

Desarrollo de un modelo termodinámico molecular del proceso de producción de brea de alquitrán de petróleo grado ánodo mediante craqueo térmico de gasóleo de vacío

Development of a molecular thermodynamic model of the production process of petroleum tar pitch degree anode by thermal cracking of vacuum gas oil

Rondón, C. Jairo J¹; Meléndez, Q. Hildemaro, J¹; Lugo, G. Claudio¹; García, M. Edder J¹; Belandria, Lynda¹; Barros, B. David² y Del Castillo, Héctor¹

¹ Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes Mérida 5101-Venezuela.

² PDVSA-Intevep. Gerencia de Refinación e Industrialización, Residuales, Crudos Pesados y Extra pesados, Los Teques, Edo. Miranda, Apto. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela
jairorondon@ula.ve

Resumen

El modelo termodinámico planteado se basa en un mecanismo de ruptura de enlaces tipo C-C, con formación de radicales libres, incluyéndose también rupturas tipo puente entre sistemas policondensados aromáticos, como en el caso de las resinas y asfaltenos. Los resultados muestran que la diferencia neta del calor de formación entre el reactivo y el producto es positiva, por lo que la fuerza motora de formación de B.A.P a partir de G.O.V se atribuye al hecho que se forman grandes cantidades de moles de hidrocarburos cortos, tales como CH₄ cuya energía libre de formación es negativa favoreciendo el proceso de formación de breas.

Palabras clave: Termodinámico, gasóleo de vacío, brea de alquitrán de petróleo.

Abstract

The thermodynamic model is based on a proposed mechanism for rupture of links type C-C, with formation of free radicals, also includes breaks bridge between polycondensers aromatic systems, such as resins and asphaltenes. The results show that the net difference of the heat of formation between the reagent and the product is positive, so the driving force behind formation of B.A.P from V.G.O is attributed to the fact that form large numbers of moles of hydrocarbons short such as CH₄ whose free energy of formation is negative encouraging the formation of tars.

Key words: thermodynamic, vacuum gas oil, brea tar oil.

1 Introducción

Actualmente la industria venezolana del petróleo ha venido expandiendo sus investigaciones con el propósito de desarrollar modelos termodinámicos teóricos que le permitan fijar y esclarecer patrones estructurales a nivel molecular con la finalidad de brindar la posibilidad de predecir el comportamiento de cargas únicamente conociendo sus propiedades de caracterización (Marsh, y col., 2000 y Carvajal, 2007), tales como densidad, viscosidad (Instituto Francés

del Petróleo, 2007), valor de coquificación (residuo de carbón) (Sánchez, 2004) análisis elemental (ASTM D 5291, 2002 y Skoog y col., 2001); saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (S.A.R.A) (Ríos, 2006); y cromatografía de gases (destilación simulada) (Pérez y col., 2004 y Sánchez, 2004). Propiciando con ello mejoras en las variables a optimizar en un determinado sistema para la elaboración de productos típicos que se obtienen en una refinería (Gas licuado de petróleo (GLP), Gasolinas, Diesel, Querosén, Jet Fuel, Coque de petróleo, Fuel Oil y otros diluentes.

Por otro lado, la generación de subproductos, residuos de vacío (Linares, 2003) y de fondo de craqueo catalítico fluidizado lleva a la necesidad de revalorizarlos en el mercado global (Carvajal, 2007 y Linares, 2003). Por ello se desarrollan alternativas metodológicas teóricas para el entendimiento desde el punto de vista termodinámico y de esclarecimiento de estructuras moleculares propias de corrientes residuales de refinación, por medio de un análisis computacional. Este es el caso de los gasóleos pesados o de vacío producidos mediante procesos de craqueo térmico, cuya baja calidad ocasiona que en muchos casos se disponga como diluyente y/o combustible industrial. Algunos de estos gasóleos poseen fracciones aromáticas ricas en anillos condensados, es por ello que se ha considerado su potencial aplicación (Suárez-Ruiz, 2008), para producir breas de alquitrán de petróleo (que sirven como aglomerante de ácidos de carbonos usados en la producción de aluminio).

De allí la necesidad de plantear un modelo termodinámico a escala molecular para establecer las condiciones óp-

timas ideales para la conversión de GOV en breas.

2 Parte experimental

2.1 Materiales

Se emplearon dos productos aromáticos denominados gasóleo de vacío (G.O.V) y brea de alquitrán de petróleo (B.A.P), ver tabla 1

2.2 Análisis Computacional para el Modelo Termodinámico

Método del Modelo Cinético AQC[®] - VB.V.1.0

Por la revisión bibliográfica se plantearon los formatos básicos para las estructuras tentativas para cada grupo (Carvajal, 2007 y Fátima, 2004).

Tabla 1. Características de G.O.V y B.A.P de un crudo altamente aromático

Caracterización		G.O.V	B.A.P
Resíduo de microcarbón (%p/p)		0,28	56
Densidad (g/ml)		1,064	1,215
Viscosidad @180 (cP)		2,48	3.560
Insolubles Tolueno(%p/p)		*N/A	19,26
Análisis Elemental			
%C		88,36	89,47
%H		7,75	5,24
%S		2,6	2,5
%N		0,7	0,7
<i>Destilación simulada G.O.V (%p/p)</i>	<i>Destilación simulada B.A.P (%p/p)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
11	14	358,7	470,8
29	15	404,3	473,4
32	18	408,7	482,9
35	27	413,1	510
42	30	421,7	521,3
56	34	437,5	539,8
72	39	456	565,3
74	45	458,6	593,3
89	49	481,6	611,1
94	58	493,8	649,8
-	61	-	662,7
-	62	-	667,8
Análisis S.A.R.A		(% p/p)	(% p/p)
SATURADOS		79	7
AROMÁTICOS		11	74
RESINAS		10	1
ASFALTENOS		0	18

*N/A= No aplica para muestras de destilados

Luego, basado en datos experimentales, el análisis elemental y el análisis S.A.R.A de la carga, se realiza un cierre de balance de masa que permite consolidar las estructuras planteadas. Por último, se realiza el cálculo de los puntos de ebullición de las moléculas teóricas representativas de la alimentación según el método de Meissner (Lyman y col., 1981).

