphaltene were executed the threshold flocculation and FTIR. Determining that the asphaltene from the HDT at 370 °C showed the greatest instability and the FTIR was observed that asphaltene HDS reactions suffered by the decrease of the band of 1030 cm^{-1} for the presence of sulfur.

Keywords: Asphaltene, Hydrotreating, Catalyst, HDT.

Recibido: 06 de febrero de 2012

Aceptado: 01 de agosto de 2012

1. Introducción

Los crudos están formados por cuatro grandes fracciones: los saturados, los aromáticos, las resinas y los asfaltenos; estos dos últimos son las fracciones de mayor masa molecular [1], tamaño y polaridad promedio y por ende lo hacen

* Autor para correspondencia

Correo-e: hjlalbrad@uc.edu.ve (Henry Labrador Sánchez)

menos volátil. Los crudos pesados y extra pesados presentan altos porcentajes de estas fracciones.

Venezuela cuenta con las reservas más grandes de crudos pesados y extra pesados del mundo y las mayores reservas del país se encuentran en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), el problema que presentan estos crudos es su alto porcentaje de asfaltenos resinas, sus inconvenientes son el bajo porcentaje de saturados y aromáticos, lo que los hace pocos atractivos, además presentan un alto contenido de heteroátomos (N, O y S) y metales (V, Ni, etc.,) lo que los convierte en contaminante, además su alta viscosidad los hace extremadamente dificultosos para su transporte.

El objetivo es realizar reacciones de HDT al crudo Carabobo y buscar de aumentar las fracciones de los hidrocarburos saturados y los hidrocarburos aromáticos, y disminuir la presencia de los heteroátomos y los metales, disminuyendo así su impacto ambiental. Si esto se logra, la industria petrolera obtendrá grandes beneficios.

El HDT, es uno de los procesos de refinación del crudo, éste tiene entre sus finalidades convertir las fracciones pesadas del petróleo en fracciones livianas. El HDT describe un amplio grupo de procesos que tienen en común el consumo de hidrógeno bajo condiciones severas de presión y de temperatura, en presencia de un catalizador logrando hidrogenar insaturaciones y remover los metales pesados, para mejorar la calidad de los productos finales [2, 3, 4].

En este trabajo se evaluó el crudo extrapesado Carabobo de la FPO, y los resultados obtenidos de las reacciones de HDT cuando se varió la temperatura en presencia de un catalizador mesoporoso (NiMo/MCM-41) sintetizado por Vivenes [5] en el Lab. de Superficie del IVIC, el cual es un catalizador mesoporoso de MCM-41 con níquel (Ni) y molibdeno (Mo) impregnados, con calcinación entre cada una de las impregnaciones a una velocidad de calcinación de 5 °C/min. Se usa este sólido mesoporoso debido a su tamaño de poro que puede permitir el acceso de macromoléculas, para que ocurran las reacciones deseadas.

2. Parte experimental

El crudo utilizado proviene de la FPO, crudo Carabobo donado por PDVSA-INTEVEP y todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

1.- Obtención de los asfaltenos: El asfalteno fue obtenido del crudo Carabobo, el cual es proveniente de la FPO, presenta 10° API y con un 10 % m/v de contenido de asfalteno. El crudo, fue previamente calentado a una temperatura aproximada de 50°C para disminuir su viscosidad, se le agregó n-heptano en una relación (1:30) volúmenes crudo:n-heptano, se dejó de calentar y la mezcla se agitó mecánicamente por seis horas, una vez transcurrido este tiempo, se dejó en reposo por un día. Se filtró por gravedad; el sólido obtenido (asfaltenos-resinas) se colocó en un Soxhlet para ser lavado con n-heptano, hasta transparencia del disolvente siguiendo la metodología planteada por Acevedo et. al. [6] con modificaciones. Luego el sólido lavado se colocó en reflujo con n-heptano por nueve horas, una vez transcurrido este tiempo la disolución se dejó en reposo hasta temperatura ambiente, se filtró obteniéndose los asfaltenos, se procedió a secarlo en un schlenk al vacío en un baño de aceite a una temperatura aproximadamente de 120 °C por seis horas. Por último, el asfalteno obtenido fue pesado y guardado bajo atmósfera de nitrógeno. Luego fueron cuantificados y analizadas las características del crudo y sus componentes por separado.

