

## CONVERSION DE FONDOS DE VACIO DE PETROLEO A SEMICOQUE

**Edna R. Cabrera, Juan F. Franco, Fanor Mondragón & Jhon J. Fernández**

*Grupo Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente,*

*Instituto de Química. Universidad de Antioquia*

*jfernand@quimbaya.udea.edu.co*

*Recibido para evaluación: 24 de Abril de 2007*

*Aceptación: 03 de Julio de 2007*

*Entrega de versión final: 23 de Julio de 2007*

### Resumen

Dos muestras de fondos de vacío provenientes de la refinación de mezclas de petróleos colombianos fueron usadas en esta investigación. Se extrajo la fracción insoluble con n-heptano, correspondiente a los asfaltenos (IH). Se encontró que el FV produjo 7.4% de IH en comparación con 30.2% obtenido del FD. La fracción de asfaltenos se caracterizó mediante análisis elemental y próximo, y NMR-<sup>1</sup>H. Las muestras iniciales se carbonizaron a 420 °C y a 700 °C y sus asfaltenos a 700 °C, con y sin la adición de níquel. Los productos de la carbonización se analizaron mediante GC, espectroscopia DRIFT y DRX; también se realizó una extracción con tolueno a la fase condensada. Los asfaltenos extraídos presentaron factor aromático similar, pero también diferencias importantes en otros parámetros estructurales que fueron correlacionados con las propiedades de los materiales de partida. El níquel agregado al fondo disminuyó los rendimientos en semicoque, posiblemente por craqueo. Cuando el níquel se adicionó a la mesofase se favorecieron las reacciones de polimerización y condensación.

*Palabras Claves:* Fondos de Vacío, Asfaltenos, Semicoque, Mesofase, Carbonización.

### Abstract

Two samples of vacuum residues from process of colombian oils were used in this research. The insoluble fraction in n-heptano was extracted, corresponding to the asphaltene (IH). It was found that the FV produced 7.4 % of IH in comparison to 30.2 % obtained from FD. The fraction of asphaltene was characterized by means of elementary and proximate analysis and NMR-<sup>1</sup>H. The initial samples were carbonized at 420 °C and 700 °C and its asphaltene fraction at 700 °C, with and without the addition of nickel. The carbonization products were analyzed by means of GC, DRIFT and XRD spectroscopy; an extraction with toluene was also carried out to the condensed phase. The asphaltene fractions presented similar aromatic factor, but also differences in other structural parameters which were correlated to the properties of the initial materials. The nickel added to the residue decreased the yields to semicoke, possibly by cracking. When the nickel was added to the mesophase the polymerization and condensation reactions were favored.

*Key Words:* Vacuum Residues, Asphaltene, Semicoke, Mesophase, Carbonization.

## 1.- INTRODUCCIÓN

En la refinación del petróleo, aparte de gasolinas, se extrae otra gran cantidad de productos entre los que están los residuos o fondos de vacío, los cuales provienen de la destilación al vacío del petróleo. Estos materiales han sido considerados por mucho tiempo como subproductos de poco valor agregado, y comúnmente son utilizados en la pavimentación de vías. Sin embargo, debido a la disminución progresiva de crudo liviano, las investigaciones recientes se enfocan en el aprovechamiento de los fondos de vacío, para la producción de combustibles ligeros y para el desarrollo y obtención de materiales carbonosos especializados y de alto valor agregado, principalmente carbones y fibras activados, grafito, compositos, ánodos para la industria del aluminio, electrodos para baterías iónicas de litio e inclusive para combustión directa; recientes estudios se centran en la producción de materiales carbonosos más especializados como grafito, fibras de carbono o ánodos (Singh et al, 2004; Concheso et al, 2005; Kida et al, 2001; Shi, 1998).

La composición química de los fondos de vacío es variada y muy compleja, en esencia es una mezcla de compuestos que varían en un amplio rango de pesos moleculares desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta hidrocarburos aromáticos, también contienen en menor cantidad heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno conformando grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, tiofenos, anillos pirrólicos y bases nitrogenadas como piridina. Además, incluyen trazas de metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio, presentes en forma de óxidos, sales o también ocupando el centro de estructuras organometálicas tipo porfirina (Boduszynski, 2002).

Por lo anterior el estudio de la composición química y física de los fondos es muy complejo y generalmente parte de la extracción con solventes orgánicos de las fases mayoritarias, en especial son usados hidrocarburos como pentano, hexano o

heptano (Ancheyta et al, 2002; Peramanu & Pruden, 1999). En este proceso de extracción se obtienen dos fracciones: una fracción soluble llamada fracción de maltenos, la cual contiene varios tipos de hidrocarburos agrupados como saturados, resinas y aromáticos, y una fracción insoluble, constituida por hidrocarburos tipo asfaltenos los cuales se caracterizan por poseer un alto grado de aromaticidad y alto peso molecular promedio (Fuhr et al, 2005; Islas-Flores et al, 2005). La presencia de asfaltenos es muy importante, ya que a medida que esta fracción aumenta se puede producir un incremento en la formación del coque y generar problemas de precipitación durante los procesos de refinación y transporte. Modelos propuestos en la literatura, sugieren que los asfaltenos poseen una estructura poliaromática condensada interconectada por puentes metileno y puentes azufrados a otros grupos poliaromáticos, y pueden también estar unidas a pequeñas cadenas alquílicas (Leon et al, 2000).

La carbonización de los fondos de vacío de petróleo a temperaturas alrededor de 700° C produce un material carbonoso tipo coque. Durante este proceso, ocurre una disminución en el contenido de las fracciones de saturados, resinas y aromáticos, ya que estas sufren la conversión a gases como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, en tanto que las moléculas de alto peso molecular como los asfaltenos producen un incremento en el contenido de insolubles en tolueno (IT) o semicoque, debido a las reacciones de condensación que promueven la formación del coque. El proceso atraviesa por una fase intermedia anisotrópica con características de cristal líquido, conocida como mesofase; la formación, crecimiento y desarrollo de la mesofase implica una serie de reacciones en las cuales, la reactividad térmica y la topología de las moléculas componentes de los fondos de vacío son determinantes (Wang et al, 1998).