Balance de la Ecuación General de Formación de B.A.P

Para simplificar el modelo termodinámico se realizó un balance en la ecuación para obtener una molécula generalizada del G.O.V y B.A.P, lo cual a su vez proviene de la sumatoria de cada una de las moléculas representativas que conforman estos subproductos.

Programa para el Cálculo de Propiedades Termoquímicas. QBTherm (TM) V3.0 (Copyright 1992-2009) (Machin I, 1992-2009).

Este programa está basado en el Método de Adición de Grupos, y se empleó para calcular los valores de C_p , entalpía de formación y entropía de formación para gases ideales de compuestos orgánicos (Perry y col., 1984). Con esta información se procedió a realizar el cálculo las propiedades utilizando el programa termog2/fortran que se encuentra incluido dentro del programa QBTherm (TM) V3.0.

La validación de las moléculas propuestas se realizó mediante la comparación de éstas con la curva de destilación simulada de la carga inicial, la coincidencia de los puntos de ebullición de las moléculas propuestas y de la carga inicial es indicativo del ajuste de las moléculas planteadas a la realidad, ya que el punto de ebullición está directamente relacionado con la estructura molecular (Carvajal,

2 Resultados y discusión

3.1 Análisis Computacional para el Modelo Termodinámico

Método del Modelo Cinético AQC® -VB.V.1.0

Planteamiento de la Estructura Molecular de G.O.V y B.A.P.

Partiendo de datos de caracterización experimental y de revisión bibliográfica (Peters y col., 1993, Kershaw y col., 1993) se plantearon las moléculas representativas de las fracciones S.A.R.A, tanto para el G.O.V como para la B.A.P. En el caso del G.O.V se esbozaron dos moléculas para los saturados, cinco moléculas para los aromáticos y tres para las resinas. Para este producto no se plantearon moléculas de la fracción de asfaltenos, ya que la carga de G.O.V no los posee.

Tabla 2. Comparación entre los análisis elementales generados por las moléculas teóricas planteadas y los análisis experimentales para G.O.V

Átomo	Teórico (% p/p)	Experimental (% p/p)	Diferencia	Diferencia ≤ 5 (%)
C	88,36	88,8	0,4	0
H	7,75	7,8	0	0
S	2,6	2,6	0	0
N	0,7	0,9	0,2	0

Tabla 3. Comparación entre los análisis elementales generados por las moléculas teóricas planteadas y los análisis experimentales para B.A.P

Átomo	Teórico (% p/p)	Experimental (% p/p)	Diferencia	Diferencia ≤ 5 (%)
C	89,47	91,60	2,10	2,00
H	5,24	5,40	0,10	2,00
S	2,30	2,30	0	0
N	0,70	0,70	0	0

Tabla 4. Comparación entre los análisis S.A.R.A generado por las moléculas teóricas planteadas y los análisis experimentales para G.O.V

Grupos S.A.R.A	Teórico (% p/p)	Experimental (% p/p)	Diferencia	Diferencia ≤ 5 (%)
Saturados	10	10	0	0
Aromáticos	79	79	0	0
Resinas	11	11	0	0
Asfaltenos	0	0	0	0

Tabla 5. Comparación entre los análisis S.A.R.A generado por las moléculas teóricas planteadas y los análisis experimentales para B.A.P 3.2

Grupos S.A.R.A	Teórico (% p/p)	Experimental (% p/p)	Diferencia	Diferencia ≤ 5 (%)
Saturados	7	7	0	0
Aromáticos	74	74	0	0
Resinas	1	1	0	0
Asfaltenos	18	18	0	0

De igual modo se propusieron dos estructuras moleculares de saturados de la B.A.P, cinco de aromáticos, una de resinas, debido a que la conversión térmica de la carga de B.A.P tiende a la poca formación de este grupo y cuatro para los asfaltenos, lo que en conjunto totaliza 12 moléculas para la B.A.P y 10 para el G.O.V. El proponer varias moléculas para representar a la carga y producto del proceso de formación de B.A.P a partir de G.O.V, tuvo como finalidad crear un modelo termodinámico lo suficientemente flexible, es decir, que las moléculas propuestas en este estudio sean capaces de representar diferentes tipos de alimentaciones y corrientes intermedias del proceso. Una vez diseñadas las

moléculas representativas se procedió al cierre del balance de masa, destacándose que la reproducibilidad de los análisis elementales y S.A.R.A de la carga fue muy precisa y satisfactoria ya que al ser comparado con la curva de destilación real la diferencia se ubica dentro del rango esperado. Como se puede observar en la tabla 2 de los análisis elementales generados para las moléculas teóricas planteadas del G.O.V. En la tabla 3 se muestra los análisis elementales generados por las moléculas teóricas planteadas para B.A.P. De la tabla 3 se puede observar que la diferencia entre el porcentaje de los análisis teóricos y valor experimental no supera el 2 % de error, por lo que se ubicó dentro del rango de esperado (menor o igual al 5 %).

