

LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR LOS CAMBIOS QUÍMICOS PRODUCIDOS EN EL HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE CORRIENTES DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

C. A. BALDRICH* y L. A. NOVOA M.

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

Se utiliza la espectrometría de masas de baja resolución (LRMS) y la medición de propiedades fisicoquímicas para evaluar los cambios que, en la composición química, produce el hidrotamiento en distintas corrientes de refinería, la mayoría de las cuales pueden ser utilizadas como cargas a unidades de ruptura catalítica (FCC). Se determina, en forma general, el efecto que el hidrotamiento catalítico tiene sobre las propiedades fisicoquímicas de las corrientes, y se hacen algunas consideraciones en relación con la procesabilidad de las mismas en unidades de FCC. Los valores del consumo de hidrógeno de las cargas sin residuos de vacío o con muy bajo contenido de estos (90% destila a una temperatura inferior a los 838,7 K (1.050 °F) que se calculan a partir de los datos de espectrometría de masas, concuerdan bastante bien con los hallados con base en el análisis del contenido de hidrógeno de las cargas y de los productos hidrotatados. En el caso de las cargas que contienen residuos, los resultados obtenidos por espectrometría de masas son consistentes en lo que se refiere a la variación global de los distintos tipos de hidrocarburos, pero la alta proporción de compuestos no identificados no permite calcular el consumo de hidrógeno.

Low resolution mass spectrometry (LRMS) is used to evaluate the chemical composition changes produced by the hydrotreatment of several streams. Most of these streams may be used as feedstocks for FCC process. The effect of catalytic hydrotreatment on the physicochemical quality of the streams, is determined in a general way and some considerations as regards to their processability in the FCC units are made. The hydrogen consumption values of the feedstocks not containing vacuum residues (90% distills under 838,7 K), calculated from the mass spectrometry data are very similar to those calculated from the elemental analysis data of the feedstocks and the hydrotreated products as well. The high content of unidentified compounds in the feeds with vacuum residues did not allowed the hydrogen consumption calculations but the results were consistent in regard to the variations of the different types of compound concentrations.

Palabras claves: *espectrometría de masas, hidrotamiento, cargas pesadas*

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

La variable de mayor importancia en el hidrotreatmento de cargas es el consumo de hidrógeno, ya que está íntimamente relacionado con la economía del proceso. Su valor depende en esencia de la saturación de aromáticos polinucleares y de la remoción de azufre y nitrógeno (McCulloch, 1975 y Derr *et al.*, 1988), por lo cual para entender el porqué de las diferencias en los consumos de hidrógeno, con las condiciones de reacción, se hace necesario conocer, en forma detallada, la distribución de compuestos aromáticos, azufrados y nitrogenados en las distintas corrientes que se sometan a dicho proceso.

Obtener dicha información es una tarea muy laboriosa por la gran complejidad química de las fracciones del petróleo que aumenta con el peso molecular. A diferencia de las corrientes livianas del petróleo, en las cuales es posible determinar todos los componentes, en las fracciones con un punto final de ebullición superior a 593 K sólo es posible estimar distintas familias de hidrocarburos (parafinas, monocicloparafinas, monoaromáticos, entre otros) (Altgell y Boduszinski, 1994).

Aunque existen metodologías aplicables para determinar la composición global de fracciones del petróleo como son aquellas que se basan en la correlación de propiedades fisicoquímicas (Método ASTM D3238-80; Riazi y Daubert, 1980) y la resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , la información que éstas suministran es muy limitada y, en algunos casos, de difícil interpretación.

A diferencia de las anteriores, las metodologías desarrolladas por espectrometría de masas de baja resolución, permiten estimar la concentración de una gran variedad de compuestos orgánicos y constituyen una fuente de información muy importante para el planteamiento de ecuaciones cinéticas del proceso y para obtener un conocimiento más profundo de los cambios químicos que en este se suceden.

El análisis tipo de hidrocarburo por espectrometría de masas se basa en que compuestos con semejante estructura química producen patrones de fragmentación similares, y en que las intensidades observadas en el espectro son directamente proporcionales a la concentración en base molar de los componentes de la mezcla. Las intensidades de los picos deben multiplicarse por matrices de cálculo para cuantificar las especies presentes. Estas matrices varían con el punto de ebullición de la muestra.

Los métodos estándar de baja resolución disponibles en la actualidad para el análisis de destilados y fracciones más pesadas, se aplican básicamente a las fracciones saturada y aromática de un corte dado del petróleo, con un punto final de ebullición máximo de 838,8 K. El método ASTM D2425 se aplica a destilados medios y los métodos ASTM D2786 y D3239 se aplican a las fracciones saturada y aromática de los gasóleos de vacío. Para los análisis respectivos las muestras deben separarse previamente en saturados, aromáticos y polares por cromatografía de columna, para lo cual se cuenta con los métodos ASTM D2459 y D2700.

