



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

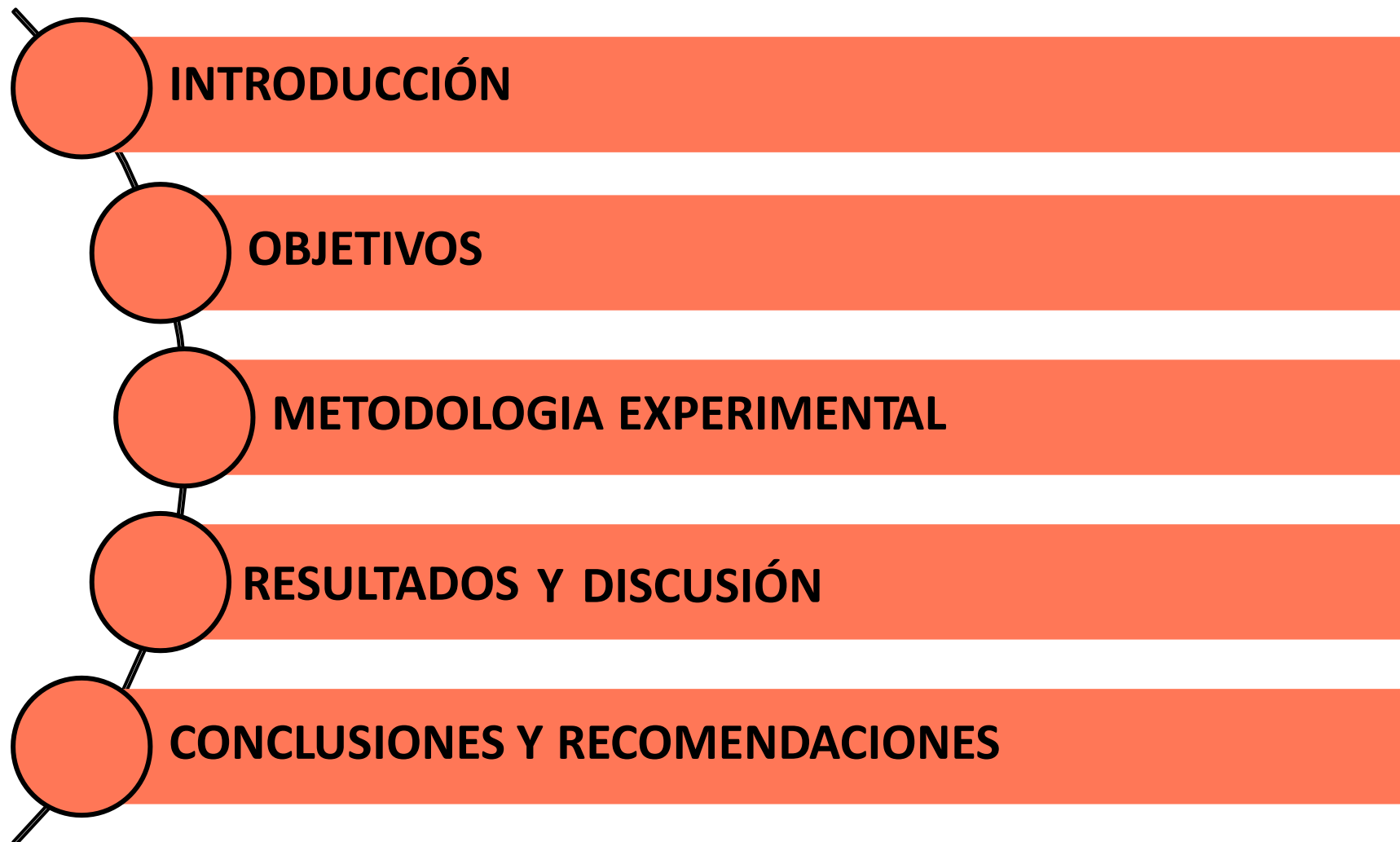
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