Otros autores consideran el fondo de vacío como un modelo micelar conformado por los asfaltenos, los cuales están solubilizados por las resinas, formando un núcleo de interacción asfalteno-resina

que es estable debido a interacciones débiles entre ellos, este núcleo a su vez está inmerso en compuestos saturados y aromáticos, constituyendo un sistema estable de tres fases (Wiehe & Liang, 1996). En este caso, se ha propuesto que la formación de coque va precedida por una separación de fase, que tiene lugar cuando el poder de solvatación del medio hacia los monómeros micelares es reducido, debido a factores como la degradación térmica, la oxidación y la conversión catalítica que perturban el equilibrio del sistema y conducen a inestabilidad e incompatibilidad (Wiehe, 2001). La estabilidad de la micela se propicia con la presencia de grupos hidroaromáticos y cadenas alifáticas que sirven de uniones entre el núcleo asfalteno-resina y los aromáticos y saturados (Matsushita et al, 2004), si estos enlaces térmicamente inestables se rompen se inicia una reacción en cadena donde los asfaltenos se polimerizan y conducen a la formación de la mesofase, con apilamiento de las estructuras aromáticas policondensadas, mientras que las moléculas de bajo peso molecular, como grupos alifáticos, producen compuestos gaseosos que al ser removidos dan, a la mesofase o al semicoque formado, una morfología característica (Rodríguez-Reinoso et al, 1998).

La temperatura empleada durante la carbonización es determinante en la formación del material carbonoso, pues se ha encontrado que a mayor temperatura de carbonización, mayor orden estructural, debido al craqueo y evaporación de las cadenas alifáticas enlazadas a los asfaltenos, lo que ocasiona la organización de las estructuras aromáticas que los componen (Van Heek, 2000, Marsh, 1991). Se ha reportado que un parámetro como el contenido de insolubles en tolueno, relacionado con el grado de polimerización o condensación, se ve aumentado con el incremento en el tratamiento térmico. Técnicas como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia difusa (DRIFT), permiten obtener una aproximación a la estructura química de los precursores y sus productos, mediante la determinación de bandas características de grupos

funcionales, que deben o no estar presentes en los espectros característicos de estos materiales (Perez-Hernandez et al, 2003; Zhuang et al, 2002). Estudios de difracción de rayos X (DRX) realizados a semicoques producidos de fondos de vacío de petróleo han mostrado un perfil de difracción característico, en el cual se observan principalmente tres picos que permiten inferir que durante el tratamiento térmico de un fondo de vacío se producen reacciones de craqueo con pérdida de cadenas alifáticas y reacciones de condensación y polimerización de moléculas aromáticas con pérdida de hidrógeno (Álvarez et al, 1999). Otros parámetros como la relación elemental C/H proporcionan una idea del carácter aromático de una muestra. A su vez, la presencia de ciertos grupos funcionales altamente reactivos (especialmente los oxigenados y con cadenas alifáticas), facilita el crecimiento, desarrollo y formación de la mesofase, y está además directamente relacionada con la formación de un material carbonoso tipo coque con características específicas (García et al, 2003).

Como se ha dicho, la composición química del fondo de vacío, así como el tratamiento térmico, son decisivos en las características químicas y físicas del carbonizado ya sea semicoque o coque. Incluso la presencia de elementos metálicos influyen como catalizadores en el rendimiento y propiedades del semicoque obtenido. Es por esto que en este trabajo se ha planteado como objetivo caracterizar dos fondos de vacío tipos FV y FD de petróleos colombianos, los asfaltenos extraídos (IH) y los productos obtenidos de sus carbonizaciones, mediante diversas técnicas analíticas, para correlacionar la estructura y composición química de los precursores con el grado de reactividad y características finales del semicoque para proyectar sus potenciales usos.

## **2. SECCIÓN EXPERIMENTAL**

Se utilizaron dos fondos de vacío provenientes de la refinación de mezclas de petróleo, referenciados como FV (fondo de vacío normal) y FD (Fondo

después de tratamiento Demex). Se extrajeron los asfaltenos de los fondos con n-heptano, en una relación 1:20 mediante ultrasonido durante una hora y reposo por 24 horas en atmósfera inerte, se filtró al vacío en un embudo con vidrio sinterizado (referencia 30M) obteniendo la fracción soluble (SH), que es nombrada como maltenos y la fracción insoluble (IH), es denominada asfaltenos según la norma ASTM D-4124. Los asfaltenos se mezclaron nuevamente con 20 partes de n-heptano para hacer una segunda extracción que aseguró que éstos quedaran completamente libres de maltenos, se filtró de nuevo y se secaron al vacío a 60 °C hasta peso constante.

El análisis térmico se hizo mediante termogravimetría sobre las muestras de fondos iniciales y a sus respectivas fracciones de asfaltenos. En el caso del análisis de los FV y FD se empleó una cápsula de cuarzo hasta una temperatura máxima de 800 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> del cual se cuantificó la pérdida de materia volátil y el carbono fijo, luego se cambió a atmósfera de aire para obtener el contenido de cenizas. Mientras que los asfaltenos se analizaron en cápsulas de aluminio en atmósfera de N<sub>2</sub> hasta 600 °C para evaluar su estabilidad térmica.

El análisis de resonancia magnética nuclear protónica, RMN 1H se realizó en un equipo Bruker AMX 300; para ello se diluyeron 10 mg de la muestra de los fondos o sus respectivas fracciones de asfaltenos en 1 mL de CDCl<sub>3</sub>. Para la cuantificación de los espectros se utilizó el programa de uso libre llamado MestreC.

Para las carbonizaciones se dispusieron aproximadamente 2 g de muestra en un reactor tipo autoclave con agitación, el cual se purgó con N<sub>2</sub> y se presurizó a 8 atm. Las reacciones se llevaron a cabo a 420 °C y a 700 °C durante dos horas. El reactor se enfrió a temperatura ambiente y se analizaron los gases por cromatografía gaseosa con detector de conductividad térmica en una columna Carbosieve SII. Se extrajo del reactor el material condensado lavando con tolueno y

colocándolo en baño ultrasónico por media hora, se dejó en reposo entre 16 y 24 horas, finalmente se filtró y lavó; la fracción líquida o soluble en tolueno será referida como ST, y los insolubles en tolueno como IT. Luego de haber retirado el solvente con el rotaevaporador, el material ST, junto con el IT fueron secados al vacío a 70 °C hasta peso constante. Muestras de fondo e IH fueron mezcladas con óxido de níquel y se carbonizaron en forma similar a 700°C.

Se realizó análisis elemental de C y H a las muestras FV, FD y a las fracciones de IT. Las muestras de fondos de vacío iniciales y las fracciones sólidas se analizaron por espectroscopía infrarroja con detector MCT-A, mediante la técnica de reflectancia difusa (DRIFT). El espectro se obtuvo después de 64 barridos, en un rango entre 4000 y 600 cm<sup>-1</sup> y se graficaron en unidades de Kubelka-Munk.