El análisis de cortes del petróleo por espectrometría de masas de baja resolución, sin que se requiera la separación previa por cromatografía de columna, es factible por un procedimiento matemático que tiene en cuenta las diferencias en los patrones de fragmentación de compuestos saturados y aromáticos (Robinson, 1971). El método es aplicable a fracciones con un punto final de ebullición máximo de 811 K, y aunque goza de gran popularidad, debido al ahorro sustancial de tiempo en el análisis y a que permite obtener resultados consistentes en el análisis de procesos, no ha sido adoptado como metodología estándar.

A pesar de que se han reportado investigaciones sobre el análisis de gasóleos de vacío por espectrometría de masas de alta resolución, que no requieren la previa separación de las muestras debido al poder de la alta resolución para diferenciar las señales provenientes de distintos tipos de hidrocarburos (Fisher y Fischer, 1974; Teeter, 1985; Bouquet y Brument, 1990), dichas metodologías tampoco han sido adoptadas como estándares y permanecen como métodos de propiedad de grandes compañías petroleras.

En la literatura se reportan trabajos sobre la aplicabilidad de la espectrometría de masas de baja resolución al análisis de procesos de hidrotreatmento de fracciones medias (Mahay *et al.*, 1992, y Wilson, 1985). Sin embargo, son muy pocos los trabajos en los cuales se usa esta técnica para evaluar los cambios inducidos por el hidrotreatmento en fracciones pesadas con puntos finales de ebullición iguales o superiores a 838,8 K a pesar de haberse empleado esta técnica para la caracterización de cargas a FCC y para la predicción de sus rendimientos en dicho proceso (Fisher, 1990).

En este trabajo se emplea la espectrometría de masas de baja resolución para evaluar los cambios químicos que el hidrotreatmento catalítico produce en corrientes de refinería cuyo punto final de ebullición no excede el límite antes mencionado y demuestra que a pesar de

las limitaciones, la metodología permite interpretar, en forma parcial, los resultados obtenidos con las corrientes que superan dicho límite. Los datos de composición química y las propiedades fisicoquímicas son tenidos en cuenta para hacer algunas consideraciones en relación con la procesabilidad de las distintas corrientes en unidades de ruptura catalítica de lecho fluidizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Cargas y productos

En la Tabla 1 se describen las diferentes corrientes de refinería que fueron seleccionadas para este estudio y las condiciones de hidrogenación empleadas. De igual forma, se especifica la nomenclatura de cargas y productos de reacción que se utiliza a lo largo del presente trabajo.

Caracterización fisicoquímica básica

En la Tabla 2 se relacionan los métodos empleados en la caracterización fisicoquímica tanto de las cargas como de los diferentes productos. Debido a las características de las muestras hubo necesidad de calcular algunas propiedades a partir de los valores determinados en condiciones que permitieron una medición adecuada con los equipos disponibles. Así, la gravedad API fue obtenida a partir de los datos determinados a 323,2 K (50 °C). El índice de refracción de muestras claras a

Tabla 2. Métodos empleados en la caracterización de las cargas y productos de reacción

ANÁLISIS	MÉTODO
Densidad	ASTM D 4052
Viscosidad	ASTM D 445
Índice de refracción	ASTM D1218
Contenido de azufre	ASTM D1552
Destilación	ASTM D2887 extendido
Carbón e hidrógeno	ASTM D 5291
Carbón Conradson	ASTM D 189-76
Metales	UOP 800-79
Peso molecular	ASTM D2502-87

293 K se calculó a partir del valor correspondiente a 323,2 K, y el índice de refracción de muestras oscuras fue determinado a partir del valor de esta propiedad en una solución diluida de la muestra en un solvente de índice de refracción conocido. Se asumió aditividad en esta propiedad.

Hidrotratamiento de Corrientes

Las diferentes cargas fueron hidrotratadas sobre un catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ (4% NiO-12% MoO₃), en una unidad piloto provista de un reactor de 180 cm³ de capacidad operado isotérmicamente y en flujo ascendente para minizar efectos de fenómenos de transferencia de masa. El área específica y el vo-

Tabla 1. Cargas seleccionadas y severidad de hidrotratamiento
Presión, 10,4 MPa; Temperatura, 653 K

CARGA	DESCRIPCIÓN	PRODUCTO	LHSV(h ⁻¹)
PG	Mezcla de gasóleos	PGH	1,5
VGO	Gasóleo de vacío	VGOH	1,5
VSGO	Gasóleo de viscorreductora	VSGOH	1,5
VGO-1	VGO (80%) + VSGO (20%) (b)	VGOH-1	1,5
VGO-2	VGO (81%) + CR (19%) (b)	VGOH-2	1,5
VGO-3	Gasóleo de vacío con PFE = 1.050 °F	VGOH-3	1,5
APC	Aceite pesado de ciclo de un proceso de FCC	APCH	1,5
CR (a)	Crudo reducido	CRH	1,0
DMO	Aceite desmetalizado	DMOH	1,0
DMO-1	DMO (15%) + VGO-0 (85%) (b)	DMOH-1	1,5
DMO-2	DMO (76%) + VGO-0 (24%) (b)	DMOH-2	1,0
DMO-3	DMO(48%) + VGO(41%) + FV(11%) (b), (c)	DMOH-3	1,0