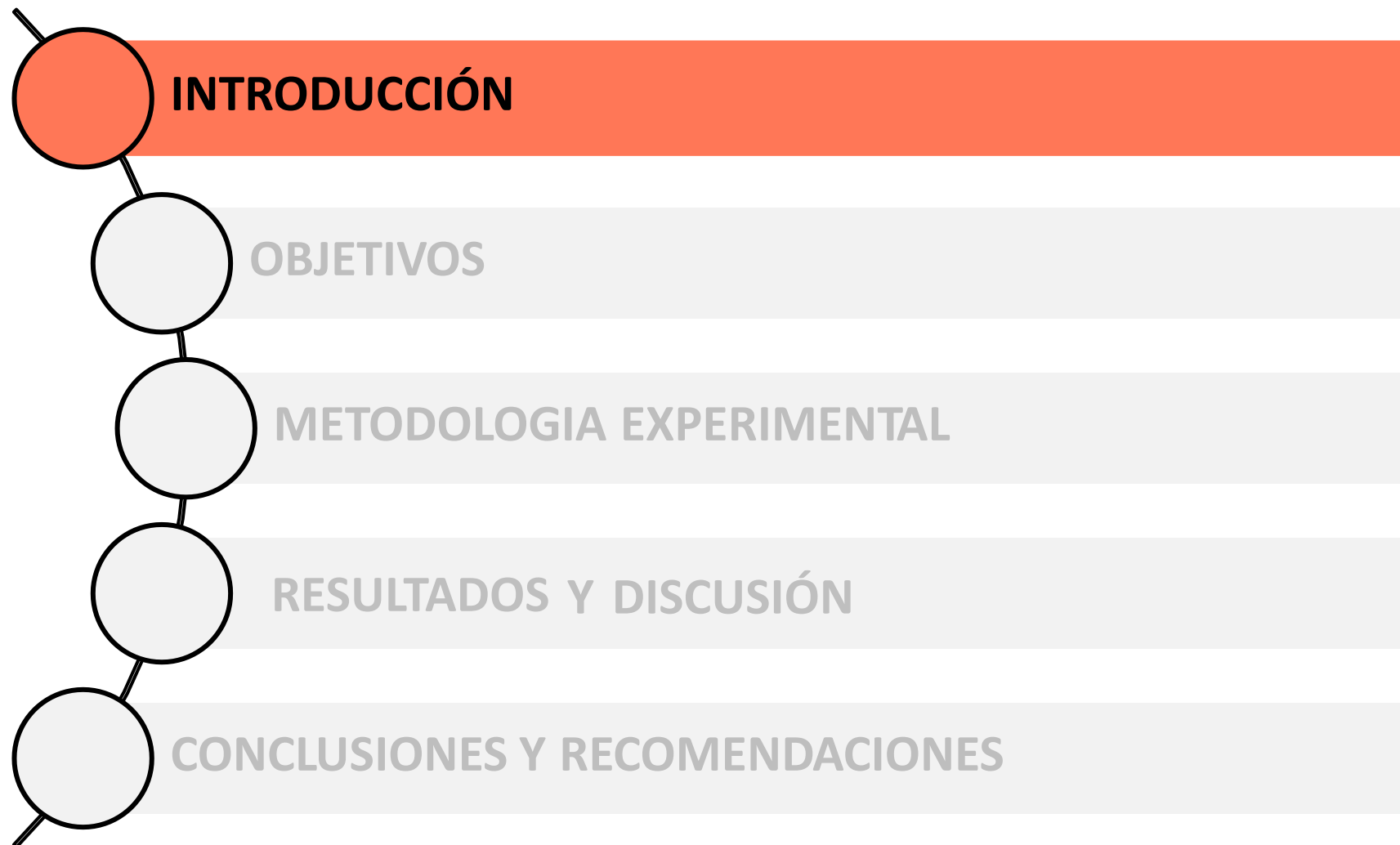
CARRERA DE PETROQUÍMICA

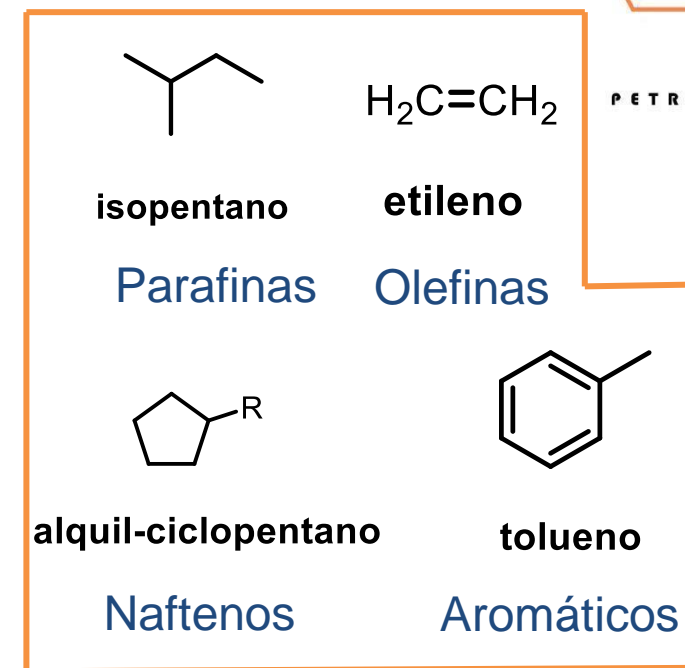
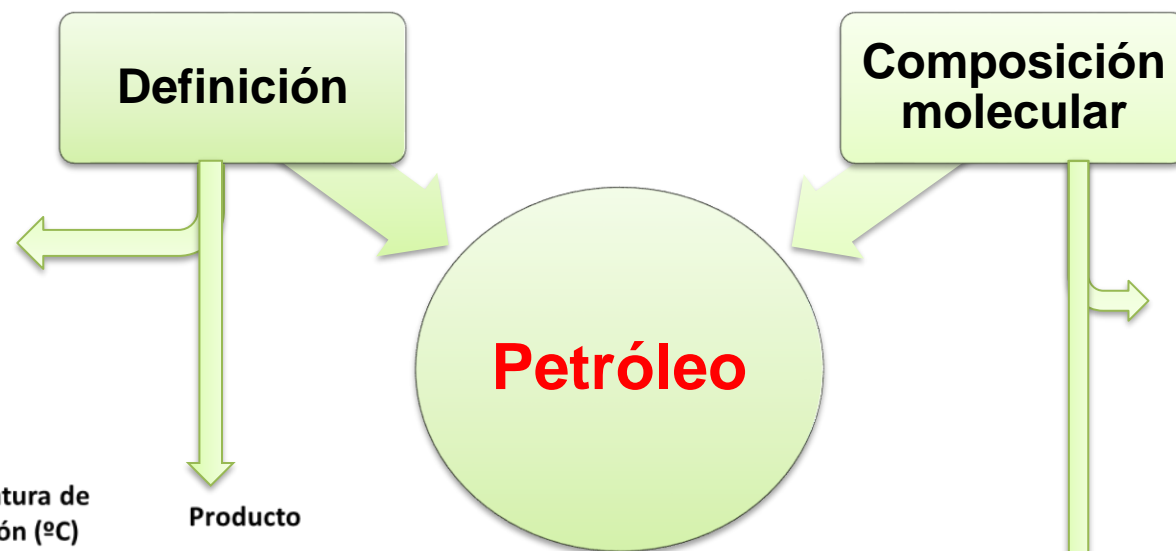
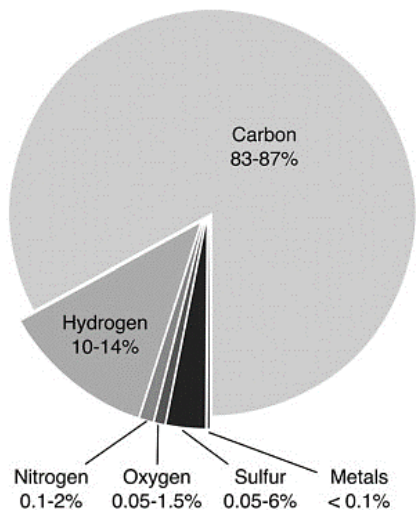
ESTUDIO *IN SILICO*, TEÓRICO COMPUTACIONAL DE LAS CORRIENTES DE INGRESO Y SALIDA DE UNA REFINERÍA DE PETRÓLEO ENFOCADO EN EL PROCESO DE “HIDROCRAQUEO CATALÍTICO” CON ÉNFASIS EN LAS ESTRUCTURAS QUÍMICAS INDIVIDUALES PARA CADA CORRIENTE, Y EL ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS INTRÍNSECAS, CONFIGURACIONES, CONFORMACIONES Y POTENCIALES INTERACCIONES INTERMOLECULARES ENTRE SÍ

**AUTORES: CHANGOLUISA GUALOTUÑA, ELVIS FABRICIO
ENDARA LAGUAQUIZA, JEFFERSON STEEVEN
DIRECTOR: ING. SANTANA ROMO, FABIÁN MAURICIO, PHD**

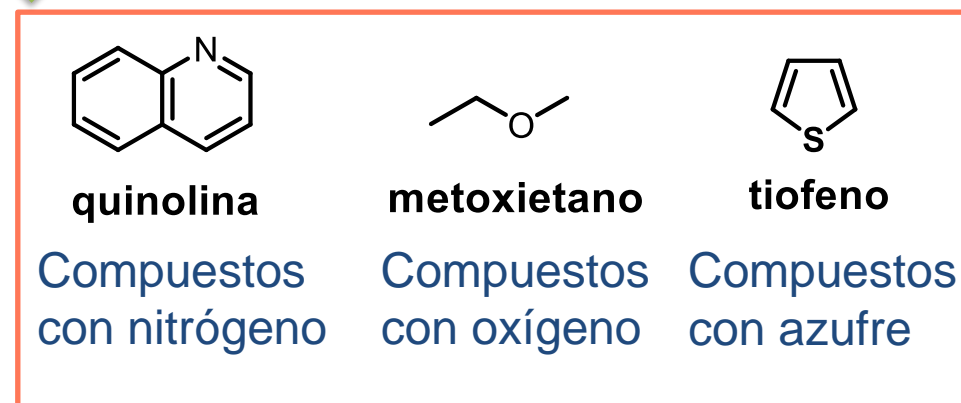








Fracción de petróleo	Temperatura de ebullición (°C)	Producto
6 Gas	< 30	Gas combustible
5 Nafta ligera	32 - 104	Gasolina
4 Nafta pesada	82 - 204	Gasolina
3 Kerosén	165 - 282	Turbo
2 Gasóleo ligero	215 - 337	Diesel
1 Gasóleo pesado	> 320	Asfalto



Refinería petrolera

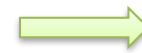


-Separación de compuestos según el punto de ebullición

-Separaciones físicas
-Conversión química

Conversión química

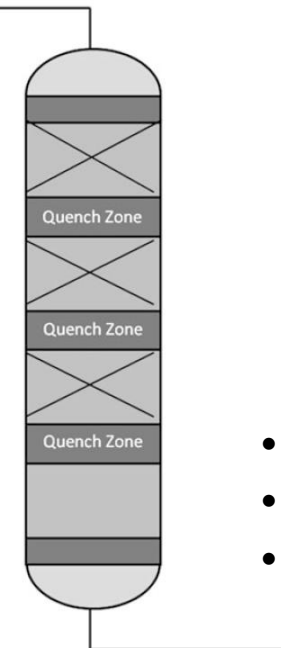
Separación física	Catalítica	Térmica
Destilación	Reformado	Coquización retardada
Desasfaltado con disolvente	Hidrotratamiento	Flexicoking
Extracción con solvente	Hidro craqueo	Visbreaking
Desparafinado con solvente	Alquilación e Isomerización	