También se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) a los IT provenientes de la carbonización a 700 °C usando un difractómetro de polvo operado a 40kV y 30mA con radiación de cobre K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) con barrido de 0.04° (sobre 2 $\theta$ ) y un tiempo de 1.2 s por paso, en un rango de 0 hasta 60°.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra la relación C/H obtenida del análisis elemental el cual es un parámetro que permite tener un conocimiento aproximado del carácter aromático de las sustancias en estudio. Los resultados permiten ver un carácter aromático levemente mayor para el fondo FD

Tabla 1. Análisis elemental de C e H de los fondos de vacío y sus asfaltenos

Muestra	% C	% H	C/H
FV	86.1	10.8	0.7
FD	85.6	9.2	0.8
AFV	86.6	8.1	0.9
AFD	86.7	8.2	0.9



Sin embargo los resultados del análisis próximo obtenido por TGA para las muestras FV y FD que se encuentran en la Tabla 2, infieren una significativa menor pérdida de materia volátil y mayor contenido de cenizas en el FD. Esto se puede explicar debido a que el FD es tratado térmicamente y es sometido a una serie de reacciones químicas, entre ellas el rompimiento de enlaces y la pérdida por volatilización del material formado a partir de esos rompimientos, por lo cual el valor de carbono fijo o fracción térmica estable es mayor para éste fondo y tiende a ser menos reactivo al craqueo y la volatilización.

De acuerdo al proceso de fraccionamiento del fondo los porcentajes de asfaltenos y maltenos se muestran en la Figura 1. La extracción de asfaltenos fue mayor para el fondo FD, lo cual puede ser explicado si se tiene en cuenta que el proceso Demex es un tratamiento que se hace a los fondos de vacío para separar el aceite desmetalizado (que tiene otras aplicaciones, por ejemplo, en las unidades de craqueo catalítico e hidrocaqueo), de un residuo que queda en el fondo y que contiene buena parte de los asfaltenos y metales presentes; (Speight, 2000). Estos resultados son congruentes con lo ya expresado del análisis elemental y próximo. Los asfaltenos son las estructuras componentes de los fondos de vacío con mas alto grado de aromaticidad; ya que están compuestas por anillos bencénicos fusionados; por ello es de esperarse que si el fondo FD es el que contiene mas asfaltenos, tenga mas carácter aromático que el FV.

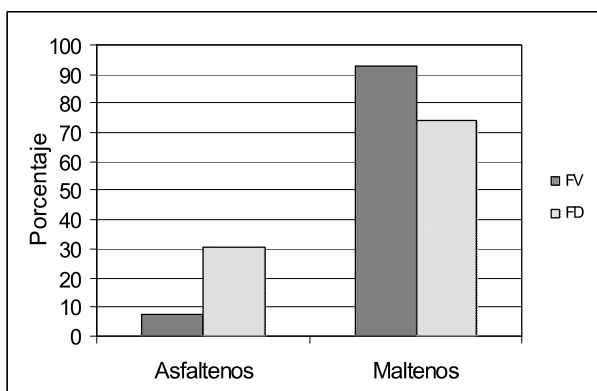


Figura 1. Contenido de asfaltenos y maltenos de las muestras FV y FD

Tabla 2. Análisis próximo de los fondos de vacío de petróleo

Muestra	% Materia volátil	% Carbono fijo	% Cenizas
FV	89.1 ± 0.6	9.6 ± 0.2	1.4 ± 0.5
FD	75.0 ± 0.8	21.8 ± 0.2	3.3 ± 0.9

El análisis próximo hecho por termogravimetría sobre los asfaltenos permite determinar que la pérdida de materia volátil de los asfaltenos provenientes de los fondos de vacío estudiados es similar, en el caso de los asfaltenos del FV fue de 47.8% mientras que para los asfaltenos del FD fue 49.2%. De esto se puede concluir que la estabilidad térmica de las estructuras aromáticas policondensadas de los asfaltenos extraídos de ambas muestras es semejante, aunque su contenido y composición deberá caracterizarse por otras técnicas analíticas.

En este punto se aplicó un modelo propuesto para determinar el peso molecular y otros parámetros estructurales promedio de los asfaltenos extraídos de las muestras de fondos de vacío de petróleo a partir de la información de RMN-<sup>1</sup>H; utilizando en esencia la ecuación 1 (Ali & Ghannam, 1981; Speight, 1970). En la Tabla 3 se muestra el contenido de los diferentes tipos de H y C obtenidos de la integración de los espectros de RMN y en la Tabla 4 se definen y muestran los parámetros estructurales calculados para los asfaltenos.

$$MW = \frac{C_{ar}(promedio)}{C_{ar}(100)} \times 100 \quad (1)$$

Tabla 3. Contenido relativo de H y C para los fondos a partir de RMN-<sup>1</sup>H

Parámetro	Contenido %	
	FV	FD
Ha 9.0-6.0	0.011	0.007
Hα 4,0-2.0	0.152	0.198
Hβ 2.0-1.0	0.673	0.663
Hγ 1.0-0.5	0.160	0.128
Promedio C <sub>ar</sub>	31.40	54.37
Cp/Ca	0.443	0.260

Tabla 4. Determinación de parámetros estructurales promedio de asfaltenos a partir RMN-<sup>1</sup>H

PARÁMETRO		AFV	AFD
<b>fa</b>	Factor de aromaticidad	0,936	0,934
<b>%Ca</b>	% Carbono aromático	81,05	81,00
<b># Ca</b>	Numero de átomos de carbono aromáticos	61	110
<b>fal</b>	Factor de carbonos alifáticos	0,065	0,066
<b>%Cal</b>	% Carbono alifático	5,591	5,679
<b># Cal</b>	Numero de átomos de carbono alifáticos	4	8
<b>fα</b>	Factor de carbonos alfa	0,011	0,014
<b>%Cα</b>	% Carbono saturados α a anillos	0,914	1,187
<b># Cα</b>	Numero de átomos de carbonos saturados α a anillos	1	2
<b>Ra</b>	Numero de anillos aromáticos	31	55
<b>MWp</b>	Peso molecular promedio	909	1625