(a) Hidrotratado a 643 K

(b) Porcentajes en masa

(c) FV, Fondo de Vacío

lumen de poro del catalizador, determinados por fisisorción de nitrógeno a 77 K, fueron de $160 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0,4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Para la sulfurización del catalizador se utilizó como agente activante dimetil-disulfuro disuelto en base parafínica media para dar una concentración global de azufre del 1% en la solución. Ésta se alimentó al reactor a una velocidad espacial de 2h^{-1} , la temperatura del reactor se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 544 K a una velocidad de 60 Kh^{-1} , condiciones bajo las cuales se mantuvo durante 2 h y luego se incrementó lentamente a una velocidad de 20 Kh^{-1} hasta alcanzar 623 K, temperatura a la cual se mantuvo por 2 h. Se monitoreó la presencia de H_2S en los gases de salida para confirmar la sulfurización.

Las cargas fueron pasadas en orden creciente de contaminación con el fin de reducir en lo posible los

problemas asociados a la pérdida de actividad del catalizador por efecto de contaminantes de la carga.

Como base de diferenciación de estas corrientes se utilizó la curva de destilación cromatográfica (ver Tabla 3). Aquellas cargas para las cuales el 90% se recupera a una temperatura menor o igual a 838 K, se clasificaron como livianas y se hidrotrataron en condiciones de menor severidad (velocidad espacial, $\text{LHSV}=1,5 \text{ h}^{-1}$); las demás cargas fueron hidrotratadas a una velocidad espacial de 1h^{-1} . Las condiciones de presión y relación H_2/carga se mantuvieron constantes para todos los casos en valores de 10,4 MPa y $615,8 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ carga fresca, similares a los que se usan en una unidad industrial. Se seleccionó arbitrariamente como temperatura de operación 653 K con el fin de obtener un alto grado de hidrogenación de aromáticos. Debido a problemas experimentales producidos por

Tabla 3. Destilación simulada de cargas y productos del hidrotratamiento. Método ASTM D2887 extendido.

MUESTRA	TEMPERATURA (K)						
	IBP%	10%	30%	50%	70%	90%	FBP%
PG	485	591	650	686	720	768	860
PGH	466	575	637	675	711	760	851
VGO	511	599	655	691	721	765	848
VGOH	478	579	638	677	711	755	835
VSGO	504	581	631	660	690	733	808
VSGOH	472	551	610	644	676	720	799
VGO-1	525	598	649	684	716	759	838
VGOH-1	480	573	631	670	705	750	829
VGO-2	507	589	654	699	740	819	984
VGOH-2	473	573	640	686	728	804	982
VGO-3	535	620	682	720	758	801	864(99) (a)
VGOH-3	438	588	659	703	742	790	872
APC	422	538	596	630	658	688	795
APCH	402	508	566	605	643	686	814
DMO-1	496	581	650	700	752	863	988
DMOH-1	440	555	630	685	738	842	980
CR	507	623	710	779	855	950	989(98) (a)
CRH	470	604	698	769	848	950	989(98) (a)
DMO	546	715	795	843	891	960	989(98) (a)
DMOH	454	603	733	804	864	945	989(98) (a)
DMO-2	518	636	736	809	870	950	988(98) (a)
DMOH-2	451	580	689	773	845	934	988(98) (a)
DMO-3	515	625	715	780	847	936	986(98) (a)
DMOH-3	445	580	681	753	821	917	992

(a) El número entre paréntesis indica el porcentaje de la muestra que evapora a la temperatura indicada.

la dificultad de introducción al reactor y a inestabilidades en el momento de su hidrot ratamiento, la temperatura de reacción en el caso del crudo reducido (CR) fue 643 K.

Antes de ser analizado, el producto líquido obtenido de la reacción de hidrot ratamiento se sometió a un arrastre con N₂ con el fin de eliminar el sulfuro de hidrógeno disuelto.

Análisis de cargas y de productos de reacción por espectrometría de masas

Como paso previo al análisis, las muestras fueron separadas en saturados, aromáticos y polares por cromatografía de columna, siguiendo una modificación al método ASTM D2007, que consiste en introducir un lecho superior de arcilla adsorbente la cual es más selectiva para la retención de compuestos polares. Los espectros de masas de las fracciones saturada y aromática, fueron tomados en un espectrómetro de masas VG 70-250 S de doble enfoque, operado a una resolución de 1.000 con barrido magnético. La composición química de estas fracciones fue determinada siguiendo las metodologías establecidas en las normas ASTM D2786 y ASTM D3239, respectivamente. La introducción de las muestras livianas a la fuente del espectrómetro se hizo desde una septa caliente mantenida a 573 K mientras que la de las muestras pesadas se hizo empleando la sonda (DCI) que se puede calentar a una temperatura mayor.

