

Uso de la química computacional como complemento del análisis termogravimétrico (TGA-QMS) para la asignación de grupos funcionales: Evaluación de la señal de SO₂ durante la pirólisis de un asfalteno

Use of computational chemistry as complement of thermogravimetric analysis (TGA-QMS) for assignation of functional groups: Evaluation of the SO₂ signal during pyrolysis of an asphaltene

IVÁN MACHÍN*, JUAN CARLOS DE JESÚS, LUÍS F. D'ELÍA CAMACHO

Petróleos de Venezuela (PDVSA)-Intevp, Gerencia General de Refinación e Industrialización, Gerencia Departamental de Investigación Estratégica, Apartado 76343, Caracas 1070-A, República Bolivariana de Venezuela
*Tel. 58 212 3307181. E mail: machini@pdvsa.com

RESUMEN

Se ha desarrollado una propuesta metodológica simple que implica el uso de herramientas de la Química Computacional para identificar los posibles grupos funcionales responsables de la emisión de gases generados durante experiencias de análisis termogravimétrico con acoplamiento a un cuadrupolo de masas (TGA-QMS) de muestras de un asfalteno proveniente de un crudo pesado venezolano. Esta metodología fue aplicada a la identificación de los grupos funcionales responsables de la generación del SO₂. La metodología teórica se resume en los siguientes pasos: a) Proposición de grupos funcionales presentes en los asfaltenos analizados, b) Cálculos vía Química Computacional de la energía de los enlaces asociados al grupo funcional propuesto y c) Cálculos de la temperatura necesaria para igualar la energía calórica del sistema molecular con la energía de disociación de los enlaces del grupo funcional. La aproximación empleada sugiere la presencia de grupos sulfonas en la estructura del asfalteno estudiado en el presente trabajo.

Palabras Claves: Asfaltenos, TGA, QMS

ABSTRACT

A simple methodological approach using chemical computation tools to recognize functional groups responsible for the gases evolved from thermogravimetric analysis coupled to a mass quadrupole (TGA-QMS) of asphaltenes extracted from a venezuelan heavy oil residue is proposed. The methodology was applied to functional groups responsible to generation of SO₂. The theoretical methodology is summarized in the following steps: a) Proposal of possible functional groups feasible in asphaltenes analyzed, b) Energy calculations, using Computational Chemistry methodologies, of the energy bonds associated with the proposed functional group. c) Calculation of the temperature required to match the heat energy of the molecular system with the bond energy dissociation of functional group. The approach developed suggests the presence of sulfonic groups in the structure of the asphaltene subject of the present study.

Keywords: Asphaltenes, TGA, QMS

INTRODUCCIÓN

La interpretación de resultados de análisis termogravimétricos (TGA) permite predecir cual sería el comportamiento de residuales y otras fracciones de hidrocarburos pesados en algunos procesos de refinación de hidrocarburos [1]. En general, los estudios de TGA pueden potenciarse enormemente si se incluye en el arreglo experimental la posibilidad de analizar en línea los gases emitidos bajo ciertas condiciones, lo cual se consigue usualmente mediante cromatografía de gases (GC), infrarrojo (FTIR) y espectrometría cuadrupolar de masas (QMS). Recientemente, se ha reportado el uso de un cuadrupolo de masas (QMS) para el seguimiento en línea de los gases producidos durante la gasificación catalítica de coque de petróleo [2]. A pesar de algunas limitaciones inherentes a la dificultad de alcanzar una calibración precisa a través del empleo de QMS para el análisis de gases, esta técnica proporciona convenientes tiempos de respuesta en el orden de unos pocos milisegundos, lo cual permite realizar evaluaciones cinéticas. En el acoplamiento TGA-QMS se genera un termograma constituido por las señales correspondientes a los gases emitidos en función de la temperatura, y los máximos de emisión permiten ubicar con relativa precisión la temperatura a la cual se manifiesta cada molécula saliente del sistema analítico. Cuando se emplea una atmósfera inerte y suficientes precauciones para minimizar la ocurrencia de fenómenos difusionales, asegurando una apropiada calibración de la temperatura, el TGA-QMS se puede entender como un reactor pirolítico muy preciso en el control de las variables cinéticas de donde pueden obtenerse importantes resultados. En modo pirolítico y en atmósfera de nitrógeno, durante la descomposición térmica de hidrocarburos pesados se detectan moléculas simples como CO, CO₂, CH₄, NO y SO₂ [3]. Actualmente, hay tablas experimentales que correlacionan las temperaturas de emisión de CO_x con grupos funcionales como carboxilatos presentes en los materiales sometidos a la evaluación termogravimétrica [4]. Por otro lado, existen interesantes trabajos donde se proponen estructuras moleculares tentativas para coques de petróleo usando análisis rutinarios de caracterización y TGA [5-6]. Se ha propuesto una estructura molecular para coque de petróleo y luego se establece un mecanismo de reacción pirolítico donde los parámetros cinéticos, para cada paso elemental, se calculan vía Química Computacional. Este sencillo modelo cinético permitió predecir la posible distribución de los gases como función de la temperatura, conduciendo a una muy buena correlación con resultados experimentales de TGA-QMS [5-6]. En el presente trabajo, se interpreta la información recabada durante la pirólisis controlada de muestras de asfaltenos extraídas de crudos pesados venezolanos para tratar de determinar los grupos funcionales originarios presentes en las estructuras de estas fracciones pesadas. De esta forma se propone una metodología para asignar grupos funcionales a las señales de SO₂ provenientes de la pirólisis de un asfalteno extraído de un crudo pesado.