Tabla 6. Porcentajes evaporación (%OFF) de la destilación simulada generados por las moléculas representativas y la muestra experimental de G.O.V

S.A.R.A	%OFF	P.E. T (°C)	P.E.E (°C)	Diferencia	Dif (%) ≤ 5
GOV1	29	404,3	404,3	0	0
GOV2	11	358,9	358,7	-0,2	0,1
GOV3	35	412,9	413,1	0,2	0
GOV4	56	437,6	437,5	-0,1	0
GOV5	32	408,6	408,7	0,1	0
GOV6	72	456,3	456	-0,3	0,1
GOV7	42	421,9	421,7	-0,2	0
GOV8	89	481,6	481,6	0	0
GOV9	94	493,7	493,8	0,1	0
GOV10	74	458,5	458,6	0,1	0

Tabla 7. Porcentajes evaporación (%OFF) de la destilación simulada generados por las moléculas representativas y la muestra experimental de B.A.P

S.A.R.A	%OFF	P.E. T (°C)	P.E.E (°C)	Diferencia	Dif (%) ≤ 5
BAP1	15	473,7	473,4	-0,3	0,1
BAP2	39	566,3	565,3	-1	0,2
BAP3	14	469,9	470,8	0,9	0,2
BAP4	18	481,6	482,9	1,3	0,3
BAP5	34	539,6	539,8	0,2	0
BAP6	27	509,2	510	0,8	0,2
BAP7	49	610,9	611,1	0,2	0
BAP8	30	521,4	521,3	-0,1	0
BAP9	61	661,1	662,7	1,6	0,2
BAP10	62	668,1	667,8	-0,3	0
BAP11	58	650,4	649,8	-0,6	0,1
BAP12	45	593,7	593,3	-0,4	0,1

En las tablas 4 y 5 se compara los análisis S.A.R.A generado por las moléculas teóricas planteadas y los análisis experimentales de G.O.V y B.A.P. Al igual que en los casos anteriores, los datos de la tabla 6 y 7 permiten verificar por medio de la diferencia entre cada uno de los porcentajes la efectividad del método empleado, (alrededor del 99 %) para el planteamiento de las moléculas, así como la reproducibilidad de los análisis S.A.R.A experimentales por las moléculas teóricas planteadas para representar al G.O.V y a la B.A.P.

Evaluación de los puntos de ebullición

Una vez obtenidos los puntos de ebullición de las moléculas teóricas esbozadas a través del método de Meissner (Lyman y col., 1981), las cuales poseen códigos tales como GOV1 y BAP1 que significan gasóleo de vacío molécula número 1 y brea de alquitrán de petróleo molécula número 1 respectivamente, fue posible obtener la curva de destilación simulada y observar cuanto, en %OFF, queda en los distintos cortes de la destilación. Esto se puede observar en las tablas 7 y 8 donde se muestran los porcentajes de evaporación de la destilación simulada experimental (P.E.E) y el porcentaje de evaporación teórico (P.E.T) y se presenta los puntos de ebullición teóricos y experimentales, además de las diferencias entre estos resultados. Como se observa, las moléculas teóricas reproducen muy bien los datos obtenidos de la destilación simulada experimental del G.O.V y B.A.P el porcentaje de error supera enormemente las expectativas del método establecido, ya que se ubica por debajo del 0,5 %, lo que demostró que las moléculas seleccionadas se ajustan a los datos.

Estructura molecular promedio de G.O.V y B.A.P.

Para el caso del G.O.V, las estructuras moleculares planteadas para la fracción de saturados, son del tipo mostrado en la fig. 1. La molécula GOV1 ($C_{24}H_{40}$) posee un núcleo de 4 ciclo-parafinas de 6 átomos de carbono, además de una cicloparafina de 5 miembros enlazado que posee una cadena alquílica corta. Por su parte, la molécula GOV2 ($C_{21}H_{38}$), consta de un núcleo que posee 2 cicloparafinas de 6 miembros y una de 5 miembros unida a un R de 8 átomos de carbono. Se asumieron cadenas cortas y medianas, ya que este G.O.V proviene de un proceso de craqueo térmico severo.

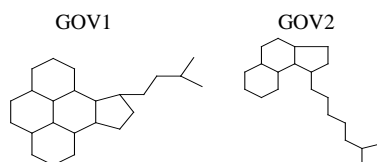


Fig. 1. Molécula modelo representativa de la fracción de los saturados de G.O.V

En el caso de los aromáticos las moléculas propuestas serán del tipo mostrado en la fig. 2

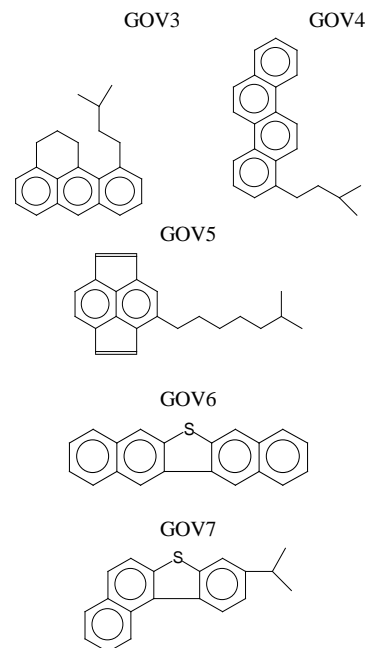


Fig. 2. Moléculas modelo representativa de la fracción de los aromáticos para G.O.V