Consumo de hidrógeno

Asumiendo que el hidrógeno consumido se utiliza principalmente en la hidrogenación de aromáticos y en la remoción de azufre, que no se producen fracciones livianas y que se descartan los cambios en la densidad de la carga bajo las condiciones de reacción, se calculó el consumo de hidrógeno por dos métodos:

1. A partir de los contenidos de azufre e hidrógeno, y
2. Mediante el análisis detallado de la composición química deducida de la espectrometría de masas y de la estequiometría de las reacciones.

En el primer método, al efectuar un balance de hidrógeno, se obtienen las siguientes expresiones que dependen del tipo de carga involucrada:

- Cargas con bajo contenido de azufre (< 1%).

$$C.H. = \frac{(H_p - H_c)}{(1 - H_p)} \cdot 11,21 \cdot d \quad (1)$$

- Cargas con alto contenido de azufre (> 1%).

$$C.H. = \left[\frac{H_p (1 - H_c - S_c)}{(1 - H_p - S_p)} - H_c \right] \cdot 11,21 \cdot d \quad (2)$$

donde *C.H.* es la cantidad de hidrógeno que se adiciona a la carga en metros cúbicos estándar de hidrógeno por metro cúbico de carga fresca (c.f.); *H_c* y *H_p* son las fracciones en peso de hidrógeno en la carga y en el producto y *d* representa la densidad de la carga en kgm⁻³.

Al resultado obtenido por aplicación de la ecuación (2) hay que sumar 0,00672·*d* (Nm³ H₂/m³ c.f.), por cada 1% de reducción en el contenido de átomos de azufre.

Para efectuar el cálculo del consumo de hidrógeno por el segundo método se asume que el hidrógeno que reacciona se utiliza principalmente en la hidrogenación de aromáticos y en la remoción de azufre. El balance estequiométrico que se efectúa tiene en cuenta el peso molecular de la carga y de cada uno de los distintos tipos de compuestos presentes.

En el caso de las muestras livianas se utilizó el peso molecular determinado a partir del espectro de masas; para las muestras pesadas se utilizó el peso molecular promedio calculado mediante correlación de propiedades fisicoquímicas. El peso molecular de cada una de las estructuras presentes (parafinas, cicloparafinas, mono, di, tri, tetra y poliaromáticos y aromáticos azufrados), se calculó teniendo en cuenta la respectiva deficiencia de hidrógeno de acuerdo con el método descrito por Fisher (1990) y por Bouquet y Brument (1990). Las aproximaciones hechas en la realización de los cálculos del consumo de hidrógeno fueron:

- El tamaño promedio de la parafina, que es la molécula con mayor número de átomos de carbono para un corte de un punto de ebullición dado, se calculó a partir del peso molecular de la muestra. Con base en éste, se obtuvo el peso molecular promedio de cada una de las distintas moléculas presentes.
- En el balance se considera que se requieren dos moles de hidrógeno para pasar de un pentaaromático a un tetraaromático y de éste a un triaromático, y así sucesivamente.
- Para hidrogenar un monoaromático se requieren tres moles de hidrógeno. Esto equivale a decir que se descarta la formación de cicloolefinas.

- Para remover un átomo mol de azufre se requieren dos o tres moles de hidrógeno, lo cual depende del compuesto involucrado, y para remover un átomo mol de nitrógeno se necesitan cinco moles de hidrógeno.

En el balance de especies aromáticas se incluyen los productos de la reacción de hidrogenación de los aromáticos azufrados y polares.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización fisicoquímica básica

La caracterización fisicoquímica básica se presenta en la Tabla 4.

Composición química de cargas y productos de reacción

La Tabla 5 presenta los resultados de la caracterización de cargas y de productos de reacción por

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de las cargas y productos de hidrotratamiento