Hidro craqueo catalítico

-Mejora las fracciones más pesadas
-Adición de hidrógeno

- Residuos atmosféricos (AR)
- Gasoil de vacío (VGO),

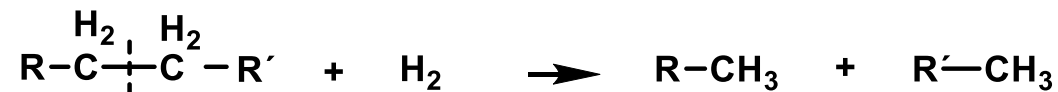


- Queroseno
- Jet Fuel
- Diésel

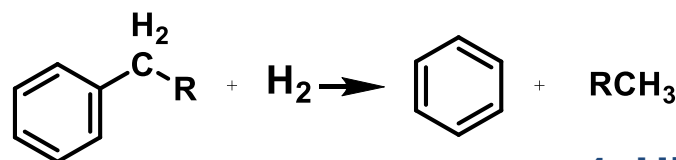
Catalizadores de hidrocrackeo

Reacciones

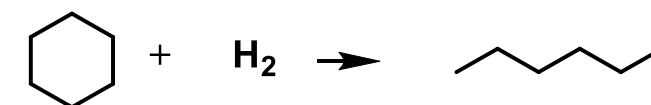
1. Hidrocrackeo de alcanos



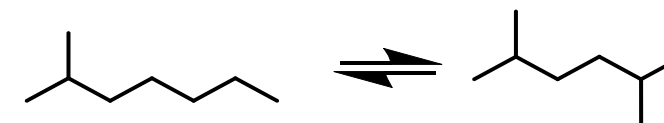
2. Hidrodealquilación



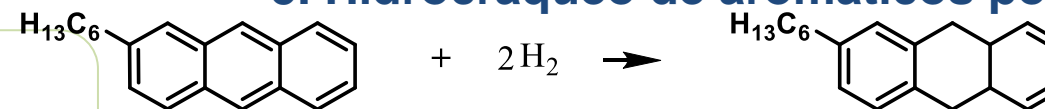
3. Apertura de anillos



4. Hidroisomerización

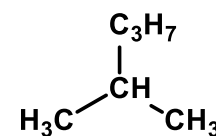


5. Hidrocrackeo de aromáticos polinucleares

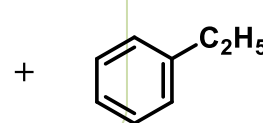


Función de craqueo (soporte ácido)
-Óxidos amorfos (sílice-alúmina)

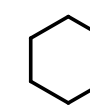
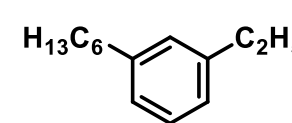
Función de hidrogenación (Metales)
-Metales nobles (Pd, Pt)



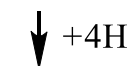
Isohexano

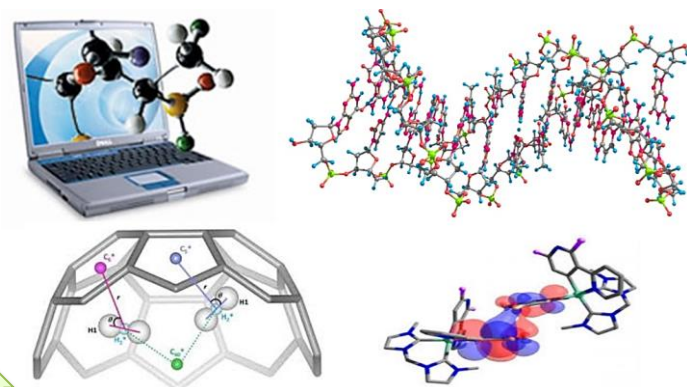


Etilbenceno



Ciclohexano





Modelos
Computacionales

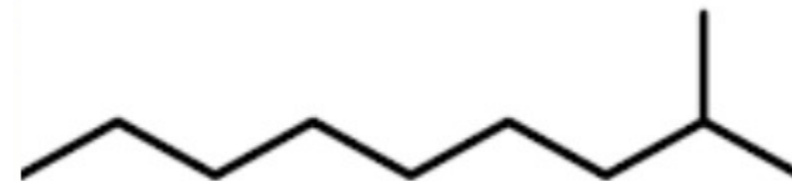
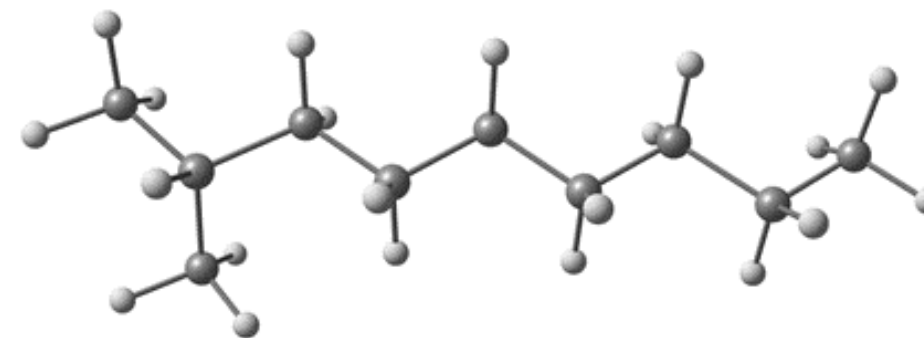
**Química
Computacional**

Optimización de
estructuras
químicas

Modelar fenómenos químicos
y bioquímicos:

- Estructura
- Propiedades
- Reactividad

- Descripciones matemáticas.
- Predecir, comprender y explicar ciertos fenómenos desconocidos.



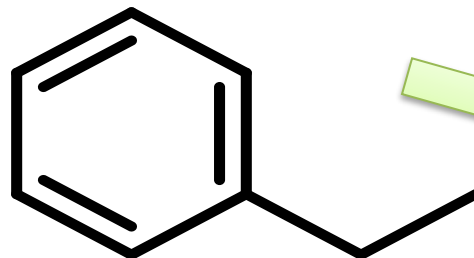
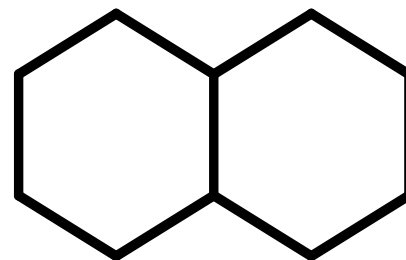
Propiedades químicas básicas