FUNDAMENTOS

Termogravimetría acoplada a espectrometría de masas cuadrupolar (TGA-QMS). Para la obtención de datos pirolíticos se seleccionó una muestra de asfalteno extraído de un crudo pesado venezolano. Se empleó una termobalanza marca Netzsch, modelo STA409 PC Luxx, acoplada a un cuadrupolo de masas portátil marca Pfeiffer, modelo OMNISTAR GS301. Una cantidad de alrededor de 10 mg de la muestra de asfalteno, previamente

triturada y homogeneizada en un mortero de ágata, se coloca en el portamuestras de la termobalanza, procurando extender el polvo para minimizar efectos difusionales. El sistema se estabiliza en una corriente de 100 ml/min de argón durante 30 minutos, antes de aplicar el calentamiento lineal e iniciar la recolección de datos. Con una rampa de 10°C/min, se lleva la muestra desde temperatura ambiente hasta alcanzar 1000°C, mientras se registra en línea la salida de CH₄ y SO₂ a través de las señales localizadas en 16 y 64 UMA, respectivamente.

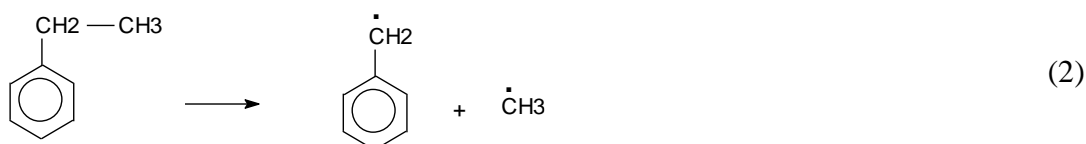
Metodología teórica. A continuación se resume la metodología para asignar grupos funcionales al termograma obtenido para la muestra de asfalto seleccionada. La metodología se resume en los siguientes pasos. a) Proposición de posibles grupos funcionales presentes en los asfaltenos analizados. b) Calcular vía Química Computacional la energía de los enlaces asociados al grupo funcional propuesto. c) Calcular la temperatura necesaria para igualar la energía calórica del sistema molecular con la energía de disociación de los enlaces del grupo funcional.

a) Proposición de posibles grupos funcionales presentes en los asfaltenos analizados.

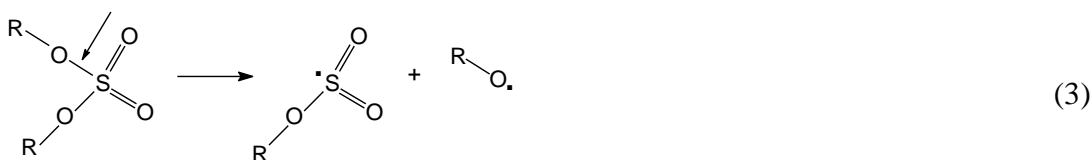
Para el caso de la señal de CH₄, se asume que existen dos fuentes para la generación de este producto gaseoso. Una de las fuentes es a través de rupturas de enlaces entre un carbono fenílico y un carbono alifático:



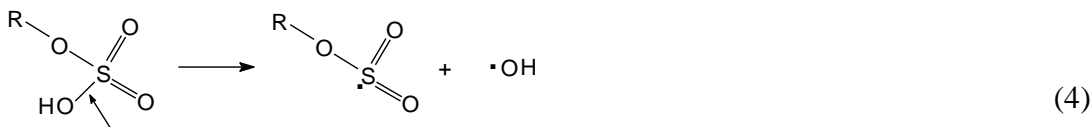
La otra posible fuente de CH₄ puede ser a través de rupturas de enlaces entre carbonos alifáticos:



Para el caso de las bandas del SO₂ se tienen varios posibles orígenes. Los compuestos que pueden dar SO₂ (cuando se descomponen vía pirolítica) son: a) Sulfatos, b) Acidos Sulfónicos, c) Sulfonas. Estos compuestos pueden estar presentes en el petróleo [9]. Para el caso de un compuesto de partida tipo sulfato, se propone la siguiente reacción (la flecha sobre el enlace marca enlace a romper) como responsable de la aparición del SO₂:



donde R es un fragmento orgánico simple (grupo metilo) o complejo (sistema policondensado aromático). Para el caso de un compuesto de partida tipo ácido sulfónico, se propone la siguiente reacción (la flecha sobre el enlace marca enlace a romper) como responsable de la aparición del SO₂:



Para el caso de un compuesto de partida tipo sulfona, se propone la siguiente reacción (la flecha sobre el enlace marca enlace a romper) como responsable de la aparición del SO₂:



b) Calcular vía Química Computacional la energía de los enlaces asociados al grupo funcional propuesto.

Para el estudio de Química Computacional, se usó el programa DMOL3 [10] permite establecer que la energía de disociación o ruptura del enlace de la reacción (1) es igual a 129 Kcal/Mol, para el enlace roto de la reacción (2) es igual a 98 Kcal/Mol, para el enlace roto de la reacción (3) es igual a 98 Kcal/Mol, para el enlace roto de la reacción (4) es igual a 98 Kcal/Mol y para el enlace roto de la reacción (5) es igual a 94 Kcal/Mol.

Se usaron los siguientes protocolos de Química Computacional:

Construcción de la molécula y radicales

Mediante la interfase Materials Studio V4.0 (MS-V4.0) se construyen las moléculas de partida y sus fragmentos radicalares.

Optimización vía Mecánica Molecular de las moléculas

Usando el programa de Mecánica Molecular que viene con la interfase MS-V4.0 (Programa Discover) [11] se optimizan las moléculas de partida. Los radicales libres no se pueden optimizar con el programa de Mecánica Molecular. Los parámetros para Discover son:

Forcefield: cff91; Maximum derivative= 0.000001; Last method used = Quasi Newton (BFGS).

Optimización vía Mecánica Cuántica de las moléculas y radicales libres

Usando el programa DMOL3 (Density Functional Theory Electronic Structure Program) [10] se optimiza la geometría para las moléculas y sus fragmentos con los siguientes parámetros de operación:

Task parameters

Calculate optimize

```

Opt_energy_convergence:      2.0000e-005
Opt_gradient_convergence:    4.0000e-003 A
Opt_displacement_convergence: 5.0000e-003 A
Opt_iterations:              50
Opt_max_displacement:       0.3000 A
# Electronic parameters
Spin_polarization: restricted / unrestricted (Moléculas/Radicales)
Charge:                      0
Basis:                       dnd
Pseudopotential: none
Functional:                   pwc
Harris:                       off
Aux_density:                 octupole
Integration_grid: medium
Occupation:                   fermi
Cutoff_Global: 3.3000 angstrom
Scf_density_convergence:     1.0000e-005
Scf_charge_mixing:           0.2000
Scf_iterations:              50
Scf_diis 6 pulay
Density functional: Perdew Wang local correlation
# Calculated properties
Frequency_analysis: on
    
```

Cálculo de la energía de enlace

Una vez optimizada la estructura de la molécula y sus respectivos fragmentos radicalares se tabulan los valores de la energía total del reactante y sus productos. La diferencia de la energía total de los productos menos los reactantes, es igual a la energía de disociación del enlace, ya que el único proceso asociado a la reacción propuesta es el rompimiento de un solo enlace.