Los maltenos obtenidos, fueron separados en sus tres fracciones: los saturados, los aromáticos y las resinas.

El crudo Carabobo fue hidrotratado a diferentes temperaturas entre 300 y 400°C y una presión de 70 bar, las reacciones se llevaron a cabo en condiciones severas (Figura 1) de presión y temperatura, constituida por un reactor por carga de acero inoxidable con una capacidad de 100 mL, con sistema de agitación con controlador de temperatura digital independiente y una línea de suministro de hidrógeno, ubicado en el Laboratorio de Catálisis del Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Facultad de Ingeniería de la UC.

Estas muestras hidrotratadas a 310, 330, 350 y

370 °C, se caracterizaron de la misma manera que la muestra patrón, y posteriormente se le realizaron al crudo y sus fracciones diferentes análisis.



Figura 1: Reactor por carga de cabezal fijo de acero inoxidable de 100 mL con agitación mecánica marca Technology

El método de dispersión, fue con la finalidad de verificar la estabilidad del asfalto en el crudo antes y después del HDT. Este método consistió en dos etapas, en la primera se preparó un blanco de una disolución mezclando crudo y tolueno en una relación másica 1:1, por otra parte se colocó en varios tubos de centrifuga, 10 mL de n-hexano a cada uno y se le agregó diferentes cantidades de la disolución (crudo:tolueno) usando una microjeringa, posteriormente se agitó por cinco minutos y se dejaron en reposo durante dos horas y así determinar la cantidad de asfaltos precipitados.

2.- Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se elaboró las pastillas de bromuro de potasio (KBr) y asfalto de cada una de las muestras. Fue colocada en el equipo de infrarrojo y realizadas la medición en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} .

3.- Umbral de Floculación (UF) (método de

Oliens) [7], se preparó disoluciones de 3 g/L de asfalto en tolueno y a las alícuotas de 2 mL, se le agregó n-heptano, siguiendo la estabilidad sobre un papel de filtro, y se detiene hasta que se observe la presencia de asfaltos.

4.- Cromatografía de columna con sílice gel: A los maltenos obtenidos se les realizó una cromatografía de columna: para ello se usó una relación de sílice gel: maltenos de 1:30 en masas, la sílice gel se activó a una temperatura de 140 °C por 24 horas. La columna fue previamente cargada con la sílice gel y el n-hexano, se sembró 1 g de maltenos al inicio de la columna, y se procedió a realizar las cromatografía utilizando los disolventes: n-hexano, tolueno y metanol. Variando los disolventes y su relación se obtuvieron: los saturados, los aromáticos y las resinas.

A la fracción de saturados se realizó Cromatografía de Gases (CG), siendo las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura del detector: 220 °C
- Temperatura inicial del horno: 80 °C
- Temperatura final del horno: 250 °C
- Temperatura del inyector: 250 °C
- Gradiente (velocidad): 4 °C/ min
- Tiempo de corrida: 55 min
- Presión del gas de arrastre: 10 psi

3. Resultados y discusión

Para una mejor comprensión se presenta la Tabla 1.

3.1. Caracterización del crudo Carabobo antes y después del HDT.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los valores obtenidos con el método SARA, encontrándose en todas las reacciones de HDT, hubo un aumento de las fracciones de saturados y aromáticos, esto nos indica que están ocurriendo reacciones para la conversión de las fracciones de resinas y asfaltos. Se puede indicar que se mejoró la calidad del crudo, debido al aumento de las fracciones de menor masa molecular promedio.