Del análisis se observa, por ejemplo, que el promedio de C aromático presente en los asfaltenos del FV es menor. Por otra parte, la relación Cp/Ca para los asfaltenos del FD es 0.260, y si se compara con los resultados reportados en la literatura (Speight, 1970), un valor por debajo de 0.380 en esta relación corresponde a estructuras aromáticas con alto grado de condensación, además el número de anillos presentes en los asfaltenos del FD es de alrededor de 55. De otro lado, un valor de relación Cp/Ca cercano a 0.443, como en el caso de los asfaltenos del FV, está relacionado con estructuras aromáticas condensadas tipo ovaleno (10 anillos). Como se mencionó en la parte introductoria del artículo, un grupo de anillos fusionados en los asfaltenos pueden estar interconectados entre si por cadenas alquílicas cortas o puentes metileno; si se observa en la Tabla 4, el contenido de carbonos alifáticos es mas alto para los asfaltenos del FD comparados con los asfaltenos del FV, este valor correspondería entonces a esas cadenas alquílicas o puentes metileno que unen las estructuras aromáticas policondensadas. Así mismo, el peso molecular promedio (MWp) mayor corresponde a los asfaltenos del FD. De estos resultados en conjunto se puede inferir que la estructura de los asfaltenos del FD presenta un carácter aromático mayor que los correspondientes asfaltenos del FV, sin que esto signifique que los asfaltenos del FV no tengan también un grado de aromaticidad alto, de otro lado es evidente que la estructura química de entre estas fracciones es significativamente diferente.

### 3.1. Carbonización de los fondos de vacío de petróleo

Después de caracterizar los fondos de vacío de petróleo, se realizó la carbonización de estos, dando lugar a compuestos gaseosos y fases condensadas. Los productos gaseosos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC), el producto principal y mas relevante estuvo contenido en el condensado, que fue extraído con tolueno y después filtrado, dando dos tipos de material: soluble (ST) e insoluble (IT) en el solvente. Los resultados para el contenido de material IT se pueden apreciar en la Figura 2.

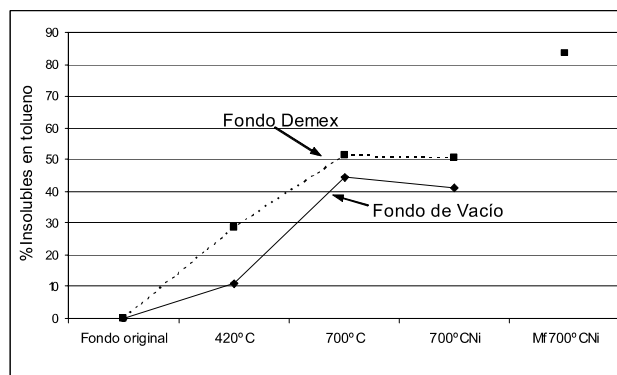


Figura 2. Contenido de IT obtenido en las carbonizaciones de los fondos de vacío

Se observa que el porcentaje de IT aumenta al aumentar la temperatura de carbonización desde 420 a 700°C, además, ese porcentaje es menor en el caso de la muestra de fondo de vacío. El aumento de temperatura, así como el carácter aromático del material de partida, favorece las

reacciones de craqueo y evaporación del material volátil y facilita la formación de compuestos aromáticos haciendo que el rendimiento de la reacción se incremente. Los menores rendimientos para los IT producidos del FV son debidos probablemente a su menor carácter aromático, menor contenido de asfaltenos y mayor cantidad de SH (maltenos), lo que favorece la pérdida de materia volátil en lugar de la conversión a semicoque por polimerización y condensación.

Otro factor a tener en cuenta es el empleo de un metal como catalizador; cuando se realizó el procedimiento a 700°C en presencia de 5% de Ni, el rendimiento de material IT obtenido de los fondos de vacío FV y FD disminuyó ligeramente, en lugar de aumentar como era lo presupuestado; esto puede explicarse por el hecho de que el empleo de un metal puede promover las reacciones de craqueo porque los enlaces de las moléculas alifáticas que están unidas a compuestos aromáticos pueden romperse y pasar a la fase gaseosa. Una revisión de la Figura 3 permite ver que se produce un aumento en el porcentaje de gas metano, lo cual es conforme con la disminución observada en el contenido de IT obtenidos de las carbonizaciones a 700 °C con Ni, mencionado anteriormente.

Como se expresó en la introducción de este artículo, la mesofase es un estado intermedio con carácter anisotrópico, por el cual atraviesa el material precursor durante la carbonización para producir coque. Se ha reportado que esta mesofase se produce a temperaturas cercanas a 420 °C (Marsh et al, 1997). Para hacer el seguimiento de la producción de coque se hizo un experimento en el cual se tomó el material IT obtenido de la carbonización a 420 °C del FD (asumido como mesofase), se le añadió 5% de Ni y se carbonizó a 700 °C, observándose en la gráfica de la Figura 2 que el rendimiento obtenido de material IT se incrementó a 83.5%, siendo este el mejor rendimiento alcanzado entre todos los procesos realizados. Por el contrario, el contenido de ST disminuyó notablemente a 0.4% y la

producción de gases se vio afectada al aumentar ligeramente el porcentaje de H<sub>2</sub> y disminuir drásticamente el porcentaje de CH<sub>4</sub>, lo que indica que en la carbonización a 700 °C con níquel como fase activa sobre la mesofase obtenida a 420 °C, tuvieron lugar reacciones de polimerización y condensación que favorecieron el rendimiento del material IT o semicoque.

La Figura 3 contiene los resultados de análisis de gases en las carbonizaciones de los fondos de vacío a 700 °C en ausencia y presencia de níquel. Se puede ver que el porcentaje de hidrógeno aumenta ligeramente al emplear el metal en la reacción, esto afecta la relación C/H, la cual aumenta al disminuir el porcentaje de H<sub>2</sub> en el carbonizado; en la Figura 4 se muestra comparativamente la relación C/H obtenida a partir del análisis elemental realizado al material IT obtenido a 420 °C, 700 °C sin Ni y 700 °C con Ni. De esta gráfica se infiere que el carácter aromático ha aumentado con el tratamiento térmico; además la relación es mayor para el FD, lo cual confirma los resultados expuestos anteriormente desde el análisis elemental y próximo.