MUESTRA	Viscosidad (a) (cSt)	API (b)	n _D 293K (c)	S (%m)	CCR (%m)	Ni +V (ppm)	N _i (ppm)	H (%m)	C/H (m/m)
PG	5,79	22,5	1,5048	0,74	0,09	<1,5	2.000	12,06	7,05
PGH	4,81	25,3	1,4963	0,02	nd	na	1.300	12,76	6,76
VGO	6,60	20,8	1,5146	0,92	0,09	<1,5	1.100	12,14	7,12
VGOH	5,04	24,5	1,4983	0,03	0,02	na	nd	12,76	6,81
VSGO	4,17	21,4	1,5158	1,47	0,38	na	2.500	11,81	7,29
VSGOH	3,26 (f)	26,8	1,4937	0,02	0,02	na	100	12,72	6,83
VGO-1	5,98	21,0	1,5150	1,02	0,18	na	1.400 (e)	12,03	7,18
VGOH-1	4,56	25,0	1,4974	0,02	nd	na	200	12,73	6,83
VGO-2	9,97	19,4	1,5125 (d)	1,08	2,34	38,5	1.600	11,89	7,18
VGOH-2	7,05	22,7	1,4992 (d)	0,08	1,07	10,5	400	12,55	6,94
VGO-3	10,89	19,1	1,5222	0,97	0,52	<1,5	1.100	11,70	7,40
VGOH-3	7,26	23,4	1,5028	0,02	0,03	na	600	12,45	6,97
APC	2,83	10,8	1,5808	0,72	0,12	na	2.800	9,35	9,52
APCH	2,50	17,8	1,5307	0,04	0,01	na	1.400	10,97	8,10
DMO-1	9,19	20,2	1,5172	0,97	0,75	3,8	1.500	12,14	7,13
DMOH-1	6,62	23,8	1,5017	nd	0,16	na	300	12,64	6,86
CR	114,32	12,6	nd	1,43	11,40	178,9	5.500	11,08	7,77
CRH	70 (h)	na	1,5103 (d)	0,478	7,67	79,5	4.600	11,66	7,45
DMO	101,64	15,8	1,5319 (g)	1,39	4,98	21	2.700	11,67	7,36
DMOH	31,47	20,6	1,5143	0,079	1,27	<1,5	1.600	12,41	6,97
DMO-2	43,92	17,0	1,5220	1,30	3,69	17,0	2.700	11,79	7,25
DMOH-2	19,72	21,5	1,5110	0,071	0,93	3,0	1.800	12,46	6,96
DMO-3	34,81	16,6	1,5249 (g)	1,18	3,98	31,9	3.300	11,56	7,49
DMOH-3	14,59	21,7	1,5100	0,066	1,015	2,8	900	12,51	6,95

(a) Calculada a 372 K a partir de la viscosidad a 373 K.

(b) Calculada a 289 K a partir de la densidad a 323 K.

(c) Calculado a 293 K a partir del índice de refracción a 323 K.

(d) Calculado a partir del índice de refracción de mezcla a 294,5 K.

(e) Calculado a partir de los componentes individuales.

(f) Calculado a partir de la viscosidad a 313 K.

(g) Calculado a partir del índice de refracción de mezcla a 321 K.

(h) Viscosidad en centipoises a 373 K.

nd no detectable

na no analizado

Tabla 5. Análisis cromatográfico de cargas y productos. Método ASTM D2007

	MUESTRA	SATURADOS	AROMÁTICOS	POLARES	ASFALTENOS
Cargas livianas	PG	56,6	40,3	3,1	-
	PGH	68,5	31,0	0,1	-
	VGO	55,1	40,8	4,1	-
	VGOH	68,8	30,6	0,6	-
	VSGO	49,7	44,2	6,1	-
	VSGOH	63,2	35,6	1,2	-
	VGOH-1	65,6	33,7	0,7	-
	VGO-2	48,5	42,6	8,9	-
	VGOH-2	57,9	38,7	3,4	-
	VGO-3	51,2	45,1	3,7	-
	VGOH-3	62,2	37,1	0,7	-
	APC	24,1	73,5	2,4	-
	APCH	33,2	66,2	0,6	-
	DMO-1 (a)	51,2	43,4	5,4	-
DMOH-1	68,9	29,8	1,3	-	
Cargas pesadas	CR	28,5	42,0	23,2	6,3
	CRH	37,1	47,0	15,4	0,5
	DMO	29,2	57,9	12,9	-
	DMOH	44,7	49,6	5,7	-
	DMO-2 (a)	35,4	53,8	10,8	-
	DMOH-2	48,7	47,8	3,5	-
	DMO3 (a)	38,5	50,2	10,2	1,1
	DMOH-3	51,7	45,2	3,1	-
FV	17,0	51,4	21,5	10,1	

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

cromatografía de columna, y la Tabla 6 muestra los resultados del análisis de las muestras por espectrometría de masas de baja resolución para muestras livianas y pesadas, respectivamente. Para cargas pesadas se asumió que el número promedio de carbonos era de 32 (el máximo permitido en las matrices de cálculo por el método ASTM D2786). Esta aproximación tuvo en cuenta que todas superan los límites impuestos por el método para las propiedades físicas de la muestra por analizar.