Análisis elemental

$$C = \frac{0,12}{0,307} \times 100 = 39,1\%$$

$$H = \frac{0,03}{0,307} \times 100 = 9,8\%$$

$$O = \frac{0,157}{0,307} \times 100 = 51,1\%$$



Peso Molecular

Fórmula molecular

Propiedades fisicoquímicas

Lipofilia Log P

Solubilidad en agua

Interacciones intermoleculares

Fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido

Fuerzas de atracción dipolo-dipolo

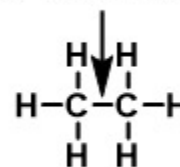
Fuerzas dipolo-dipolo inducido

Puente de hidrógeno

Polaridad

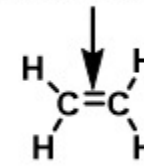
Enlace covalente

1 par de electrones



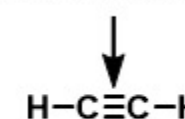
Etano

2 pares de electrones

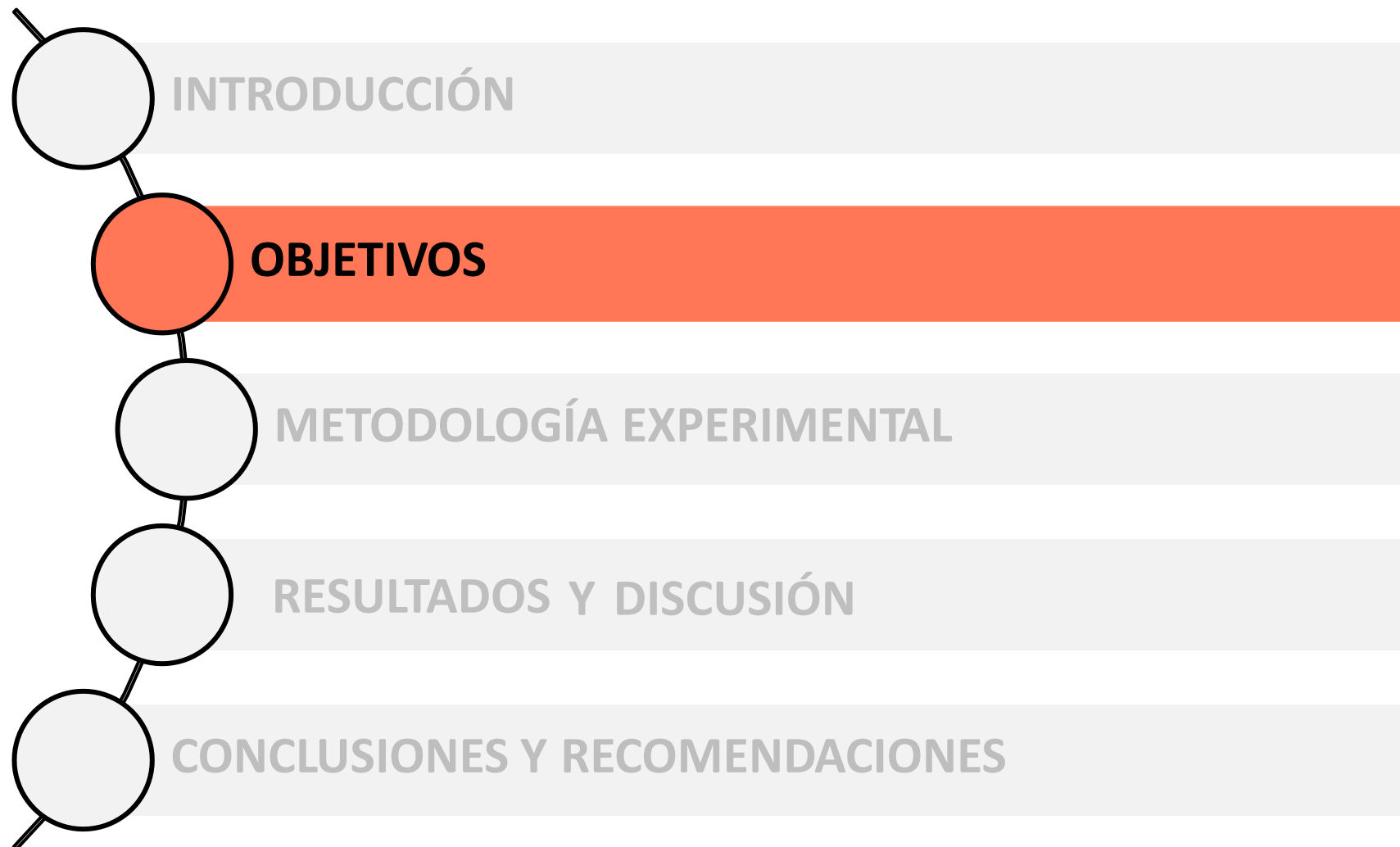


Eteno

3 pares de electrones



Etino



Objetivo general

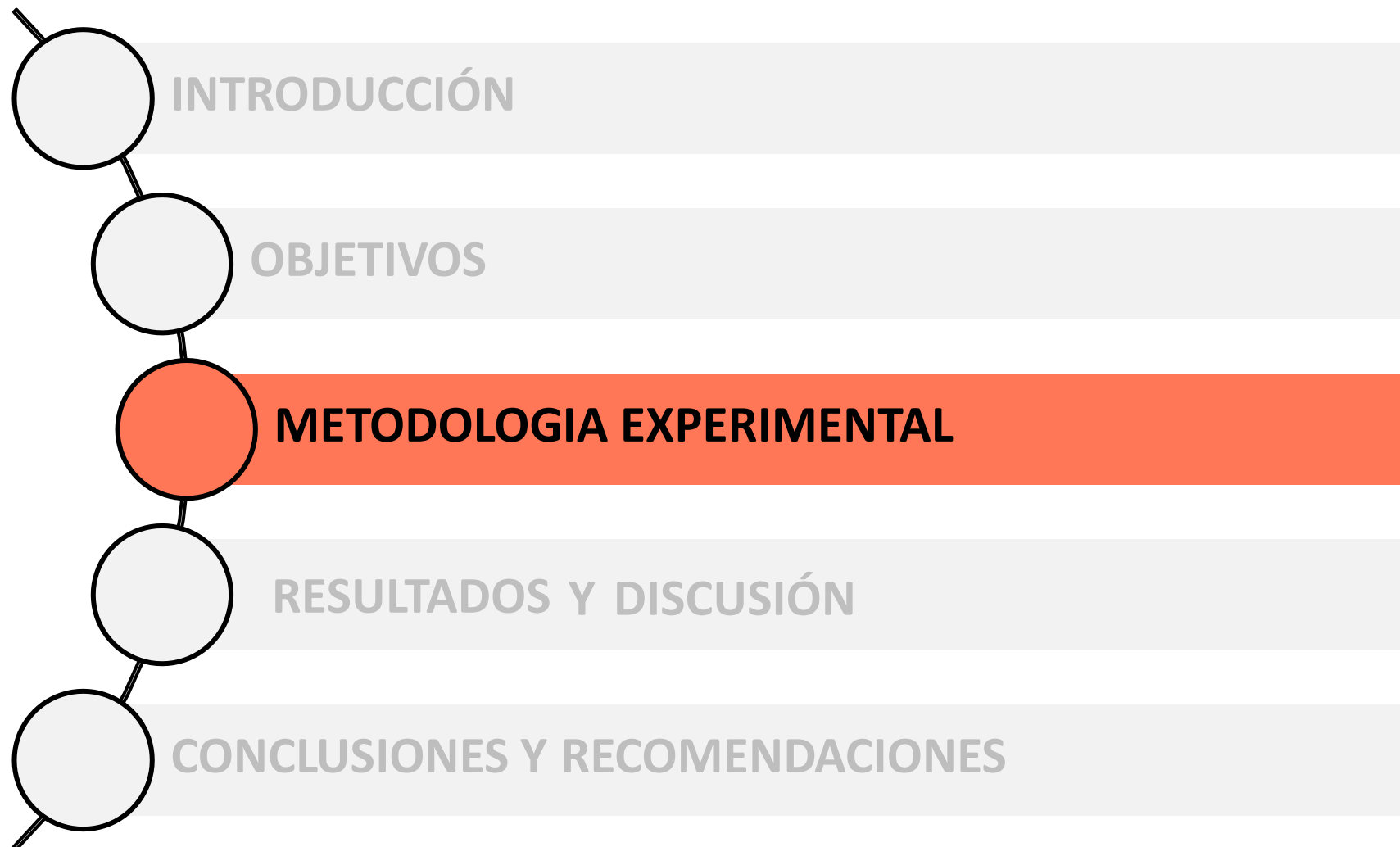
- Determinar computacionalmente las características fisicoquímicas de todas las posibles moléculas químicas orgánicas de las corrientes de entrada y salida en una refinería de petróleo “proceso de hidrocrqueo catalítico” mediante cálculos teóricos computacionales.

Objetivos específicos

- Establecer una lista de potenciales moléculas químicas orgánicas presentes en la corriente de entrada del proceso de hidrocrqueo catalítico.
- Establecer una lista de potenciales moléculas químicas orgánicas presentes en la corriente de salida del proceso de hidrocrqueo catalítico.