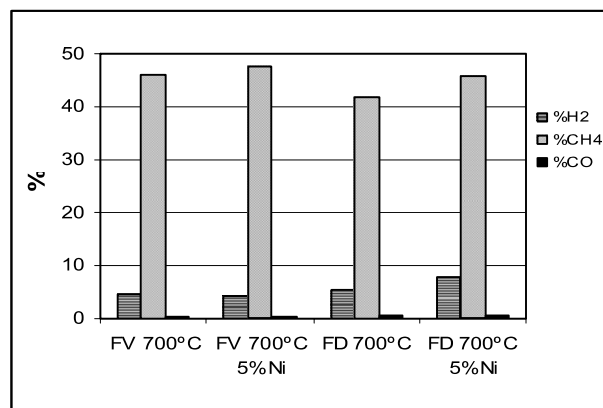


Figura 3. Comparación de los gases producidos en la carbonización de los fondos de vacío a 700 °C

Las carbonizaciones realizadas a 700°C con y sin adición de Ni también se llevaron a cabo con los asfaltenos extraídos de las muestras FV y FD. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 5. Como se mencionó anteriormente en otra sección, el FD proviene del tratamiento del FV, así que es de esperarse, que aunque el

contenido de IH en ellos sea diferente, la composición de estos asfaltenos sea parecida. Se observa, en el caso de los asfaltenos extraídos de los dos fondos de vacío de petróleo, que el rendimiento a material IT obtenido a partir de ellos al carbonizar a 700 °C en ausencia y en presencia de 5% de Ni es similar; pero además una observación de la Figura 6, donde se representa la relación C/H obtenida a partir del análisis elemental de las muestras de asfaltenos y los insolubles en tolueno producidos de ellos, permite ver que el carácter aromático aumentó al realizar el tratamiento térmico, y que luego, al utilizar el metal,

la relación C/H se incrementó ligeramente, siendo ésta semejante para los IT; esto también se relaciona con el hecho de que los rendimientos sean parecidos. Como muchos de los constituyentes de los asfaltenos fácilmente forman coque, sumado esto al carácter aromático propio de los asfaltenos, se nota en general que los rendimientos de material IT obtenidos al carbonizar asfaltenos extraídos de los fondos de vacío de petróleo FV y FD son ligeramente mayores que los obtenidos al carbonizar los fondos de vacío FV y FD iniciales.

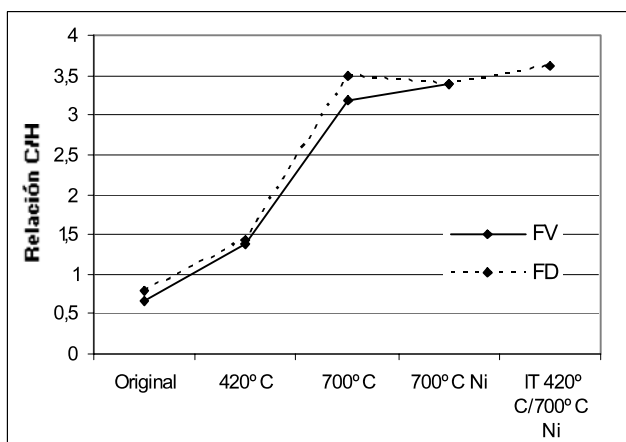


Figura 4. Relación C/H de los carbonizados de los fondos de vacío

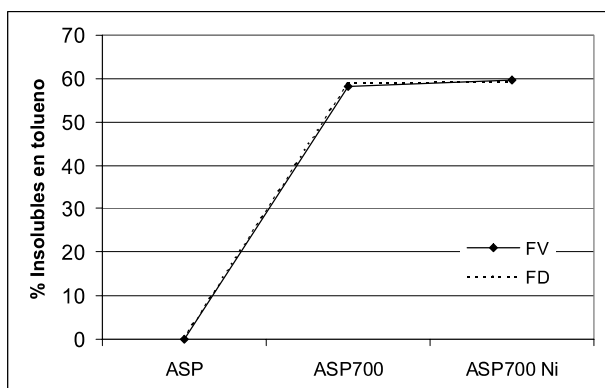


Figura 5. Contenido IT obtenido en las carbonizaciones de los asfaltenos extraídos de los fondos de vacío

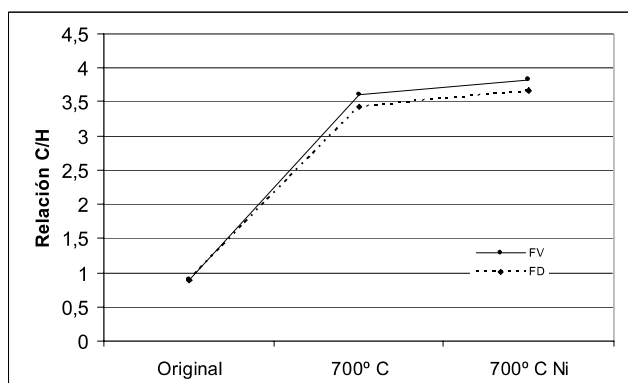


Figura 6. Relación C/H de los carbonizados de asfaltenos extraídos de los fondos de vacío

### 3.2. Análisis estructural del material IT

Como ya se ha mencionado, un fondo de vacío está compuesto por un complejo conjunto de compuestos; por ejemplo, hidrocarburos parafínicos y nafténicos, hidrocarburos aromáticos, moléculas con grupos funcionales con heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno; además incluyen trazas de metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio. Por lo tanto se espera que un espectro infrarrojo de un fondo de vacío presente señales características de grupos alifáticos y aromáticos principalmente en la carbonización, donde la tendencia es que las señales de grupos alifáticos se disminuyan o desaparezcan debido al aumento en el carácter aromático y a la pérdida por

volatilización de cadenas alifáticas y por formación de estructuras aromáticas, con incremento de las señales correspondientes a grupos aromáticos. La fracción de mayor aromaticidad que compone los fondos de vacío es la correspondiente a los asfaltenos, y, como se ha visto, muchos de los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento de material carbonizado se relacionan con el contenido de esta fracción en el fondo de vacío de petróleo. En la Tabla 5 se resumen las señales espectrales más características reportadas para asfaltenos (Perez-Hernández et al, 2003). Para un fondo de vacío o para un material carbonoso se espera que se presenten señales similares en las mismas regiones, pero con intensidades variables.

Como se observa en la Figura 7 (A), correspondiente a los espectros DRIFT del fondo FV carbonizado a 420 °C, a 700 °C y a 700 °C con Ni, al aumentar la temperatura de carbonización las bandas pertenecientes a grupos alifáticos, ubicadas entre 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  y 1470 a 1360  $\text{cm}^{-1}$ , se reducen significativamente, en cambio existe la tendencia a conservar las bandas propias de grupos aromáticos, localizadas a 3030  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$  y 900 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Resultados similares se pueden encontrar en la Figura 7 (B) para el proceso de carbonización del FD a 420 °C, 700 °C y 700 °C con Ni. Con estos espectros DRIFT se confirma que, al aumentar la temperatura de carbonización, se reduce el contenido de fracciones alifáticas y aumenta el carácter aromático del material obtenido, corroborando así los resultados del análisis elemental, contenido de gases y la determinación del porcentaje de material soluble en tolueno, comentados anteriormente. Es destacable también en éstos espectros, la disminución de las bandas de grupos sulfóxido (cerca de 1080  $\text{cm}^{-1}$ ) y carbonilo (cerca de 1700  $\text{cm}^{-1}$ ); sin embargo en éste trabajo por CG no se obtuvo evidencia de cantidades importantes de gases como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>.