En la Tabla 2, se encuentra que la temperatura donde se obtuvo el mayor porcentaje de

Tabla 1: Las reacciones llevadas a cabo sobre el crudo Carabobo, con 300 mg de catalizador a diferentes temperaturas y a una presión constante de 70bar.

Muestra de Crudo	Condición
0	Crudo sin Reacción
1	Hidrotratado con el catalizador NiMo/MCM-41 a 310°C
2	Hidrotratado con el catalizador NiMo/MCM-41 a 330°C
3	Hidrotratado con el catalizador NiMo/MCM-41 a 350°C
4	Hidrotratado con el catalizador NiMo/MCM-41 a 370°C
5	Hidrotratado con el catalizador NiMoS/γ - Al ₂ O ₃ a 370°C

Resultados Experimentales.

aromáticos y saturados, fue a 370 °C, esta sería la temperatura óptima para obtener una mejor calidad de crudo en las condiciones trabajadas, usando un catalizador mesoporoso.

Tabla 2: Porcentaje de las fracciones presentes en el antes y después de las reacciones de HDT.

Muestra de crudo	Saturados (%±1) m/m	Aromáticos (%±1) m/m	Resinas (%±1) m/m	Asfaltenos (%±1) m/v
0	10	30	51	9
1	14	41	37	8
2	18	38	37	7
3	17	38	38	7
4	20	42	32	6

Resultados Experimentales.

3.2. Estabilidad de los asfaltenos del crudo antes y después del HDT, mediante la prueba de dispersión.

Esta prueba fue aplicada a todos los crudos obtenidos en las reacciones de HDT. Con el cual se determinó el porcentaje de precipitado y así conocer cuál fue el crudo más estable. En la Tabla 3 se presenta los resultados obtenidos.

En la Tabla 3, se puede observar que a medida que se aumentó la temperatura de las reacciones de HDT, los asfaltenos se hace más inestable, posiblemente se debe a cambios estructurales haciéndolo más aromático y favoreciendo la agregación. Como los asfaltenos son coloides formados por

Tabla 3: Porcentaje de precipitado observado a través del método de la dispersión, para diferentes muestras de crudo.

Volumen de Crudo/Tolueno (μL±5)	Porcentaje de Precipitado (%±1) Muestras					
	0	1	2	3	4	5
100	9	10	6	13	15	13
200	13	18	16	18	17	12
300	18	16	19	25	25	20
400	25	17	25	31	54	51
500	39	23	26	29	56	53

Resultados Experimentales.

dos fracciones bien diferentes en su solubilidad (A₁ y A₂) en tolueno [8], posiblemente A₂ este más expuesta a las reacciones de HDT, reaccionando y formando compuestos de menor masa molecular, dejando de cumplir su función de mantener A₁ en disolución, por lo cual la inestabilidad del crudo hidrotratado aumentó con la temperatura (T), producto de que la fracción A₂ disminuye.

Como se puede observar existen grandes porcentajes de precipitado para este crudo en todas las muestras, esto asociado a que los procesos de agregación y floculación de las resinas y asfaltenos son significativos en el crudo Carabobo. En este caso las resinas y asfaltenos tienen un carácter tanto polar como aromático, los mismos al estar en presencia de un ambiente en donde predominan los compuestos saturados, pudieran mostrar una tendencia a concentrarse entre ellos, asociándose y floculando, explicando así lo observado.