Estas estructuras fueron propuestas basadas en que son las estructuras más comunes encontradas en el G.O.V (Peters y col., 1993; Instituto Francés del Petróleo, 2007; Sánchez, 2004). La molécula aromática GOV3 ($C_{22}H_{24}$), consiste en un núcleo triaromático, que posee una cadena alquílica de 5 átomos de carbono y una cadena saturada, así mismo, la molécula GOV4 ($C_{23}H_{22}$) posee un sistema alquílico de 5 átomos de carbonos y un núcleo aromático de 4 anillos del tipo peri-condensado. Por otro lado, la estructura GOV5 cuya fórmula molecular es $C_{22}H_{24}$, consta de anillos aromáticos de 5 y 6 miembros en forma cata-condensados con una cadena alquílica de 8 átomos de carbono, las moléculas GOV 6 ($C_{20}H_{12}S$) y GOV7 ($C_{19}H_{16}S$), consisten en estructuras del tipo dibenzotiofeno. En las fig. 3 se presentan las estructuras planteadas que representan a las resinas contenidas en el G.O.V. Para el caso de las resinas, GOV8 ($C_{25}H_{24}N_2$), GOV9 ($C_{26}H_{28}N_2$) y GOV10 ($C_{23}H_{24}N_2$), se estableció que poseen núcleos de 2 a 3 anillos aromáticos peri-condensados de seis miembros. Estos núcleos a su vez están unidos por cadenas alquílicas de 3 a 4 átomos de carbono y poseen además anillos nafténicos. Por último, se estableció que las resinas poseen el 100% de los átomos de nitrógeno totales. La fracción de asfaltenos no fue tomada en cuenta para el estudio de las moléculas de G.O.V. Por otro lado, para el caso de la B.A.P, las estructuras moleculares planteadas para la fracción de saturados, son del tipo mostrado en la fig. 4. La molécula BAP1 ($C_{30}H_{56}$), posee una estructura de 3 núcleos mono-cicloparafínicos con ramificaciones alquílicas que constan de 1 a 2 átomos de carbono enlazados por cadenas alquílicas de dos miembros. La molécula BAP2 ($C_{36}H_{66}$), representada por 2 núcleos tri-cicloparafínicos con cadenas alquílicas de 1 a 2 átomos de carbono unidos a

su vez por cadenas de 4 átomos de carbono. Los saturados de B.A.P fueron representadas por cadenas alquílicas cortas unidas a anillos nafténicos, lo que produjo moléculas poco rígidas capaces de reorganizarse cuando fueron sometidas a condiciones de craqueo térmico.

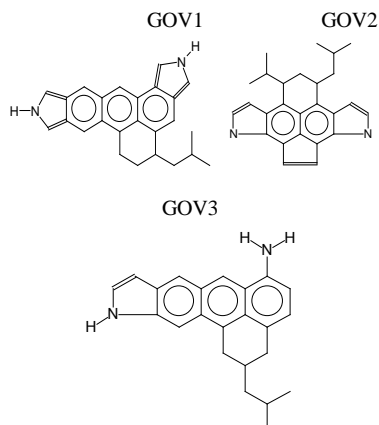


Fig. 3. Moléculas modelo representativa de la fracción de las resinas para G.O.V

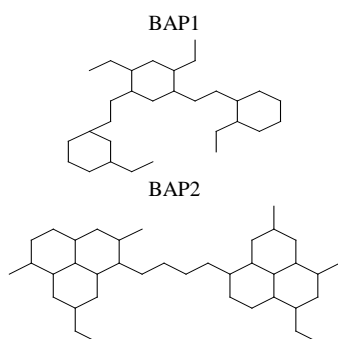


Fig. 4. Molécula modelo representativa de la fracción de los saturados de B.A.P

En el caso de los aromáticos de B.A.P las moléculas propuestas fueron del tipo mostrado en la fig. 5. Al igual que en el G.O.V las moléculas propuestas fueron basadas en que son las estructuras más comunes encontradas en la B.A.P (ASTM D5291, 2002 y Skoog D, 2001), la BAP3 consiste en un núcleo penta-aromático cuyo ordenamiento es una mezcla de estructuras del tipo cata y peri condensado, su fórmula semidesarrollada es $C_{23}H_{13}$, asimismo, la molécula BAP4 ($C_{24}H_{14}$) fue esbozada en una estructura de 6 anillos aromáticos muy concentrados entre sí. Por su parte, la estructura BAP5 ($C_{28}H_{16}$) consta de anillos aromáticos de 5 y 6 miembros sin ramificaciones. En cuanto a la molécula BAP6 ($C_{26}H_{16}$) se observó ordenamiento cata-condensado sobre un núcleo aromático de 6 miembros con ramificaciones de cadenas olefinicas.

Por último, se tiene la estructura BAP7 ($C_{36}H_{32}$)

consta de manillos de 5 y 6 miembros con ramificaciones de 2 átomos de carbono.

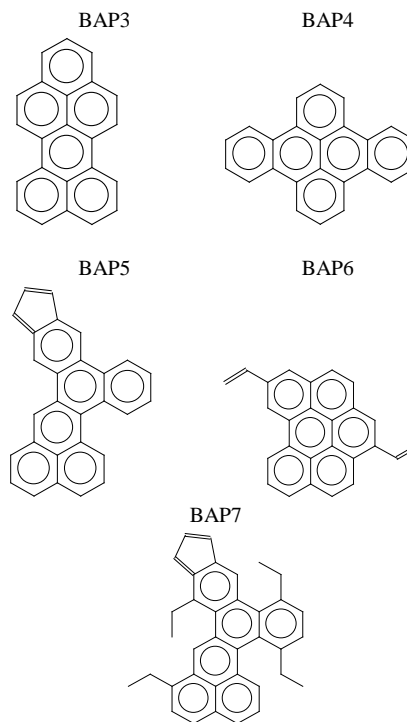


Fig. 5. Moléculas modelo representativa de la parte de los aromáticos para B.A.P

En la fig. 6 y 7 se presentan la estructura planteada que representa a las resinas y asfaltenos, respectivamente para la B.A.P:

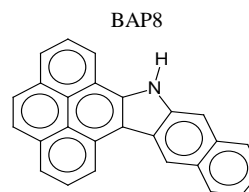


Fig. 6. Molécula modelo representativa de la parte de las resinas para B.A.P

En cuanto a la resina BAP8 ($C_{26}H_{15}N$), (fig. 6), se estableció que posee un sistema piridínico rodeado a un lado por un núcleo de trece-aromático cata-condensado y por el otro lado por un sistema diaromático.