Cuando se emplearon los asfaltenos de los fondos de vacío de petróleo FV y FD como precursores para las carbonizaciones, los resultados de los

espectros DRIFT observados en las Figuras 7 (C) y 7 (D) fueron muy similares a los presentados para los FVP. Se nota la completa disminución de las bandas correspondientes a grupos alifáticos aun remanentes de la extracción, mientras las respectivas absorciones de los compuestos aromáticos se conservan después de la carbonización a 700 °C., lo cual concuerda con lo analizado previamente a partir del análisis elemental y demás caracterizaciones. Cabe mencionar que, al igual que en los espectros de las Figuras 7 (A) y (B), las bandas atribuidas a grupos S=O y C=O prácticamente se desaparecen.

La caracterización por DRIFT se complementó con un análisis por difracción de rayos X, DRX. Para la interpretación de los resultados obtenidos para los semicoques, se emplean patrones de difracción de materiales carbonosos conocidos y reportados en la literatura o bases de datos, (Concheso et al, 2005; Zeng & Natesan, 2003; Álvarez et al, 1999), donde se han reportado patrones de difracción para un material tipo coque o semicoque. En éstos se han asignado un pico considerable cercano a  $2\theta = 25^\circ$  (002) y otros dos de menor definición a  $2\theta = 43^\circ$  (10) y  $2\theta = 53,5^\circ$  (004), como característicos de materiales carbonosos con algo de cristalinidad, como es el caso del semicoque obtenido.

Los espectros de difracción resultantes de la carbonización de los fondos de vacío de petróleo FV y FD a 700 °C con y sin Ni se muestran en las Figuras 8A y 8B. De acuerdo con la literatura citada, se establece que el pico que aparece en los difractogramas de los IT del FV y del FD a 700 °C sin níquel (color gris) a  $2\theta = 24.8^\circ$  corresponde a material carbonoso de poca organización, obtenido a temperaturas bajas (menores a 800 °C) y está asociado a entrecruzamiento y a un pobre ordenamiento de las láminas de mesógenos que conforman la mesofase. Como este pico es amplio, se puede inferir que el grado de ordenamiento del material carbonoso obtenido es bajo, si se compara con el patrón de difracción del grafito, reportado en el artículo de Zeng y colaboradores, en donde

se aprecia que el pico para un grafito es estrecho y además esta desplazado ligeramente a  $2\theta = 26,5^\circ$ . Los otros picos a  $2\theta = 42,9^\circ$  (10) y  $52,2^\circ$  (004) confirman el hecho del poco grado de organización

del material carbonoso. Por debajo de  $2\theta = 20^\circ$ , se aprecia una banda de poca intensidad, la cual se asocia a material premesogénico no aromático de carácter alifático y polinafténico.

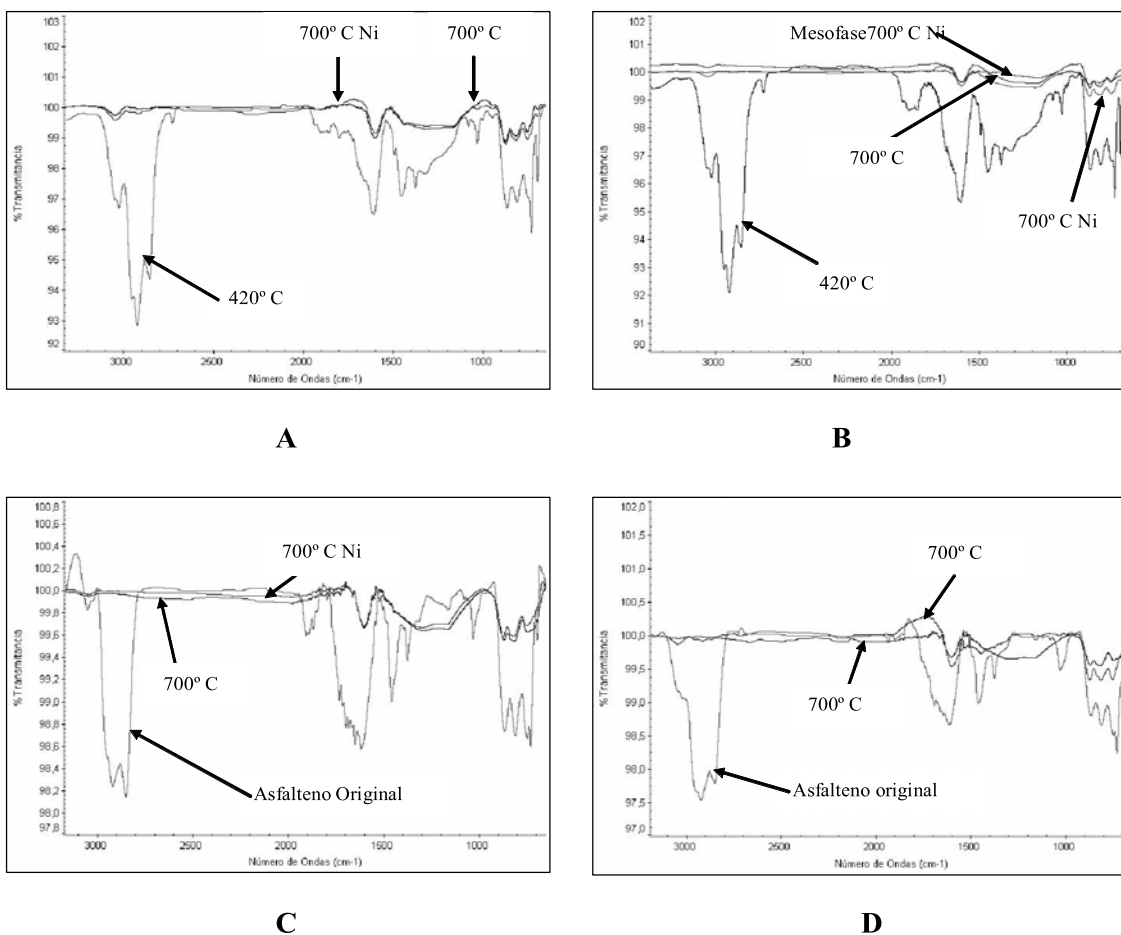


Figura 7. Espectros DRIFT de carbonizados, obtenidos a partir de: A. FV; B. FD; C. AFV; D. AFD