3.3. Determinación de los cambios estructurales del crudo antes y después del hidrotratamiento, por FTIR.

En el espectro de FTIR de asfalteno del crudo Carabobo sin hidrotratar, observado en la Figura 2, se puede indicar lo siguiente: en la banda de absorción 3450 cm⁻¹, se observa un estiramiento del grupo O-H y N-H, asumimos grupos O-H en la fracción de asfaltenos posiblemente por la presencia de fenoles o ácidos carboxílicos, las bandas de absorción comprendidas entre 2922 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹, son estiramientos asimétricos y simétricos de los C_{sp}³, esta señal indica la presencia de carbonos saturados, la banda 1602

cm^{-1} , corresponde un estiramiento de los $C=C$ indicando aromaticidad, las señales comprendidas entre 1452 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} , corresponden a las flexiones fuera del plano de los CH_2 y CH_3 indicando la presencia de cadenas alquílicas. La señal 1031 cm^{-1} , indica la presencia de sulfoxido, es decir, $C-SO-C$ indicando la presencia de azufre y las señales entre 900 cm^{-1} y 750 cm^{-1} corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos fuera del plano aromático, y la banda en 720 cm^{-1} , corresponde lo que se conoce como rocking, e indica la presencia de , pero deben haber mínimo 3 CH_2 consecutivos para dar esta señal, esto nos dice que hay cadenas alquílicas [9, 10].

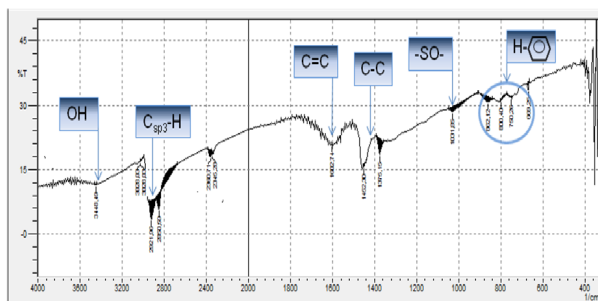


Figura 2: Espectro FTIR asphalteno Carabobo sin HDT.

En la Figura 3, se presenta el espectro de FTIR del asphalteno hidrotratado con catalizador a $310\text{ }^\circ\text{C}$, favoreció la hidrogenación de anillos aromáticos, porque las intensidades de las señales 2921 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} , son más intensas, esto indica cadenas alquílicas, la señal 1031 cm^{-1} , del sulfóxido disminuye [9, 10], posiblemente indicándonos una desulfuración de la muestra de asfaltenos, en la zona de la huella digital. Se encontró una pequeña diferencia producto de los cambios promedios de la estructura producto de las reacciones de HDT y esto es notado las diferencias que se observan en la huella dactilar de los FTIR, la cual se encuentran por debajo de los 1400 cm^{-1} .

En todos los asfaltenos obtenidos de las reacciones de HDT, se observaron algunas diferencias, esto nos indica que la estructura promedio del asfaltenos fue afectada por las reacciones.

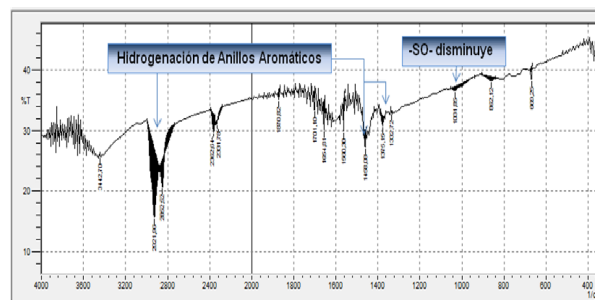


Figura 3: Espectro FTIR asphalteno Carabobo con HDT a $310\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4: Porcentaje de tolerancia de los diferentes asfaltenos obtenidos en las reacciones de HDT.

Muestras	Porcentaje de tolerancia al n-heptano ($V \pm 1$) %
0	60
1	60
2	59
3	59
4	53
5	52

Resultados Experimentales.

3.4. Evaluación de la estabilidad de los asfaltenos antes y después de ser hidrotratados mediante la técnica umbral de floculación.

En la Tabla 4, se presenta los valores de los porcentaje de tolerancia del n-heptano por los asfaltenos.