En el caso de los asfaltenos para la B.A.P se estableció que todas las moléculas poseen núcleos de 6 o más anillos aromáticos cata-condensados, además se asumió que los asfaltenos poseen el 98 % de los heteroátomos totales de la carga, sus fórmulas moleculares son: $C_{30}H_{14}N_2S$, $C_{26}H_{12}N_2S_2$, $C_{26}H_{12}S_2$ y $C_{28}H_{12}S$.

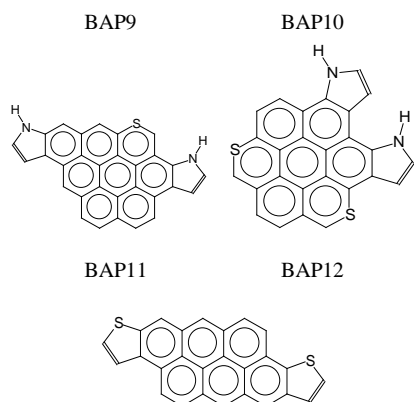
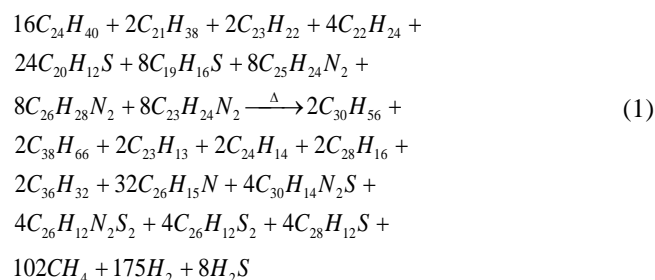


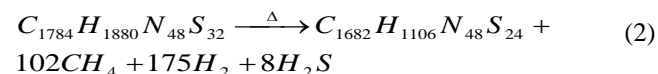
Fig. 7. Moléculas modelo de la fracción de los asfaltenos para B.A.P

Balace de la Ecuación General de Formación de B.A.P

La ecuación 1 presenta el balance general para la formación de la B.A.P utilizando como reactivo G.O.V en presencia de calor y presión de nitrógeno (N_2).



La ecuación 2 simplificada para una sola molécula para G.O.V y B.A.P, la cual se obtuvo por medio de la sumatoria de las moléculas representativas de G.O.V y B.A.P respectivamente.



De la ecuación 2 se deduce que la molécula de B.A.P tiene una relación carbono hidrogeno mucho mayor al G.O.V, y se representa el desprendimiento de gases atribuido a la conversión térmica, lo que fue observado experimentalmente.

Planteamiento para el Modelo Termodinámico

En el planteamiento del modelo termodinámico se asumió que durante el proceso de conversión térmica toda la carga o reactivo en condiciones ideales pasa a formar B.A.P y una fracción de gases, con un rendimiento de aproximadamente 100 %.

A partir de esto se propuso la siguiente ecuación química general del proceso (ecuación 3):



Tabla 8. Reacciones del modelo termodinámico para la conversión de G.O.V en B.A.P

Reacciones del modelo termodinámico para la conversión de G.O.V en B.A.P.	
$\Delta H_R = \Delta H_f(BAP_{(s)}) - \Delta H_f(GOV_{(l)}); \Delta H_f(GOV_{(l)}) = \Delta H_f(GOV_{(g)}) - \Delta H_{vap}(GOV)$	
$\Delta H_f(BAP_{(s)}) = \Delta H_f(BAP_{(g)}) - \Delta H_{vap}(BAP) - \Delta H_{fus}(BAP)$	
$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}; \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T}; \Delta H_{vap}(GOV) \cong 21\bar{T}(GOV); \Delta H_{vap}(BAP) \cong 21\bar{T}(BAP)$	
$\Delta H_{vap}(BAP) \cong Cp(BAP) * (T_{(ablandamiento)} - T_o); \Delta S_R = S_f(BAP_{(s)}) - S_f(GOV_{(l)})$	
$S_f(BAP_{(s)}) = S_f(BAP_{(g)}) - \Delta S_{vap}(BAP) - \Delta S_{fus}(BAP); S_f(GOV_{(l)}) = S_f(GOV_{(g)}) - \Delta S_{vap}(GOV_{(l)})$	
$\Delta S_{vap}(GOV) = \frac{\Delta H_{vap}(GOV)}{\bar{T}_{ebullición}}; \bar{T}_{ebullición} = \sum_i \frac{\alpha_i}{\alpha T} * Teb_i^{GOV}; \bar{T}_{ebullición} = \sum_i \frac{\beta_i}{\beta T} * Teb_i^{BAP}$	
$\Delta S_{vap}(BAP) = \frac{\Delta H_{vap}(BAP)}{\bar{T}_{ebullición}}; \Delta S_{fus}(BAP) = \frac{\Delta H_{fus}(BAP)}{T(ablandamiento)}; \Delta S_{fus}(BAP) = \frac{\Delta H_{fus}(BAP)}{T(ablandamiento)}$	
$\Delta H_{fus} \cong Cp(T_{(ablandamiento)} - T_o); \Delta G_R = \Delta H_R - T_{(proceso)} * \Delta S_R; Keq = e^{\frac{-\Delta G_R}{RT}}$	

Los gases producto del rompimiento de las moléculas de la carga, atribuidos a la pérdida de masa por acción térmica fueron: metano (CH₄), hidrogeno molecular (H₂) y sulfuro de hidrogeno (H₂S). La constante de equilibrio de reacción K_{eq} de la conversión de G.O.V en B.A.P se obtiene del modelo termodinámico que representa esta conversión, por cambios de entalpía y entropía de reacción asociados al sistema en estudio. Partiendo de las ecuaciones mostrada en la tabla 8 (Ver apéndice) y aplicando el modelo se obtuvieron estos valores.