La comparación de los datos de caracterización fisicoquímica, cromatografía de columna y espectrometría de masas de las cargas y de los productos de reacción, permite establecer que bajo las condiciones de reacción seleccionadas, el hidrotratamiento tiene los siguientes efectos sobre la composición química de las cargas estudiadas:

- Reducción en el contenido de los anillos aromáticos multicondensados, asociado a una disminución en propiedades como el índice de refracción y el contenido de carbón Conradson.
- Aumento en el contenido de cicloparafinas y monoaromáticos manteniéndose constante la proporción de parafinas. Esto último evidencia que bajo las condiciones de reacción seleccionadas no se presenta ruptura catalítica o térmica de las moléculas de reactantes, lo cual es consistente con los datos de destilación simulada que muestran que no hay una reducción sustancial en la curva de destilación de los productos hidrotratados en relación con las cargas (Tabla 3).
- Reducción de contaminantes como azufre, metales y nitrógeno. En el caso del azufre, los porcentajes de remoción determinados por espectrometría de

Tabla 6. Composición química (tipo de hidrocarburo) de las cargas y productos

MUESTRA	TIPOS DE HIDROCARBURO									
	P	CP	MA	DA	TA	TTA	PA	NI	AS	C.POL
PG	11,8	40,1	15,9	8,7	5,2	2,0	4,4	3,7	5,1	3,1
PGH	11,5	51,7	24,5	6,8	1,6	0,0	1,4	0,1	1,8	0,6
VGO	9,7	40,1	19,8	15,0	5,9	1,8	1,5	0,3	1,8	4,1
VGOH	10,4	50,4	26,5	7,5	1,8	0,0	1,0	0,1	1,7	0,6
VSGO	12,4	35,1	19,2	15,3	5,3	1,6	1,0	0,1	4,0	6,1
VSGOH	14,0	44,9	27,6	7,2	1,3	0,0	1,1	0,0	2,7	1,2
VGO-1 (a)	10,2	39,1	19,7	15,1	5,8	1,7	1,4	0,3	2,2	4,5
VGOH-1	10,9	47,7	28,3	7,6	1,5	0,0	1,2	0,0	2,0	0,7
VGO-2	7,4	33,8	23,0	15,6	5,8	1,7	1,6	0,3	1,8	8,9
VGOH-2	7,5	41,4	32,5	9,0	2,2	0,0	1,6	0,2	2,3	3,4
VGO-3	13,1	37,1	16,2	14,5	5,0	4,8	1,7	0,5	3,5	3,7
VGOH-3	11,8	49,6	27,6	6,6	1,0	0,0	1,0	0,0	1,6	0,7
APC	3,0	13,9	24,8	35,6	10,9	1,7	0,0	0,0	7,7	2,4
APCH	3,7	24,3	48,3	17,5	3,5	0,0	0,0	0,0	2,1	0,6
DMO-1 (a)	8,7	37,9	19,3	14,5	6,0	1,8	2,1	2,4	1,8	5,4
DMOH-1	7,4	46,1	23,1	7,1	4,4	1,6	3,3	2,9	2,7	1,3
CR	4,3	21,4	13,1	9,8	5,7	3,3	4,0	6,9	2,0	29,5 ^(b)
CRH	7,2	27,4	20,3	12,5	6,0	1,6	2,7	2,9	3,4	15,9 ^(b)
DMO	3,1	25,3	16,4	11,8	6,5	1,8	5,6	14,5	2,1	12,9
DMOH	4,1	38,3	19,8	7,2	4,3	0,6	5,0	12,2	3,0	5,7
DMO-2 (a)	4,7	28,9	17,2	12,6	6,4	1,8	4,6	11,1	2,0	10,8
DMOH-2	6,5	34,5	26,6	12,6	5,0	2,0	4,3	0,4	4,6	3,5
DMO-3 (a)	5,6	30,1	17,4	13,1	6,4	2,0	4,0	8,0	2,0	11,4 ^(b)
DMOH-3	8,5	39,7	25,6	10,8	4,3	1,8	2,8	0,3	3,0	3,1

P, parafinas; CP, cicloparafinas; MA, monoaromáticos; DA, diaromáticos; TA, triaromáticos; TTA, tetraaromáticos; PA, poliaromáticos; NI, no identificados; AS, aromáticos azufrados; C.POL, compuestos polares.

(a) Calculado a partir de la composición y proporción de los componentes en la mezcla

(b) Incluye los asfaltenos

masas, son menores que los hallados por análisis elemental. Para las muestras pesadas se presenta un incremento en la proporción de azufrados.

- Reducción en el contenido de asfaltenos y de compuestos polares con la generación de moléculas más reactivas.
- Alta reducción del contenido de nitrógeno, excepto para las cargas PG, APC y VGO-3, que presentan una mayor proporción de especies tri, tetra y pentaaromáticas que las demás cargas livianas. Estos compuestos pueden consumir gran parte del hidrógeno disponible para la reacción y dificultar la hidrogenación de las moléculas a las que se

encuentra asociado el nitrógeno. Este resultado es consistente con los encontrados por Girgis y Gates (1991) y Perot (1991), quienes mostraron que la etapa limitante en la hidrodesnitrogenación de cargas petroleras es la saturación de los anillos aromáticos benzénicos, previa saturación de los anillos nitrogenados.