- Procesar cada una de las moléculas químicas orgánicas, desde su nomenclatura, estructura química 2D, código SMILES y reporte de propiedades químicas básicas como fórmula molecular, peso molecular y composición elemental.
- Calcular las propiedades fisicoquímicas básicas de cada una de las moléculas químicas orgánicas, mediante la plataforma gratuita del Instituto Suizo de Bioinformática “SwissADME”.
- Calcular las estructuras 3D de cada una de las moléculas químicas orgánicas, mediante el software “Avogadro”, para la obtención de las configuraciones y conformaciones finales.
- Reportar mediante tablas todos los datos obtenidos para cada una de las moléculas químicas orgánicas procesadas en los pasos anteriores.



Generación de una lista de potenciales moléculas químicas orgánicas presentes en la corriente de entrada y salida del proceso de hidrocraqueo catalítico

CORRIENTES DE ENTRADA

- 1. Gasoil de vacío (VGO)**
 - 14-33 átomos de carbono
- 2. Corriente directa de Queroseno**
 - 10-16 átomos de carbono
- 3. Corriente directa de Diésel**
 - 8-17 átomos de carbono
- 4. Corriente ligera del craqueo catalítico fluidizado (FCC LCO)**
 - 12-20 átomos de carbono
- 5. Corriente pesada del craqueo catalítico fluidizado (FCC HCO)**
 - 8-24 átomos de carbono
- 6. Gasoil ligero de la coquización (CLGO)**
 - 12-20 átomos de carbono
- 7. Gasoil pesado de la coquización (CHGO)**
 - 13-29 átomos de carbono
- 8. Aceite desasfaltado**
 - 14-35 átomos de carbono

ScienceDirect



Proceso de
hidrocraqueo
catalítico

SciELO
Scientific Electronic Library Online

CORRIENTES DE SALIDA

- 1. Queroseno**
 - 10 a 16 átomos de carbono por molécula.
- 2. Jet fuel (JP-4)**
 - 4 a 16 átomos de carbono.
- 3. Diésel**
 - 8 a 24 átomos de carbono

Procesamiento y obtención de estructuras químicas 1D, 2D y propiedades químicas básicas



Generar la estructura 2D

Analysis

Formula: $C_{13}H_{26}$

Exact Mass: 182,2035 Decimals: 4

Mol. Wt.: 182,3510

m/z: 182,2035 (100.0%), 183,2068 (14.1%)

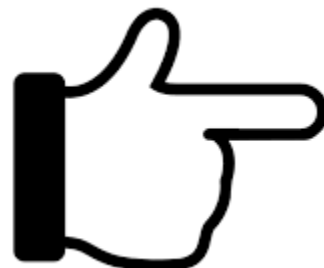
Elem. Anal.: C, 85.63; H, 14.37

Paste

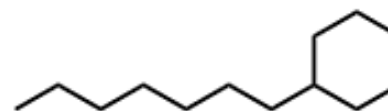
Generar las propiedades básicas

```
CCCCCCCCC      decano
CCCCCCCCC      undecano
CCCCCCCCC      dodecano
CCCCCCCCC      tridecano
CCCCCCCCC      tetradecano
CCCCCCCCC      pentadecano
CCCCCCCCC      hexadecano
CC(C)(C)CC(C)(C)CC(C)CC(C)(C)C  2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano
CCCCCCCCC      heptadecano
CCCCCCCCC      octadecano
CCCCCCCCC      nonadecano
CCCCCCCCC      eicosano
CCCCCCCCC      heneicosano
CCCCCCCCC      docosano
CCCCCCCCC     tricosano
```

Generación automática del código SMILES



Chemical Formula: $C_{13}H_{26}$
Molecular Weight: 182,3510
Elemental Analysis: C, 85.63; H, 14.37



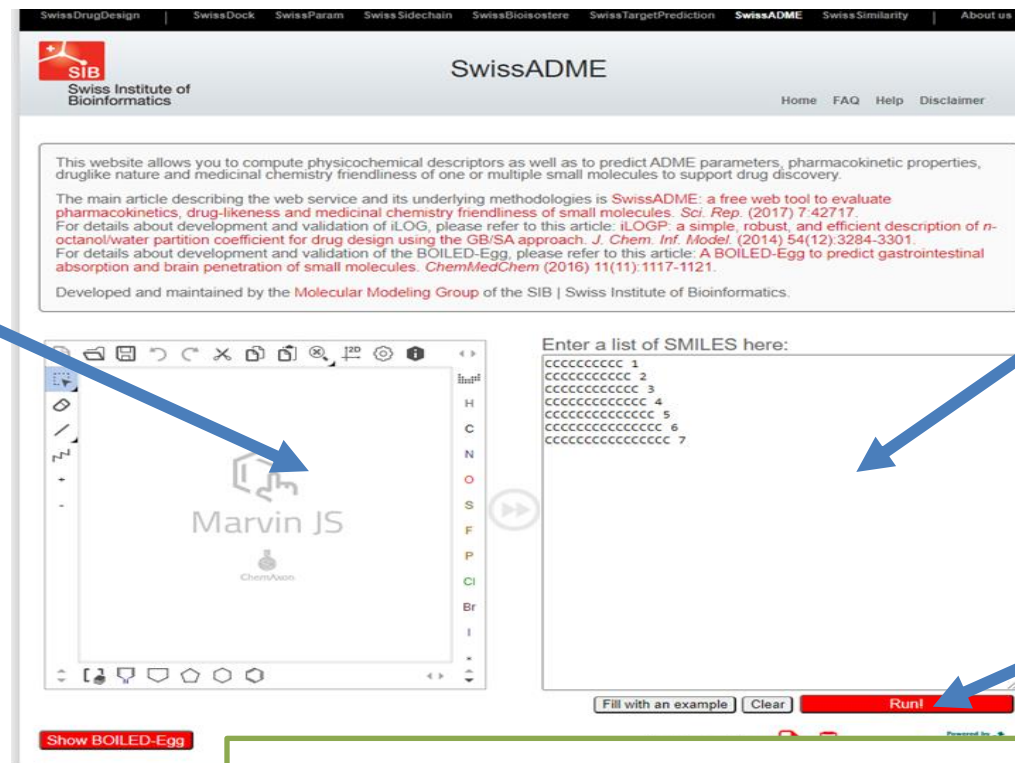
Heptylcyclohexane

Cálculo de propiedades fisicoquímicas básicas de cada una de las moléculas químicas orgánicas, mediante la plataforma gratuita del Instituto Suizo de Bioinformática “SwissADME”.



Swiss Institute of
Bioinformatics

Dibujante
molecular



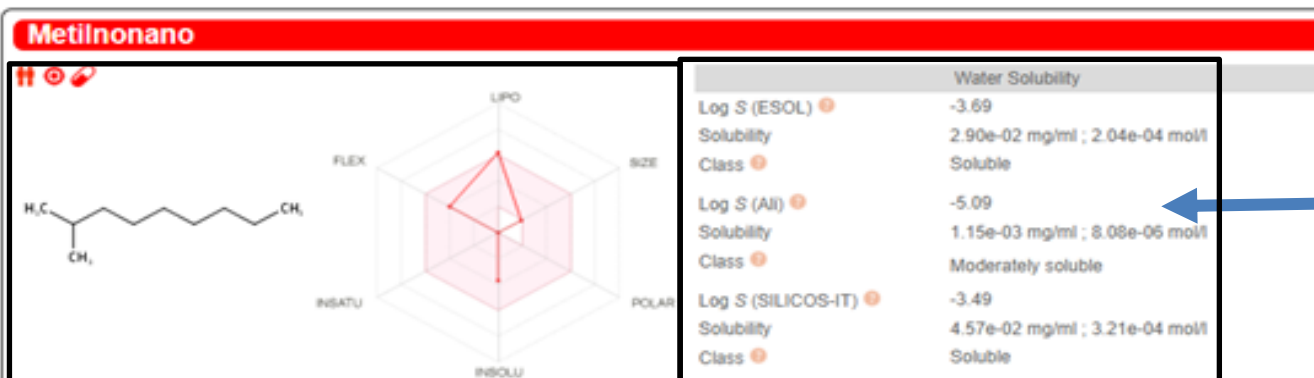
Ventana de
lista de
códigos
SMILES

Ejecutar
cálculos

Plataforma Suiza Bioinformática
“SwissADME”,

Ventana de lista de códigos SMILES

Radar de biodisponibilidad



Valores de solubilidad en agua

ESOL, Ali, SILICOS-IT

Propiedades fisicoquímicas

SMILES: CCCCCC(C)C

Physicochemical Properties	
Formula	C10H22
Molecular weight	142.28 g/mol
Num. heavy atoms	10
Num. arom. heavy atoms	0
Fraction Csp3	1.00
Num. rotatable bonds	6
Num. H-bond acceptors	0
Num. H-bond donors	0
Molar Refractivity	50.18
TPSA	0.00 Å²