Cálculo de las propiedades termodinámicas de las moléculas

Al estar activa la opción de “Frequency_analysis: on” el programa DMOL3 calcula las propiedades termodinámicas de la molécula. Es necesario hacer notar que este programa no genera de manera directa el valor del calor de formación de la molécula en estudio, se debe hacer una serie de cálculos a posteriori para poder obtener dicha propiedad. Un ejemplo sencillo permite dar un algoritmo para convertir la entalpía de la molécula de H₂O calculada por DMOL3 ($\Delta\text{HDMOL3}(\text{H}_2\text{O})$) en la respectiva entalpía de formación de la molécula de H₂O ($\Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})$) [7]. En la Tabla 1 se resume el procedimiento para la obtención del $\Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})$ a partir de los cálculos de DMOL3. Los valores de $\Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})$, $\Delta\text{HDMOL3}(\text{H}_2\text{O})$ y ΔH de la Tabla 1 son a condiciones estándar (298 K y 1 atmósfera). Obsérvese que el valor reportado para $\Delta\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})$ es -57.798 Kcal/Mol [8].

Tabla1. Procedimiento para la obtención del parámetro $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})$ a partir de los resultados del programa DMOL3

Reacción	$\Delta H = \Delta \text{HDMOL3} - \text{ZPVE} + \text{EB}$ Kcal/Mol	EB ua	ZPVE Kcal/Mol	ΔHDMOL3 Kcal/Mol
1 H (element) + H (element) \rightarrow H ₂ (gas)	-109.7171065	-0.17815	6.0172	8.091
2 O (element) + O (element) \rightarrow O ₂ (gas)	-172.6361342	-0.27842	2.3088	4.384
3 H (element) + H (element) + O (element) \rightarrow H ₂ O (gas)	-253.9909354	-0.40854	12.912	15.284
4 H ₂ (gas) + 1/2O ₂ (gas) \rightarrow H ₂ O (gas) $\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta H_1 - 1/2\Delta H_2 + \Delta H_3$	-57.9557618			

*EB=Binding Energy, ZPVE=Zero Point Vibrational Energy, ΔHDMOL3 =Entalpía calculada por DMOL3

El calentamiento de un compuesto implica la absorción de energía calórica de las moléculas que constituyen el material. A medida que la temperatura crece, las moléculas adquieren más energía calórica hasta una temperatura crítica (T_c) donde la energía calórica se hace igual a la energía de alguno de los enlaces que constituyen la molécula, y sobreviene la ruptura de dicho enlace. Esta T_c representa la temperatura donde se generan los fragmentos precursores cuya reorganización interna va a generar los gases observados en el TGA. Teóricamente el parámetro T_c debería coincidir con las temperaturas de emisión de los gases observados en el TGA. Esto se puede expresar como:

$$\Delta H_R = \int_{T_0}^{T_c} C_p(T) \cdot dT \quad (6)$$

donde ΔH_R es el calor de disociación del enlace en estudio, T_0 es una temperatura inicial, $C_p(T)$ es la capacidad calórica de la molécula en estudio (molécula modelo). La forma del $C_p(T)$ es:

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (7)$$

donde los coeficientes a, b, y c son característicos de cada molécula. Sustituyendo la ec.(7) en la ec.(6), se obtiene:

$$\Delta H_R = \int_{T_0}^{T_c} [a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3] \cdot dT \quad (8)$$

La integración de esta ecuación da las siguientes relaciones:

$$\Delta H_R = [F(Tc) - F(T0)] \quad (9)$$

$$F(Tc) = a \cdot Tc + \left(\frac{b}{2}\right) \cdot Tc^2 + \left(\frac{c}{3}\right) \cdot Tc^3 + \left(\frac{d}{4}\right) \cdot Tc^4 \quad (10)$$

$$F(T0) = a \cdot T0 + \left(\frac{b}{2}\right) \cdot T0^2 + \left(\frac{c}{3}\right) \cdot T0^3 + \left(\frac{d}{4}\right) \cdot T0^4 \quad (11)$$

Por lo tanto, para poder calcular la temperatura donde serán generados los fragmentos, se debe resolver la ecuación (9), la cual es una ecuación polinómica en la variable Tc.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta el termograma base obtenido para la pirólisis de la muestra de asfalteno seleccionada para el presente estudio, donde se observa la emisión de SO₂ y CH₄ en función a la temperatura aplicada. Cabe destacar que la emisión de SO₂ en atmósfera inerte podría sugerir la presencia de enlaces “S-O” en la estructura del asfalteno, ya que se descartó la posibilidad de reacción con oxígeno molecular presente durante los experimentos del TGA. Es posible asignar visualmente en la envolvente de la señal de SO₂ hasta un total de tres componentes localizadas en aproximadamente 505, 617 y 677°C. Para el caso del CH₄, la emisión ocurre mediante dos procesos localizados en alrededor de 526 y 556°C.