Para el DMO-3, se obtienen altos porcentajes de hidrodesulfuración, hidrogenación, remoción de carbón Conradson e hidrodesmetalización (HDS, HDN, HDCCR y HDM, respectivamente), lo cual demuestra que el fondo de vacío, cuando está diluido (el DMO-3 contiene 11% en volumen de fondo de vacío), puede hidrogenarse. El DMO-3 se caracteriza por una

viscosidad inferior a la de las otras cargas pesadas. Esta propiedad podría tener una gran influencia en el aumento de eficiencia de las reacciones que se producen durante el hidrot ratamiento.

El incremento inesperado en el contenido de especies aromáticas azufradas con el hidrot ratamiento, que se deduce de los resultados de espectrometría de masas de las muestras DMO, DMO-2, DMO-3, CR, VGO-2 y DMO-1, pone en evidencia las limitaciones que presenta el análisis por baja resolución, en el caso de muestras que contienen residuos de vacío. Este incremento puede deberse a varias razones:

- Errores en la asignación de los picos correspondientes a los compuestos azufrados en el espectro de masas. En las condiciones de resolución utilizada y dada la masa molecular de las corrientes estudiadas, es de esperar superposición de los picos de dichos compuestos con los de otros hidrocarburos. Esta superposición sería más crítica en el caso de muestras sin hidrot ratar.
- Niveles de azufre superiores al límite máximo de azufre (0,5% m), impuesto por el método para algunas de estas cargas.
- Altos niveles de compuestos no identificados en las cargas sin hidrot ratar, en los cuales se puede tener alta proporción de compuestos azufrados.
- La información obtenida por esta técnica no permite hacer comparaciones directas entre distintos tipos de cargas y en lo posible deberá utilizarse para evaluar los cambios en el procesamiento de una carga específica. Así, a pesar de que la medición de propiedades físicas muestra que al incrementar el punto final de ebullición de un gasóleo de vacío se incrementa considerablemente el contenido de carbón Conradson y la viscosidad (ver propiedades de cargas PG, VGO y VGO-3), los datos de espectrometría de masas no permiten apreciar cambios significativos en la concentración de especies aromáticas complejas que están relacionadas con el contenido de carbón Conradson.
- A pesar de que los resultados de caracterización fisicoquímica básica muestran que las cargas clasificadas como livianas presentan muy altos porcentajes de desulfurización (ver Tabla 4), la espectrometría de masas muestra que la reducción no es tan efectiva al considerar los aromáticos azufrados.

En la Tabla 7 se muestran los datos de consumo de hidrógeno. Para el caso de las fracciones pesadas no se efectuó el balance estequiométrico debido al alto contenido de no identificados, para los que no es posible definir una ruta de reacción.

Se puede considerar que los datos de consumo de hidrógeno calculados a partir de la espectrometría de masas de las corrientes aquí estudiadas, son consistentes con los datos deducidos del análisis químico. Las discrepancias observadas en los datos se pueden atribuir a los errores asociados a los métodos analíticos empleados (análisis elemental y espectrometría de masas), a las aproximaciones involucradas en el procedimiento de cálculo por espectrometría de masas, y a la imposibilidad de establecer el curso de la reacción que siguen los compuestos no identificados y los compuestos polares.

Basándose en los resultados obtenidos, se pueden hacer los siguientes comentarios acerca de la procesabilidad de las distintas corrientes en unidades de ruptura catalítica:

- Teniendo en cuenta los incrementos observados en la concentración de parafinas, cicloparafinas y monoaromáticos se puede establecer que el hidrot ratamiento de las distintas corrientes incrementa el potencial de producción de fracciones livianas en el proceso de FCC.
- De acuerdo con el contenido de parafinas, cicloparafinas y monoaromáticos se puede concluir que los productos de hidrot ratamiento de los gasóleos

Tabla 7. Consumo de hidrógeno

MUESTRA	C.H. Medido	C.H. Calculado	C.H. Med./Calc.
PG	83	84	0,99
VGO	74	85	0,87
VSGO	92	101	0,91
VGO-1	72	82	0,88
VGO-2	68	80	0,85
VGO-3	90	96	0,94
APC	203	167	1,22
CR	62	-	-
DMO	76	-	-
DMO-1	60	57	1,05
DMO-2	67	-	-
DMO-3	105	-	-

de vacío (PGH, VGOH, VGOH-3 y VSGOH) presentan un gran potencial de producción de gases y gasolina en el proceso de ruptura catalítica. Vale la pena mencionar que en su procesamiento se deberán emplear condiciones de baja severidad para evitar una alta producción de gases dado que son cargas más reactivas en FCC (Derr *et al.*, 1988 y Desai *et al.*, 1992) y se deberá evitar el empleo de catalizadores con alta concentración de metales, con el fin de reducir al mínimo las reacciones de deshidrogenación de cicloparafinas condensadas que generarían mono, di y aromáticos superiores; los dos últimos reducirían el rendimiento a gasolina y provocarían el aumento en el rendimiento de productos más pesados (Letzch *et al.*, 1991).