Cálculo de Cp (a, b, c y d), Entalpía de Formación y Entropía de Formación para cada Molécula de G.O.V y B.A.P a Estado de Gas Ideal por el Programa QBTherm™ V3.0 corregido por el coeficiente estequiométrico

En las tablas 9 y 10 se muestran los resultados de los cálculos realizados de los coeficientes del polinomio para el calor específico a presión constante $C_p = a + (b10^{-3})T + (c10^{-6})T^2 + \frac{d10^5}{T^2}$, Entalpía de Formación y Entropía de Formación para cada de una de las moléculas propuestas para G.O.V y B.A.P a estado de gas

ideal por el programa QBTherm™ V3.0 corregidos por el coeficiente estequiométrico con la finalidad de usar estos datos y establecer los parámetros fisicoquímicos de una molécula general de G.O.V y B.A.P. La tabla 11 muestra los valores obtenidos del método de adición de grupos (Lyman y col., 1981).

Cálculo de Cp (a, b, c y d), Entalpía de Formación y Entropía de Formación para la Molécula General de G.O.V y B.A.P a Estado de Gas Ideal

A partir de los resultados de las propiedades fisicoquímicas mostrados en las tablas 9, 10 y 11 se pudo obtener un resultado general de la capacidad calorífica a presión constante Cp (a, b, c y d), entalpía de formación y entropía de formación a estado de gas ideal para G.O.V y B.A.P con la finalidad de simplificar el modelo. Los mismos se muestran en la tabla 12 donde se observó que la diferencia neta del calor de formación entre el reactivo y el producto es positiva por lo que la formación de B.A.P a partir de G.O.V se atribuye al hecho que se forman grandes cantidades de moles de hidrocarburos cortos, tales como CH₄ cuya energía libre de formación es negativa favoreciendo el proceso de formación de B.A.P.

Tabla 9. Entalpía de Formación, Entropía de Formación y Cp (a, b, c y d) para cada Molécula de G.O.V a 430 °C y 1 Atm, corregido por el coeficiente estequiométrico (C.E)

Molécula	CE	ΔH_f (Kcal)	Sf, (Cal)	a	b	c	d
GOV1	16	-1.419,20	1.336,07	1.539,18	4,38498	-0,00131	-100.129.120
GOV2	2	-175,48	328,16	111,29	0,58440	-0,00018	-9.064.872
GOV3	2	34,62	356,59	120,34	0,40233	-0,00010	-6.728.196
GOV4	2	86,46	345,82	132,70	0,38202	-0,00011	-6.999.736
GOV5	2	34,10	307,60	135,70	0,38668	-0,00011	-6.543.382
GOV6	24	2169,60	3.843,32	1.189,34	3,83987	-0,00132	-61.567.224
GOV7	8	424,80	1.292,59	397,17	1,37052	-0,00046	-35.759.264
GOV8	8	491,52	1.173,33	643,82	1,73819	-0,00050	-40.010.384
GOV9	8	270,88	1.109,67	720,31	1,87290	-0,00052	-28.669.976
GOV10	8	345,52	1.213,14	514,66	1,85579	-0,00052	-48.243.800

Tabla 10. Entalpía de Formación, Entropía de Formación y Cp (a, b, c y d) para cada Molécula de B.A.P a 430 °C y 1 Atm, corregido por el coeficiente estequiométrico (CE)

Molécula	CE	ΔH_f (Kcal)	Sf, (Cal)	a	b	c	d
BAP1	2	-298,88	446,89	173,75	0,83	-0,00025	-12.060.950
BAP2	2	-341,44	396,36	185,56	1,11	-0,00035	-18.175.774
BAP3	2	200,14	242,59	123,91	0,31	-0,00010	-6.597.052
BAP4	2	203,40	297,01	128,93	0,33	-0,00010	-6.925.824
BAP5	2	238,00	338,31	150,71	0,38	-0,00012	-8.048.260
BAP6	2	292,04	433,87	117,45	0,28	-0,00007	-6.197.692
BAP7	2	138,48	486,99	195,31	0,60	-0,00015	-9.536.516
BAP8	32	3.873,28	3.180,16	2.390,68	5,78	-0,00178	125.712.320
BAP9	4	667,36	520,39	350,83	0,88	-0,00030	-16.793.504
BAP10	4	628,72	566,80	291,24	0,86	-0,00030	-13.206.984
BAP11	4	543,52	733,81	252,76	0,84	-0,00031	-11.720.396
BAP12	4	565,36	595,62	292,20	0,79	-0,00027	-13.988.152

Tabla 11. Entalpía de Formación, Entropía de Formación y C_p (a, b, c y d) para cada Molécula de gases a 430 °C y 1 Atm

Molécula	ΔH_f (Kcal)	Sf, (Cal)	a	b	c	d
CH ₄	-17,90	44,49	2,86	0,02	-0,000005	30.193
H ₂	0	31,21	4,04	0,01	0	0
H ₂ S	-4,93	49,16	8,18	0	0	0

Tabla 12. Entalpía de Formación, Entropía de Formación y C_p para las Molécula Generales de G.O.V y B.A.P a 430 °C y 1 Atm.