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos al aplicar la metodología propuesta a varias moléculas modelo que contienen los grupos funcionales sulfo, así como la indicación del enlace propuesto como el iniciador de la reacción que va a generar el SO₂ (los valores en **negrita** son los obtenidos a partir del TGA, y los valores en *cursiva* son los calculados en este trabajo). Para poder hacer los cálculos del Tc para las distintas moléculas modelo, se necesita un estimado del Cp de un típico asfalteno. Una manera de estimar el valor del Cp, es a través del uso de la ecuación (8) usando como patrón de comparación al tolueno; asumiendo que la banda del metano que se observa a alta temperatura (566°C) se deriva de la ruptura de un enlace carbono fenílico-CH₃, para luego proceder a buscar el mejor valor de Cp que permita reproducir el Tc del metano observado en el TGA. Una vez establecido el polinomio del Cp, se usa dicho polinomio para calcular el Tc los gases y asociarlos a los grupos funcionales propuestos (los cuales son posibles candidatos para explicar el origen del SO₂).

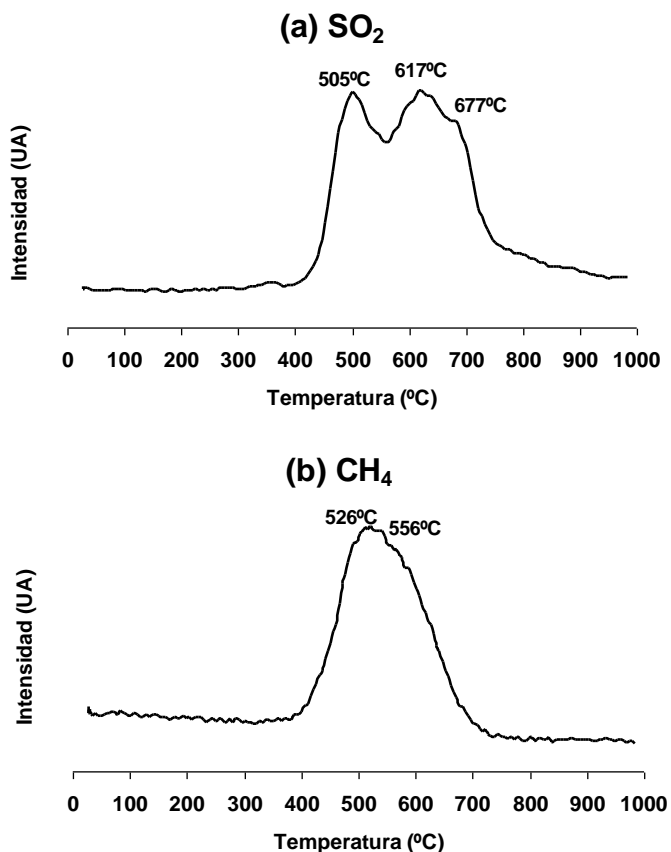


Figura 1. Termograma, en modo pirolítico, de un asfalto extraído de un crudo pesado venezolano. Evolución de gases (a) SO₂ y (b) CH₄

Si se propone que el origen del SO₂ observado en el TGA es la ruptura de un enlace S-OR (energía de disociación igual a 98 Kcal/Mol) de un grupo funcional tipo sulfato, aplicando la metodología se obtiene que su Tc es del orden de 460°C. Si se propone que el origen del SO₂ es la ruptura del enlace C-S de un grupo funcional de una sulfona, aplicando la metodología, se obtiene que su Tc es de 540°C. Siguiendo estos procedimientos para el caso de un ácido sulfónico se obtiene un Tc de 615°C y para el caso del radical de un ácido sulfónico se obtiene 680°C. En principio, se espera que el SO₂ observado en el TGA de los asfaltos estudiados, tenga como origen la descomposición de grupos funcionales tipo ácido sulfónico. Estos valores calculados del Tc se aproximan a los mostrados en la Figura (1a).