Al analizar los datos de la Tabla 4, nos indica que a medida que se aumenta la temperatura de las reacciones el asphalteno obtenido se hace menos estable, posiblemente a los cambios que se generó en el, haciéndolo su agregación más fácil. Esto también es coincidente en el caso con la prueba de dispersión realizado anteriormente, donde se indicó que a medida que se aumentó la temperatura los asfaltenos se hicieron menos estable.

3.5. Estudio la distribución de carbonos en la fracción de saturados antes y después del hidrotratamiento a través de la cromatografía de gases.

La información que nos aporta la cromatografía de gases (CG), es acerca de los posibles cambios de las masas moleculares que experimentó la fracción de los saturados en el Crudo Carabobo,

después de haber sido hidrotratado a diferentes temperaturas.

Cuando se tienen compuestos de bajo punto de ebullición el tiempo de retención es menor, que para aquellos que presentan mayor punto de ebullición, como es el caso de la fracción de los saturados.

En las Figuras 4 y 5, se muestran los Cromatogramas para los saturados del crudoCarabobo y el crudo hidrotratado

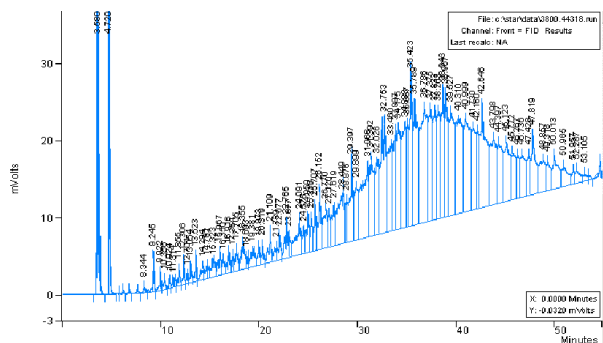


Figura 4: Cromatograma de la fracción de saturados de la muestra 0.

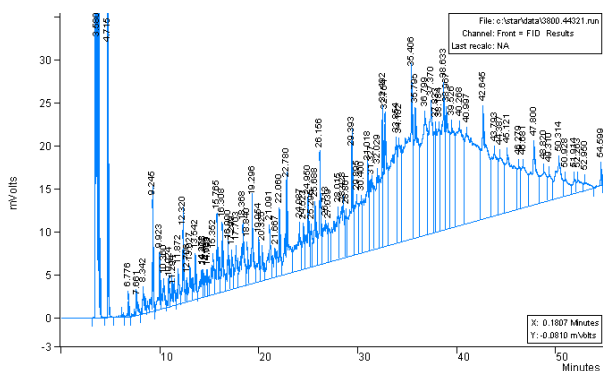


Figura 5: Cromatograma de la fracción de saturados de la muestra 4.

Al realizar las cromatografías de gases a los saturados obtenidos de los crudos hidrotratados, se encontró diferencias con el blanco, producto de los rompimientos alquílicos de las otras fracciones enriqueciendo a la fracción de menor masa molecular promedio, en la Tabla 2 se visualiza, que hay un aumento de la fracción de saturados producto de las reacciones de HDT, lo cual está incidiendo en los cromatogramas realizados, en donde se observa un aumento de los picos de menor tiempo retención, el cual es producto de las

Tabla 5: Porcentaje de las fracciones de crudo hidrotratado, en presencia de diferentes catalizadores.

Muestra de crudo	Saturados (%±1) m/m	Aromáticos (%±1) m/m	Resinas (%±1) m/m	Asfaltenos (%±01) m/m
4	20	42	32	6
5	27	29	37	8

Resultados Experimentales.

cadena alquílica que abandonaron los asfaltenos, las resinas y los aromáticos y pasan a formar parte de los saturados.

3.6. Comparar el efecto del catalizador comercial NiMoS sobre el crudo a la mejor condición de hidrotratamiento obtenida con el catalizador mesoporoso MCM-41.