Molécula	ΔH_f (Kcal)	Sf, (Cal)	a	b	c	d
G.O.V	28,29	141,33	68,81	1,05	0	-42.964.449
B.A.P	108,23	132,88	75,05	0,21	0	-4.015.539
CH ₄	-17,90	44,49	2,86	0,02	-0,000005	30.193
H ₂	0	31,21	4,04	0,01	0	0
H ₂ S	-4,93	49,16	8,18	0	0	0

Cálculo de Entalpía, Entropía y Energía Libre de Reacción en Función de la Presión y Temperatura para la Ecuación Química General Simplificada de Formación de B.A.P

En la tabla 13 se presentan los resultados de las propiedades fisicoquímicas de estado (ΔH , ΔS y ΔG) en función de la presión y temperatura para la ecuación química general simplificada que representa la formación de B.A.P. Estos resultados fueron obtenidos a través del programa QBTherm™ V3.

Tabla 13. Entalpía de Formación, Entropía de Formación y Energía Libre de Reacción en Función de la Presión y Temperatura

T (°C)	Presión (psig)	ΔH (Kcal)	ΔS (Cal)	ΔG (Kcal)
420	250	-691,1	11.034,0	-7.219,7
430	250	-657,3	11.082,5	-7.314,1
440	250	-623,1	11.130,8	-7.409,1

La variación del ΔG de reacción a la temperatura de trabajo nos muestra que a mayor temperatura existirá un sistema termodinámicamente más estable. En líneas generales el proceso de producción de B.A.P es exotérmico, irreversible y espontáneo favoreciendo la formación de productos. Por la tabla 12 se sabe que la diferencia de entropía de formación entre el reactivo y los productos es mínima y el análisis de la tabla 13 muestra que el cálculo entre el cambio de entropía de la reacción es positiva, atribuido a la producción de gases generados durante el craqueo térmico. Se pudiera pensar que este tipo de procesos trabaja de forma más eficiente a bajas presiones con la idea de desplazar, vía Le Chatelier, los equilibrios hacia los productos. Sin embargo, un exceso en la producción de gases podrá desplazar la generación de productos hacia B.A.P y también a coque, que desde el punto de vista termodinámico va a estar favorecido sobre cualquier otro proceso (Schabron y col., 2002; Shenghua, 2001 y Machin, 2008). Por lo que para su control el sistema debería estar presurizado favoreciéndose la producción de B.A.P. Al analizar los resultados experimentales en función del modelo termodinámico planteado para la conversión de G.O.V en B.A.P se establece que en línea general el proceso teórico representa efectivamente las condiciones experimentales de conversión, donde la formación de las moléculas propuestas tanto de la carga como del produc-

to se encuentran por debajo del error experimental.

El modelo termodinámico propuesto muestra que el G.O.V se transforma directamente a B.A.P sin formar base de B.A.P observado en el proceso experimental (Rondón, 2008), debido a que ésta es una etapa transitoria en el cual ocurre solo un proceso de destilación, donde se produce una fracción de livianos. Al eliminar el paso de la formación de la base facilita los cálculos termodinámicos, sin embargo por tratarse solo de una separación física, no aporta cambios significativos al balance general de la conversión, ya que no se modifica la estructura química de las moléculas por la conversión térmica. La mayor limitación del modelo termodinámico propuesto se encuentra en que el mismo, no toma como variable la estabilidad química de los radicales libres que se forman en el sistema. Del mismo modo, por ser solo de carácter termodinámico no se toma en consideración el tiempo de reacción, el cual como se evidenció experimentalmente (Rondón, 2008), es un factor imprescindible a la hora de la formación del producto esperado y debido a que este modelo solo permite calcular las variables fisicoquímicas de estado (ΔH , ΔS y ΔG), la conversión máxima del sistema a diferentes condiciones de temperatura y presión será alcanzada mediante el uso de la ecuación química general para calcular la constante de equilibrio del sistema. Así mismo, cuando se realizó el cálculo de la variación de la

energía libre de Gibbs para una determinada condición, este valor calculado fue elevado lo que traduce que la constante de equilibrio sea mayor involucrando que la conversión del producto incrementa a medida que aumenta la temperatura, pero esta limitada por la formación de coque. Por otro lado podemos decir que las reacciones de craqueo térmico se ven favorecidas termodinámicamente a temperatura por encima de 300 °C. Sin embargo, las mismas están limitadas por el tiempo de reacción. Las condiciones de operación óptimas para obtener el mayor rendimiento de B.A.P con las mejores propiedades fisicoquímicas (punto de ablandamiento y residuo de microcarbon) son temperatura de reacción 440 °C, y presión de reacción 250 psig.

3 Conclusiones

Las moléculas de G.O.V son estructuras altamente aromáticas alrededor del 80%, con una relación carbono hidrogeno baja, compuesta por núcleos polisaturados y poliaromáticos que no sobrepasan de los cuatro anillos estructurales. En línea general la molécula de B.A.P tiene una relación carbono hidrogeno (C/H) mayor al G.O.V, compuesta por núcleos polisaturados y poliaromáticos entre tres y ocho anillos estructurales de seis átomos de carbono. La variación de la energía libre de Gibbs para la reacción implica que a mayor temperatura mayor será la estabilidad termodinámica del sistema. El proceso de producción de B.A.P es irreversible y espontáneo. A cualquier temperatura la reacción de craqueo térmico es exotérmica, lo cual, favorece la formación de productos. El cálculo de la ΔG para el sistema esta entre un rango de -7.200 y -7.400 Kcal lo que se traduce en que la Keq sea elevado, por lo que la conversión del producto incrementa a medida que aumenta la temperatura.