Al comparar los patrones de difracción de los IT del FV y del FD a  $700^\circ\text{C}$  sin Ni con el material IT obtenido a la misma temperatura con Ni (en negro), se observa la disminución en la intensidad de los picos ubicados a  $2\theta = 24,8^\circ$ ; esto ha sido explicado por los autores anteriormente mencionados, como una característica debida al avance de la carbonización, ya que al emplear el níquel se favorecen las reacciones de craqueo de cadenas alifáticas unidas a estructuras aromáticas, a la vez que se genera la condensación y polimerización, de manera que se obtiene una estructura ligeramente mas organizada gracias a la presencia del metal; esto es consecuente con la

disminución de la banda ubicada por debajo de  $2\theta = 20^\circ$ , la cual tiende a desaparecer debido a la pérdida de material alifático como consecuencia del craqueo que es favorecido por la presencia del metal. Cabe destacar la concordancia de ésta información con lo hallado por otras técnicas.

También se observa en los patrones de difracción del material IT cuando se empleó el níquel, que además aparece una serie de picos, los cuales se resumen en la Tabla 6, asignados según lo consultado en la literatura y la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (JCPDS-ICDD). Éstos se pueden atribuir a la

presencia del níquel adicionado en forma de óxido para la carbonización, y al proceso de reducción que pudieron haber sufrido los metales presentes naturalmente en el fondo de vacío de petróleo, tales como Fe, Ni y V. Al reducirse los metales, debido a la presencia de un componente del petróleo, el azufre, se forman sulfuros de níquel y de hierro,  $Fe_7S_8$  y  $Ni_7S_6$ , mientras que el vanadio se ha reportado no se reduce sino que permanece como  $V_2O_3$ , pues su reducción se produce a temperaturas muy altas (1500 °C) (Concheso et al, 2005). Es notable que el pico cerca de  $2\theta = 43^\circ$  en los difractogramas de los IT de FV y FD a 700 °C sin el metal, se intensifica y desplaza ligeramente a  $2\theta = 44.1^\circ$  después de la adición; se puede establecer que en ambos casos corresponde a la presencia de níquel metálico, tanto en el fondo de vacío de petróleo en forma natural, como después de adicionarlo en forma de óxido de níquel. Dada la complejidad en el contenido y tipo de especies de los metales presentes en la Tabla 6 sólo se describen las relacionadas al níquel; una investigación similar a ésta deberá realizarse para el seguimiento de otras especies metálicas presentes.

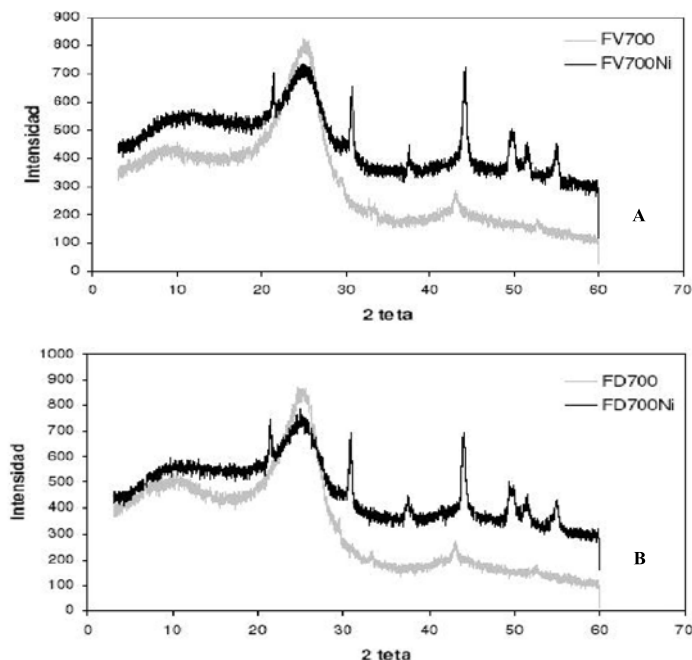


Figura 8. Difractograma de los IT obtenidos de los fondos de vacío carbonizado a 700° C con y sin Ni: A. Obtenidos de FV; B. Obtenidos de FD

Tabla 5. Posibles vibraciones reportadas en espectroscopia infrarroja para un asfalteno, fondo de vacío y material carbonizado

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
≈ 3030	Tensión =C-H (aromática)
1650 a 1450	Tensión C=C (aromática)
3000 a 2800	Tensión C-H alifático
≈ 1465 y 1375	Deformación C-H alifático
900 a 700	Deformación C-H (aromática)
1080-1000	Tensión S=O

Tabla 6. Picos representativos en difractogramas para IT de FV y FD con Ni (700 °C)

FV	FD	Debida posiblemente a*
21.4	21.4	Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>
30.8	30.8	Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>
37.5	37.5	NiO
44.2	44.1	Ni
49.5	49.5	Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>
51.3	51.4	Ni
54.9	54.8	Ni <sub>7</sub> S <sub>6</sub>

\*Aproximación con base en los datos encontrados en JCPDS-ICDD

#### 4. CONCLUSIONES

El fondo de vacío de petróleo después del tratamiento Demex (FD) presenta mayor contenido de asfaltenos y mayor carácter aromático respecto al residuo de la destilación al vacío (FV). Fue así como el FD presentó mayor rendimiento en el contenido de material insoluble en tolueno o carbonizado cuando se sometió a tratamiento térmico a 420 °C y 700 °C. Al comparar las reacciones de carbonización a la misma temperatura (700 °C), se encontró que la presencia de níquel ocasiona que el rendimiento sea ligeramente menor que el obtenido sin adicionar el metal, debido probablemente a que el níquel pudo favorecer las reacciones de craqueo, este hecho fue acompañado por un ligero aumento en el porcentaje de metano producido al emplear Ni.

Al emplear como precursores de la carbonización a los asfaltenos extraídos de los fondos, los rendimientos de material carbonizado fueron mayores que aquellos logrados con los materiales precursores, aunque con una relación C/H similar.

Sin embargo, cuando se incorporó Ni el rendimiento fue similar, lo que reconfirma que el metal puede inducir craqueo de los agregados moleculares, generando gases como metano. Comparando los rendimientos del semicoque obtenido de las carbonizaciones de ambos asfaltenos provenientes de FV y FD, no se observaron diferencias importantes.