Es posible que el grupo S-O identificado con la presente metodología sea alternativamente un intermediario en la reacción de descomposición térmica del asfalto más que un grupo funcional presente en el asfalto original. Por lo tanto, se hace necesario un estudio minucioso para revisar la química de las reacciones de pirolisis de los numerosos sistemas equivalentes que están reportados en la literatura, y que a la luz de nuestra propuesta adquieren un nuevo y potencial uso para el entendimiento del origen de los gases observados en los TGA de los asfaltos, y a la vez, poder proponer estructuras tentativas

de esos compuestos. Esto revalorizaría la técnica del TGA como un medio sencillo y económico para obtener información adicional de la estructura de hidrocarburos pesados.

Tabla2. Resultados obtenidos de aplicar la metodología propuesta a varias moléculas modelo que contienen los grupos funcionales sulfuro

GAS	Origen	Enlace	Energía de Enlace Kcal/Mol	Temperatura crítica (°C) ± 5°C (***)		
CH₄	Experimental			526	566 (IV)	
CH ₄	Aromático	C(Fenílico)-CH ₃	129		-	
CH ₄	Alifático	C(Fenílico)-CH ₂ -CH ₃ (**)	102	437		
SO₂	Experimental			505	617	677
SO ₂	DimetilSulfato	S-OR	98	460		
SO ₂	DimetilSulfona	C-S	94		540	
SO ₂	Acido Sulfónico	S-OH	98		615	
SO ₂	R. Acido Sulfónico (*)	S-OR	98		680	

(*) = Radical del ácido sulfónico

(**) = El enlace se rompe entre el CH₂ y el CH₃

(***) = Los valores en cursiva son los T_c calculados; ΔT_c es el Error del valor T_c

(IV) = Los valores en negrita son las Temperaturas de emisión experimentales

CONCLUSIONES

Se propone una metodología teórica que permite contribuir con el establecimiento de la estructura molecular de compuestos o muestras evaluadas empleando la técnica de TGA-QMS, a través de la correlación de las temperaturas de emisión de los gases producidos y la presencia de grupos funcionales originarios o formados in situ durante en la muestra sometida al estudio térmico. Particularmente, para el caso de la pirólisis en argón de un asfalteno extraído de un crudo pesado venezolano, la evaluación sugiere la presencia de grupos sulfona en la estructura de la molécula, o que estos grupos se forman como intermediarios a partir del asfalteno original. Dadas las importantes implicaciones en la caracterización molecular de los asfaltenos, se requieren estudios empleando otras técnicas de caracterización para corroborar los resultados reportados. Adicionalmente, se debería hacer un análisis similar usando el valor del Cp obtenido por el método de la adición de grupos funcionales para una molécula de asfalteno promedio; esto evitaría tener que usar artificios como el Cp de un patrón (Tolueno en este trabajo).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA Intevp por autorizar la publicación de este trabajo.

REFERENCIAS

1. A. Guo, X. Zhang, Z. Wang. *Fuel Proc. Technol.* 89 (2008) 643.
2. Y. Wu, J. Wang, S. Wu, S. Huang, J. Gao. *Fuel Proc. Technol.* 92 (2011) 523.
3. Presentación al XVIII Encuentro Nacional de Catálisis, Punto Fijo, Falcón, Septiembre 2011.
4. G.S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniaka, A. Swiatkowskic. *Carbon* 40 (2002) 2627.
5. M. Patete. “Desarrollo de un Modelo Cinético para la Gasificación de Coque con vapor usando una Molécula Modelo representativa de un Coque Retardado Venezolano”. Tesis de Pregrado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Caracas, Abril 2005.
6. A. Acosta. “Modelo cinético para la gasificación de coques venezolanos con vapor de agua y catalizadores de níquel”. Tesis de Maestría. Tesis de Maestría. Universidad Simón Bolívar, Decanato de estudios de postgrado, Magíster en Ingeniería Mecánica. Sartenejas, Septiembre 2006.
7. J. Liang. *Fuel Chem. Div. Prepr.* 48 (2003) 281.
8. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71ST Edition 1990-1991, Capítulo 5, p.35.
9. J. Speight. “The chemistry and technology of petroleum”, Chemical industries series, Volumen 3, Marcel Dekker, INC. 1980, page 66, Table 3-7.
10. (a) B. Delley. *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508.
(b) B. Delley. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756.
11. M.P. Allen. D.J. Tildesley. “Computer simulation of liquids”, Claredon Press (1987).