A continuación se muestran los resultados de las fracciones de crudo luego de realizar el HDT con los catalizadores NiMo/MCM – 41 y NiMoS/ γ – Al_2O_3 a una temperatura de 370°C (Tabla 1)

Comparando ambos resultados se tiene, que para la muestra 5 (ver Tabla 5), se obtuvo un 56 y 62 % m/m en las muestras 4 y 5 respectivamente de fracciones livianas (saturados mas aromáticos), indicando que con el catalizador NiMo/MCM-41 fue mejor en estas condiciones de trabajo, aumentando los porcentajes de los saturados y los aromáticos con respecto al catalizador NiMoS/ γ – Al_2O_3 , en ambos casos hubo una disminución del contenido de asfaltenos producto de las reacciones de HDT. Ahora, analizando cada fracción por separado, se tiene que en la muestra 5, aunque el porcentaje de saturados aumentó en un 7 %, el porcentaje de aromáticos disminuyó en un 13 %. Ahora respecto a las fracciones de resinas y asfaltenos, se tiene que su disminución fue más efectiva utilizando el catalizador mesoporoso, contando con un aumento de las fracciones de aromáticos y esto debido a la selectividad con la que cuenta el catalizador MCM-41, para moléculas grandes por sus características en especial a su tamaño de poro [5].

Agradecimientos

Centro de Investigaciones Químicas. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Estado Carabobo. Venezuela.

4. Conclusiones

El crudo Carabobo sin hidrotreatar presenta un alto porcentaje de resinas y asfaltenos, lo cual es característico de un crudo extra pesado. El efecto térmico del HDT alteró la composición del crudo aumentando las fracciones de menor masa molecular promedio y la temperatura óptima de trabajo fue la de 370 °C, La estabilidad del asfalteno es afectada levemente, posiblemente a los cambios estructurales que está sufriendo producto de las reacciones de HDT.

Referencias

- [1] Speight, J., (1984) "Characterization of heavy crude oils and petroleum residues", Symposium International, pp. 32 – 41, Editions Technip, Paris.
- [2] López-Salinas, E., Valente, Jaime S., Ancheyta, J., James, G. Speight, J.; (2007) "Hydroprocessing of heavy oils and residua" Chapter 8: Effect of feedstock composition on the performance of hydroconversion catalysts. Pag 242.
- [3] Maity, S.K., Ancheyta, J., Alonso, F., Mohan, S. (2004) "Preparation, characterization and evaluation of Maya crude hydroprocessing catalysts". *Catalysis Today* . (98)193-199.
- [4] Martinez, J.; Alonso, F.; Sánchez, G.; Ancheyta, J. (2010) "Comparison of correlations to predicts hydrotreating product properties during hydrotrating of heavy oils". *Catalysis Today*, (150), 310-370
- [5] Vivenes, A (2011). "Síntesis, caracterización y ensayo catalítico de carburos y nitruros de metales de transición soportados en sólidos mesoporosos para la hidrodesulfuración de tiofeno" Tesis Doctoral; Centros Estudios Avanzados, IVIC.
- [6] Acevedo, S.; Méndez, B.; Rojas, A.; Layrisse, I.; Rivas, H. (1985). "Asphaltenes and resins from the Orinoco Basin". *Fuel*; 12, 1741-1747.
- [7] Oliensis, G. (1933) "A Qualitative Test for Determining the Degree of Heterogeneity of Asphalts" *ASTM, Proc. Of the 36th Ann. Meeting, Chicago, 26-30 Jun. 33, 715-728*
- [8] Gutierrez, L.; Ranaudo, M.; Méndez, B.; Acevedo, S. (2001). "Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structure studies an stability of asphaltene colloids". *Energy & Fuels*, 15, 624-628.
- [9] Bellamy, L. (1986). "The infrared spectra of complex molecules" Volume one, Third Edition, Chapman and Hall, New York.
- [10] Silverstein, S.; Webster, X.; Kiemle, D. (2005). "Spectrometric Identification of Organic Compounds" John Wiley, New York.