4 Apéndice

ΔH_R = Variación de la entalpía de reacción.

$\Delta H_f(BAP_{(s)})$ = Variación de la entalpía de formación de brea de alquitrán de petróleo en estado sólido.

$\Delta H_f(GOV_{(l)})$ = Variación de la entalpía de formación de gasóleo de vacío en estado líquido.

$\Delta H_f(GOV_{(g)})$ = Variación de la entalpía de formación de gasóleo de vacío en estado gaseoso.

$\Delta H_f(GOV)$ = Variación de la entalpía de vaporización de gasóleo de vacío.

$\Delta H_f(BAP_{(s)})$ = Variación de la entalpía de formación de brea de alquitrán de petróleo en estado sólido.

$\Delta H_{vap}(BAP)$ = Variación de la entalpía de vaporización de brea de alquitrán de petróleo.

$\Delta H_{fus}(BAP)$ = Variación de la entalpía de fusión de

brea de alquitrán de petróleo.

dS = Diferencial de entropía.

dQ = Diferencial de calor.

T = Temperatura del sistema.

ΔS_{VAP} = Variación de la entropía de vaporización.

ΔS_{fus} = Variación de la entropía de fusión.

$\Delta H_{vap}(GOV)$ = Variación de la entalpía de vaporización de gasóleo de vacío.

$Cp(BAP)$ = Calor específico a presión constante de la brea de alquitrán de petróleo.

$S_f(BAP_{(s)})$ = Entropía de formación de la brea de alquitrán de petróleo en estado sólido.

$S_f(GOV_{(l)})$ = Entropía de formación del gasóleo de vacío en estado líquido.

$S_f(BAP_{(g)})$ = Entropía de formación de la brea de alquitrán de petróleo en estado gaseoso.

$\Delta S_{vap}(BAP)$ = Variación de la entropía de vaporización de la brea de alquitrán de petróleo.

$\Delta S_{fus}(BAP)$ = Variación de la entropía de fusión de la brea de alquitrán de petróleo.

$S_f(GOV_{(g)})$ = Entropía de formación del gasóleo de vacío en estado gaseoso.

$\Delta S_{vap}(GOV_{(l)})$ = Variación de la entropía de vaporización del gasóleo de vacío en estado líquido.

ΔH_R = Variación de la entalpía de reacción.

ΔS_R = Variación de la entropía de reacción.

Keq = Constante de equilibrio de la reacción.

Referencias

- ASTM D 5291 – 02: 2002 Norma. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.
- Carvajal J, 2007, Construcción de una metodología para el desarrollo de un modelo cinético molecular del proceso de Aquaconversion® bajo una aproximación térmica. Tesis, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela).
- Fatima A, Hameed, Z and Ghaloum N, 2004, Structural Studies of Vacuum Gas Oil Distillate Fractions of Kuwaiti Crude Oil by Nuclear Magnetic Resonance. Energy & Fuels, 18, pp. 1798-1805.
- Instituto Francés del Petróleo, PDVSA- Venezuela, 2007, MSc in Refining, Engineering and Gas. Module 2: Characterization of Petroleum Products. ENSPM Formation Industrie – IFP Training.
- Kershaw J, Blalck T, Krista J, 1993, Structural Characteri-

- zation of Coal-Tar and Petroleum Pinches. *Energy & Fuels*, pp. 7, 420-425.
- Linares A, 2003, Estudio de la naturaleza química de la carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor. Tesis, Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela).
- Lymann, Reehl, Rosenblatt, 1981, "Handbook of Chemical Property Estimation Methods" Edit. McGraw-Hill Book Company.
- Machin I, 2008, Comunicación personal, Noviembre.
- Machin I, 2009, QBTherm (TM) V3.0. (Copyright 1992-2009).
- Marsh H and Rodriguez F, 2000, Sciences of Carbon Materials. Publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante-España.
- Pérez M, Granda M, Santamaría R, Morgan T, Menendez R, 2004, A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch, *Fuel*, Vol. 83, Issue 9, pp. 1257-1265.
- Perry R H, & Green D, 1984, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 6th Edition, McGraw-Hill.
- Peters K, And Moldowan M, 1993, "The Biomarker Guide", Prentice Hall Inc.
- Rios D, 2006, Formación de mesofase a partir de aceites decantados provenientes de la unidad de craqueo catalítico fluidizado de cardón. Tesis, Departamento de Procesos y Sistemas. Coordinación de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar, Caracas (Venezuela).
- Rondón J, 2008, Estudio de la reactividad térmica de gasóleo de vacío proveniente del proceso de craqueo térmico. Tesis, Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida (Venezuela).
- Sánchez R, 2004, Estudio Cinético del Proceso Vapocraqueo Catalítico Aplicado a un Residuo Atmosférico de un Crudo Pesado Venezolano. Tesis, Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Metropolitana, Caracas (Venezuela).
- Schabron J F, Pauli A T and Rovani J F, 2002, Residua Coke Formation Predictability Maps. *Fuel*, Vol. 81, Issue 17, pp. 2227-2240.
- Shenghua L, 2001, Coke formation in Thermal and Catalytic Cracking of Shengli and Gudao Vacuum Residue in View of Colloidal Stability. *Industrial & Engineering Chemical Research*. Vol. 46, N° 3, pp. 259-262.
- Skoog D, Holler J, Nieman T, 2001, Principios de Análisis Instrumental. 5ta edición, Mc Graw Hill, Impreso en España.
- Suárez-Ruiz I, Crelling J C, 2008, Coal-Derived Carbon Materials, *Applied Coal Petrology*, pp. 193-225.

Recibido: 20 de abril de 2010

Revisado: 18 de julio de 2011