La conversión a un material tipo semicoque, con estructura de mayor carácter aromático y mas organizada, pudo evaluarse mediante los diferentes análisis realizados, encontrándose aumento en la relación C/H al aumentar la temperatura de carbonización; estos datos se confirmaron mediante dos técnicas importantes, DRIFT y DRX, con la primera se logró distinguir claramente la disminución de las bandas correspondientes a grupos alifáticos y la conservación de las absorciones atribuidas a compuestos aromáticos, mientras que con la segunda se reconfirmó que el proceso de carbonización produce la pérdida de material alifático para alcanzar un mayor grado de aromaticidad mediante reacciones de polimerización y condensación, aunque la temperatura empleada para estas carbonizaciones solo permite alcanzar un bajo grado de organización del material carbonoso, muy inferior al que se obtiene con el grafito.

El rendimiento mas alto y con mayor relación C/H fue logrado al emplear el material carbonizado del FD a 420 °C (mesofase) para realizar la carbonización a 700 °C con Ni; fue notable la disminución en el porcentaje de metano, confirmando que en éstas condiciones se favorecieron, en oposición al craqueo reportado sin la incorporación de níquel, reacciones de polimerización y condensación que aumentaron el rendimiento a semicoque. La evaluación de las propiedades específicas del carbonizado y sus aplicaciones serán presentadas en otro artículo.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia la financiación del programa

“Sostenibilidad de grupos de investigación”. ERC agradece al programa “Estudiante instructor” de la Universidad de Antioquia el estímulo académico recibido.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Ali, L.H. y Ghannam, K.A. 1981. Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents. *Fuel*, Vol. 60, No. 11, pp.1043-1046
- Alvarez, A.G., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. y Rodriguez-Reinoso, F. 1999. Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction. *Carbon*, Vol. 37, No. 10, pp.1627-1632.
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F. y Marroquin, J.A. 2002. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy & Fuels*, Vol. 16, No. 5, pp. 1121-1127.
- Boduszynski, M.M. 2002. Composition of petroleum residua. *Petroleum Chemistry Division Preprints*, Vol. 47, No. 4, pp. 329-330.
- Concheso, A., Santamaría, R., Blanco, C., Menéndez, R., Jiménez-Mateos, J.M., Alcántara, R., Lavela, P. y Tirado, J.L. 2005. Composite electrode materials for lithium-ion batteries obtained by metal oxide addition to petroleum vacuum residua. *Carbon*, Vol. 43, No. 5, pp. 923-936.
- Fuhr, B; Hawrelechko, C., Holloway, L. R. y Huang, H. (2005). Comparison of bitumen fractionation methods. *Energy & Fuels*, Vol. 19, No. 4, pp. 1327-1329.
- Garcia, R., Crespo, J.L., Martin, S. A., Snape, C.E. y Moinelo, S.R. 2003. Development of mesophase from a low-temperature coal tar pitch. *Energy & Fuels*, Vol. 17, No. 2, pp. 291-301.
- Islas-Flores, C.A., Buenrostro-González, E. y Lira-Galeana, C. 2005. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA fractionations in petroleum. *Energy & Fuels*. Vol. 19, No. 5, pp. 2080-2088.



- Kida, Y., Yanagida, K., Funahashi, A., Nohma, T. y Yonezu, I. 2001. Electrochemical characteristics of graphite, coke and graphite/coke hybrid carbon as negative electrode materials for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 94, No.1, pp. 74-77
- Leon, O., Rigel, E., Espidel, J. y Torres, G. 2000. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy & Fuels*, Vol. 14, No. 1, pp. 6-10
- Marsh H. A tribute to Philip L. Walker. 1991. *Carbon*, Vol. 29, No. 6, pp. 703-704.
- Marsh, H., Heintz, E. y Rodríguez-Reinoso, F. 1997. Introduction to carbon technologies. Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante. pp. 469-471
- Matsushita, K., Marafib, A., Hauser, A. y Stanislaus, A. 2004. *Fuel*, Vol. 83, No. 11-12, pp. 1669-1674.
- Peramanu, S. y Pruden, B. 1999. Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold Lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No. 8, pp. 3121-3130.
- Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Mondragón-Galicia, G., Espinosa, M.E., Rodríguez-Lugo, V., Lozada, M. y Arenas-Alatorre J. 2003. Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane. *Fuel*, Vol. 82, No. 8, pp. 977-983.
- Rodríguez-Reinoso, F., Santana, P., Romero Palazon, E., Diez, M-A. y Marsh, H. 1998. Delayed coking: Industrial and laboratory aspects. *Carbon*, Vol. 36, No. 1-2, pp. 105-116.
- Shi, H. 1998. Coke vs. graphite as anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 75, No. 1, pp. 64-72.
- Singh, J., Kumar, M.M., Saxena, A.K. y Kumar, S. 2004. Studies on thermal cracking behavior of residual feedstocks in a batch reactor. *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, No. 21, pp. 4505-4515
- Speight J.G. 1970. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, Vol. 49, No. 1, pp.76-90
- Speight, J.G. 2000. The desulfurization of heavy oils and residua. Marcel Dekker, New York. 327 P.
- Van Heek, K.H. 2000. Progress of coal science in the 20th century. *Fuel*, Vol. 79, No. 1, pp. 1-26.
- Wang, Z., Guohe, Q., Liang, W. y Qian, J. 1998. Chemical structure analysis of Shengli crude vacuum residuum related to thermal conversion. Symposium on Chemical Analysis of Crude Oils for Optimizing Refinery Yields and Economics, presented before Div. of Petroleum Chemistry, Inc. 215th National Meeting, American Chemical Society, Dallas, TX, March 29 – April 3.
- Wiehe, I.A. 2001. The Chemistry of Petroleum Fouling. Spring AIChE Meeting. April 24.
- Wiehe, I.A. y Liang, K.S. 1996. Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 117, No. 1-2, pp. 201-210.
- Xu, C., Gao, J., Zhao, S. y Lin, S. 2005. Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. *Fuel*, Vol. 84, No. 6, pp. 669-674.
- Zeng, Z y Natesan, K. 2003. Relationship of Carbon Crystallization to the Metal-Dusting Mechanism of Nickel. *Chemistry of Materials*. Vol. 15, No. 4, pp.872-878.
- Zhuang, M.S., Gast, K. y Thies, M.C. 2002. Staged Fractionation of Petroleum Pitches with supercritical Toluene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 41, No. 1, pp. 78-84.