Valores de lipofilia

Lipophilicity	
Log P_{ow} (iLOGP)	3.26
Log P_{ow} (XLOGP3)	5.34
Log P_{ow} (WLOGP)	4.00
Log P_{ow} (MLOGP)	4.82
Log P_{ow} (SILICOS-IT)	3.38
Consensus Log P_{ow}	4.16

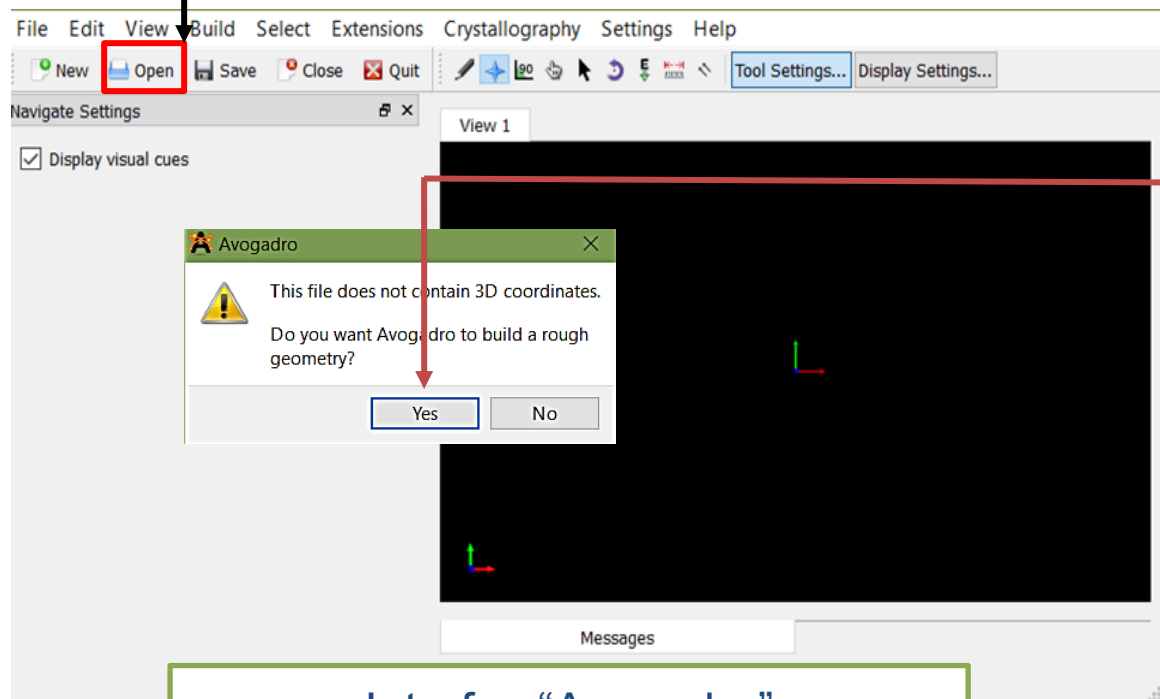
Reporte de resultados

iLOGP, XLOGP3, WLOGP, MLOGP, SILICOS-IT

Lipofilia: XLOGP3 entre -0,7 y + 5,0
Tamaño: MW entre 150 y 500 g/mol
Polaridad: PSA entre 20 y 130 Å²
Solubilidad: log S entre 0 y 6
Insaturación: fracción Csp3 entre 0,25 y 1
Flexibilidad: enlaces rotativos entre 0 y 9

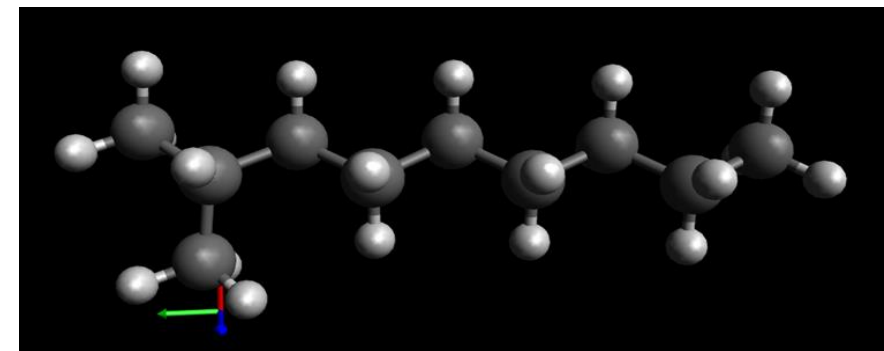
Cálculo de estructuras 3D de cada una de las moléculas químicas orgánicas, mediante el software “Avogadro”, para la obtención de las configuraciones y conformaciones finales.

Archivo “MDL Molfile (*.mol)”



Interfaz “Avogadro”

Construcción de una geometría aproximada



Estructura química 3D

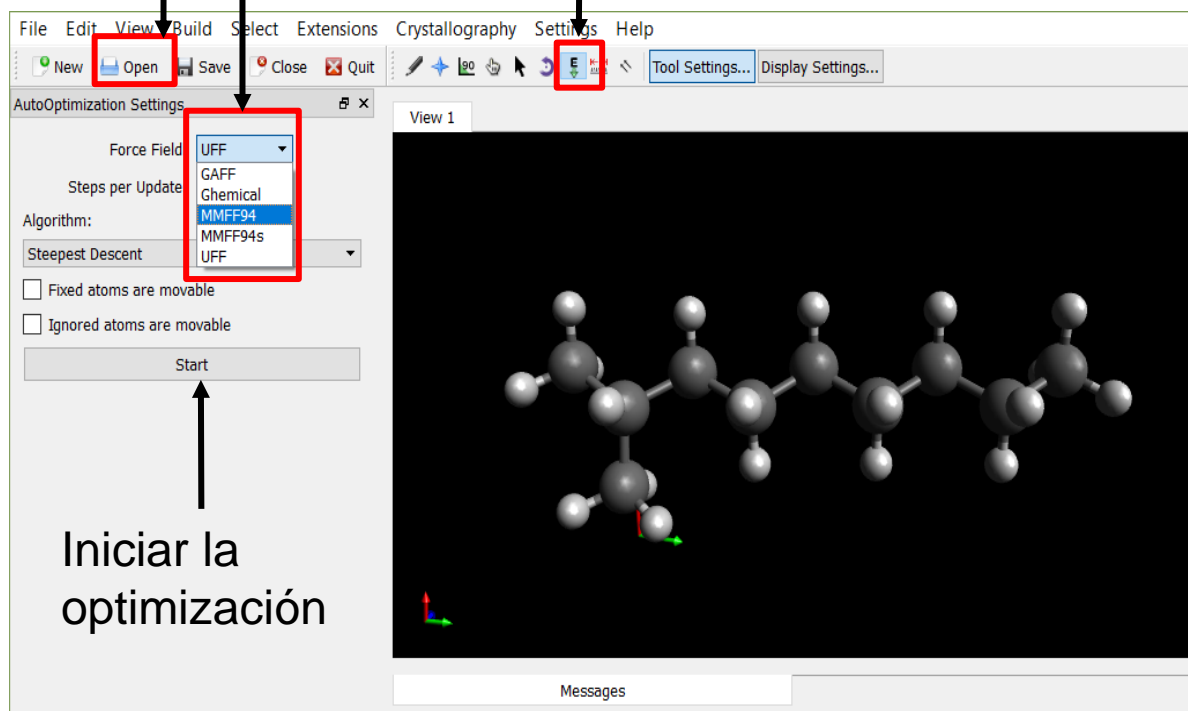
Cálculo de estructuras 3D optimizadas

Archivo "MDL Molfile (*.mol)"

Campo de fuerza
"MMFF94" exclusivo para hidrocarburos.