- El hidrotratamiento del APC, que es una carga altamente craqueada, genera un producto que es susceptible de ser alimentado al proceso para producir una gasolina de alto contenido de aromáticos y por consiguiente alto octanaje.
- Los productos de hidrotratamiento de las fracciones pesadas con excepción del CRH, por su alto contenido de metales, pueden procesarse en una unidad de FCC que utilice cargas pesadas. Teniendo en cuenta el contenido de cicloparafinas y monoaromáticos se puede deducir que el potencial de producción de gasolinas de estas corrientes es semejante al de los gasóleos de vacío sin hidrotratar.
- El gasóleo proveniente de un proceso de viscorreducción una vez hidrotratado, constituye una excelente carga para FCC. El hidrotratamiento de gasóleos de vacío con alto punto final de ebullición (VGO-3) genera una corriente de buena calidad para ser procesada en unidades de ruptura catalítica. De esta forma es posible reducir la producción de fondos.

CONCLUSIONES

- La espectrometría de masas de baja resolución, aplicada a las fracciones saturada y aromática de las distintas corrientes estudiadas, permitió hacer un seguimiento detallado de la variación de las especies saturadas y aromáticas en el proceso de hidrotratamiento de corrientes livianas y pesadas del petróleo.
- Los datos de espectrometría de masas permiten estimar la adición de hidrógeno para gasóleos de

vacío y cortes similares que tengan un bajo nivel de especies no identificadas en la carga y en el producto de hidrotratamiento.

- La información disponible en este estudio puede ser utilizada para establecer esquemas de procesabilidad de las corrientes utilizadas.

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Ian P. Fisher por haber realizado los análisis de espectrometría de masas y haber dado valiosos comentarios sobre la interpretación de los datos, a los ingenieros Manuel Núñez, Elizabeth Gómez y Enrique Mejía, quienes realizaron el hidrotratamiento de las muestras, y al laboratorio de pruebas estándar por la caracterización fisicoquímica de las cargas.

REFERENCIAS

- Bouquet, M. y Brument, J., 1990. "Characterization of heavy hydrocarbon cuts by mass spectrometry routine and quantitative measurements", *Fuel Science and Technology Int.*, 8 (9): 961 - 986.
- Derr, W. R., Holland, R. E., McGovern, S. J. y Tracy, W. J., 1988. "Process for hydrotreating catalytic cracking feedstocks", *Patent Number 4, 780,193*. United States Patent.
- Desai, P. H., Keyworth, D. A., Asim, M. Y., Reid, T. y Pechel, A. H., 1992. "Enhance gasoline yield and quality", *Hydrocarbon Processing* (November): 51 - 58.
- Fisher, I. P., 1990. "Effect of feedstock variability on catalytic cracking yields", *Applied Catalysis*, 65: 189 - 210.
- Fisher, I. P. y Fisher, P., 1974. "Analysis of high-boiling petroleum streams by High Resolution Mass Spectrometry", *Talanta*, 21: 867 - 875.
- Girgis, J. M. y Gates, B. C., 1991. "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *I&EC Research*, 30 (9): 2.021 - 2.058.
- Le page, J. F., 1978. *Applied heterogeneous catalysis*, Editions Technip, Paris, p. 367 - 370.
- Letzsch, W. S., Upson, L. L. y Ashton, A. G., 1991. "Passivate nickel in FCC feeds", *Hydrocarbon Processing* (June): 89 - 92.
- Mahay, A., Chmielowiec, J., Fisher, I. P. y Monnier, J., 1992. "Two stage hydroprocessing of synthetic crude gas oil", *Fuel Processing Technology*, 30: 33 - 45.

- McCulloch, D. C., 1975. "Feed hydrotreating improves FCCU performance", *Oil and Gas Journal* (July): 53 - 58.
- Perot, G., 1991. "The reactions involved in hydrodenitrogenation", *Catal. Today*, 10: 447 - 472.
- Robinson, C. J., 1971. "Low Resolution Mass Spectrometric determination of Aromatics and saturates in Petroleum Fractions", *Analytical Chemistry*, 43 (11): 1425 - 1434.
- Teeter, R. M., 1985. "High Resolution Mass Spectrometry for Type Analysis of complex hydrocarbon mixtures", *Mass Spectrometry Reviews*, 4: 123 - 143.
- Wilson, M. F., Fisher, I. P. y Kriz, J. F., 1985. "Hydrogenation of aromatic compounds in synthetic crude distillates catalyzed by sulfided Ni-W/ γ -Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 95: 155 - 166.