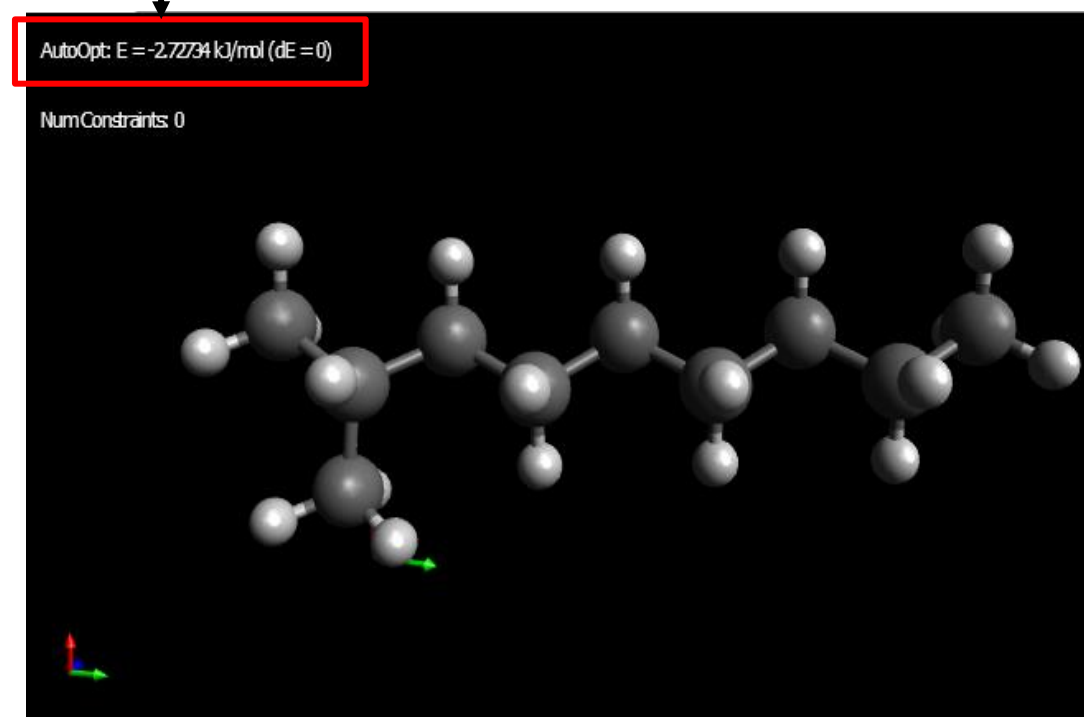
Optimización automática

Energía mínima de optimización.



Iniciar la optimización

Interfaz "Avogadro"



Estructura química 3D

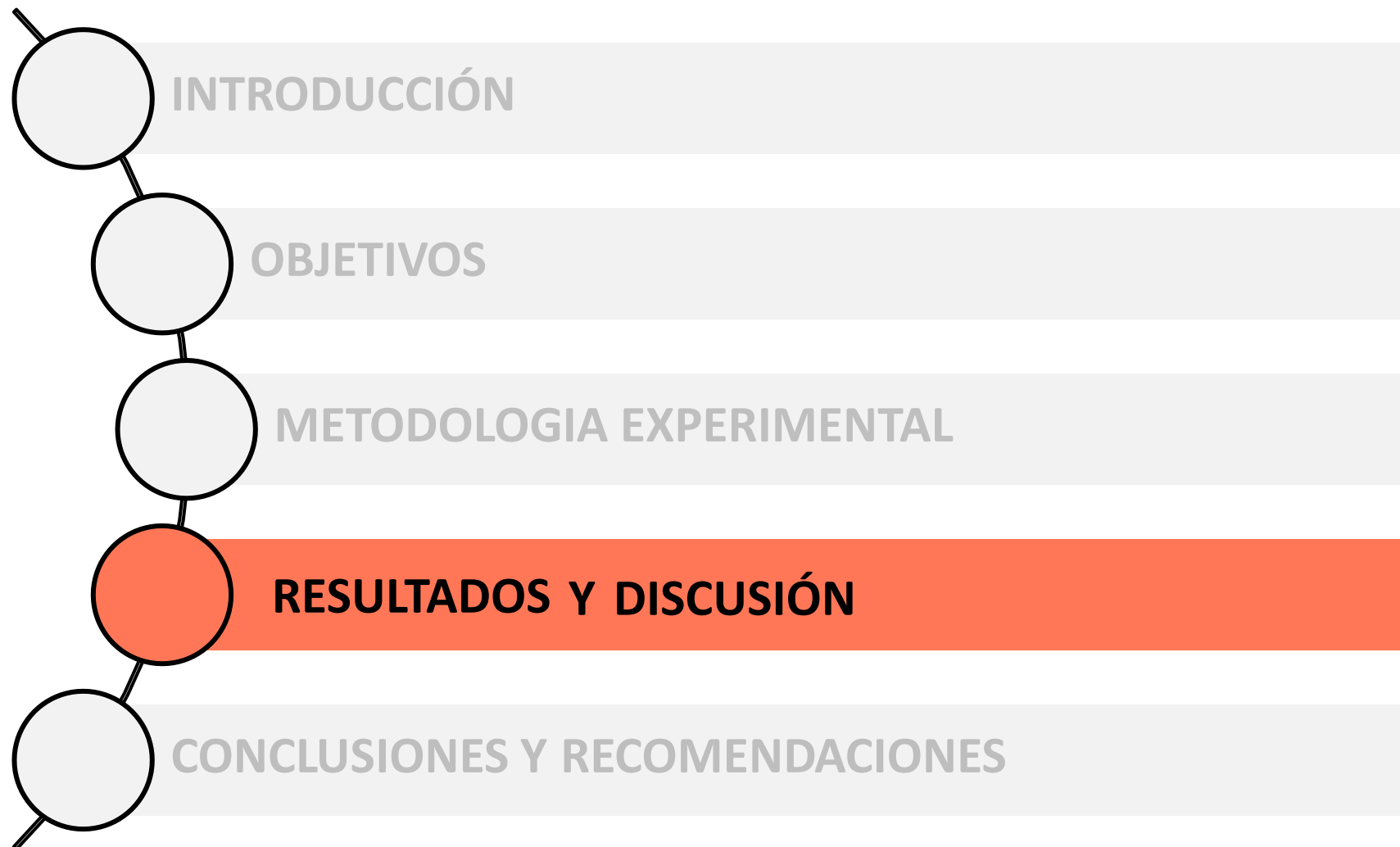


Tabla 1

Moléculas orgánicas más representativas de la lista general para las corrientes de entrada

Tipo de hidrocarburo	N° de identificación de la Molécula	Fórmula	Nombre
Parafinas	23	C ₃₁ H ₆₄	hentriacontano
	24	C ₃₂ H ₆₆	dotriacontano
	25	C ₃₃ H ₆₈	tritriacontano
	26	C ₃₄ H ₇₀	tetratriacontano
	27	C ₃₅ H ₇₂	pentatriacontano
Mono naftenos	48	C ₃₂ H ₆₄	hexacosilciclohexano
	49	C ₃₃ H ₆₆	heptadecil ciclohexano

- Poli naftenos
- Mono aromáticos
- Poli aromáticos (HAP)
- Compuestos con azufre, nitrógeno y oxígeno

Total=200

Tabla 2

Moléculas orgánicas más representativas de la lista general para las corrientes de salida

Tipo de hidrocarburo	N° de identificación de la molécula	Fórmula	Nombre
Queroseno			
Alcanos (parafinas)	1	C ₁₀ H ₂₂	decano
	2	C ₁₁ H ₂₄	undecano
	3	C ₁₂ H ₂₆	dodecano
Isoparafinas	8	C ₁₀ H ₂₂	2-metilnonano
	9	C ₁₀ H ₂₂	3-etiloctano
	10	C ₁₀ H ₂₂	2,2-dimetiloctano
	23	C ₁₀ H ₁₈	decalin (decahidronaftaleno)

- Naftenos
 - Aromáticos
- Diésel**
- HAP (Hidrocarburos aromáticos policíclicos)
 - HAP alquilados
 - Alquilbencenos

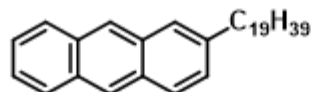
Total=157

Estructura química en 2D y propiedades químicas básicas

Tabla 3

Estructura química 2D, propiedades químicas básicas y código SMILES para las moléculas representativas de las corrientes de entrada

Molécula 163



Nomenclatura IUPAC:	2-nonadecilantraceno
Código SMILES:	CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC1=CC2=CC3=C(C=C2C=C1)C=CC=C3
Fórmula química:	C ₃₃ H ₄₈
Peso molecular:	444,7470
Análisis elemental:	C, 89.12; H, 10.88

Molécula 165



Nomenclatura IUPAC:	tiofeno
Código SMILES:	C1=CC=CS1
Fórmula química:	C ₄ H ₄ S
Peso molecular:	84,1360
Análisis elemental:	C, 57.10; H, 4.79; S, 38.10

Tabla 4

Estructura química 2D, propiedades químicas básicas y código SMILES para las moléculas representativas de las corrientes de salidas

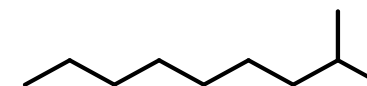
Queroseno

Molécula 1



Nomenclatura IUPAC:	Decano
Código SMILES:	CCCCCCCCCC
Fórmula química:	C ₁₀ H ₂₂
Peso molecular:	142,2860
Análisis Elemental:	C, 84.41; H, 15.59

Molécula 8



Nomenclatura IUPAC:	2-metilnonano
Código SMILES:	CC(C)CCCCCCC
Fórmula química:	C ₁₀ H ₂₂
Peso molecular:	142,2860
Análisis Elemental:	C, 84.41; H, 15.59

Propiedades fisicoquímicas básicas

Tabla 5

Propiedades fisicoquímicas para las moléculas más representativas de la corriente de entrada

N° Identificación de moléculas	N° de átomos pesados	N° de átomos aromáticos pesados	Fracción Csp3	N° de enlaces rotables	N° de aceptores de puentes de hidrógeno	N° de donantes de puentes de hidrógeno	Refractividad molar	PSA (Å ²)
Parafinas								
23	31	0	1.00	28	0	0	151.13	0.00
Naftenos								
50	14	0	1.00	3	0	0	65.18	0.00
Aromáticos								
163	33	14	0.58	18	0	0	152.95	0.00
Compuestos con azufre								
165	5	5	0.00	0	0	0	24.32	28.24
Compuestos con nitrógeno								
190	13	13	0.00	0	0	1	55.80	15.79
Compuestos con oxígeno								
199	23	13	0.45	5	1	0	100.15	13.14

Lipofilia

Tabla 6

Valores de lipofilia para las moléculas más representativas

N° Identificación de la molécula	Log Po/w (iLOGP)	Log Po/w (XLOGP3)	Log Po/w (WLOGP)	Log Po/w (MLOGP)	Log Po/w (SILICOS-IT)	Promedio Log Po/w
Parafinas						
23	3.51	5.23	4.15	4.82	3.77	4.38
Naftenos						
50	3.49	6.50	4.78	5.54	4.13	4.89
Aromáticos						
163	6.87	15.06	11.19	9.24	11.65	10.80
Compuestos con azufre						
165	0.00	1.81	1.75	1.12	2.85	1.51
Compuestos con nitrógeno						
190	1.82	3.39	3.32	2.83	3.63	3.00
Compuestos con oxígeno						
199	4.34	8.00	6.59	5.25	7.16	6.27

Solubilidad en agua

Tabla 7

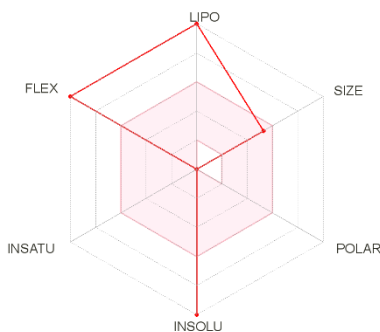
Valores de solubilidad en agua para las moléculas más representativas

Tipo de hidrocarburo	N° de identificación de la molécula	Log S (ESOL)	Solubilidad			Clase	Log S (Ali)	Solubilidad			Clase	Log S (SILICOS-IT)	Solubilidad		Clase
			mg/ml	mol/l	mg/ml			mol/l	mg/ml	mol/l					
													mg/ml	mol/l	
Parafina	1	-3.42	5.45e-02	3.83e-04	S	-4.75	2.53e-03	1.78e-05	MS	-3.87	1.93e-02	1.36e-04	S		
Isoparafina	8	-3.69	2.90e-02	2.04e-04	S	-5.09	1.15e-03	8.08e-06	MS	-3.49	4.57e-02	3.21e-04	S		
Nafteno	23	-3.61	3.41e-02	2.47e-04	S	-4.35	6.24e-03	4.51e-05	MS	-2.17	9.43e-01	6.82e-03	S		
Aromático	37	-3.45	4.51e-02	3.52e-04	S	-2.98	1.36e-01	1.06e-03	S	-4.03	1.19e-02	9.27e-05	MS		
Compuestos con azufre	165	-2.24	4.82e-01	5.73e-03	S	-2.02	7.99e-01	9.50e-03	S	-1.56	2.34e+00	2.78e-02	S		
Compuestos con nitrógeno	190	-3.75	2.96e-02	1.77e-04	S	-3.40	6.65e-02	3.98e-04	S	-4.95	1.87e-03	1.12e-05	MS		
Compuestos con oxígeno	199	-6.87	4.15e-05	1.35e-07	PS	-8.13	2.28e-06	7.43e-09	PS	-8.47	1.04e-06	3.40e-09	PS		

Insoluble < -10 < Poco soluble < -6 < Moderadamente soluble < -4 < Soluble < 0 < Altamente Soluble

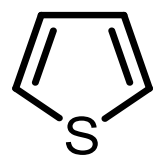
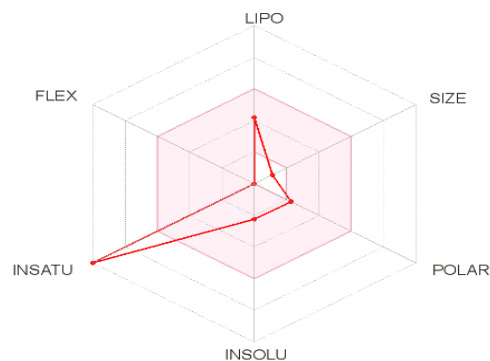
Radar de estructura química y biodisponibilidad

Molécula 23
Parafina



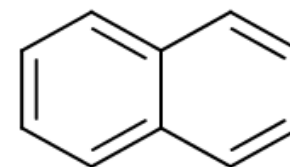
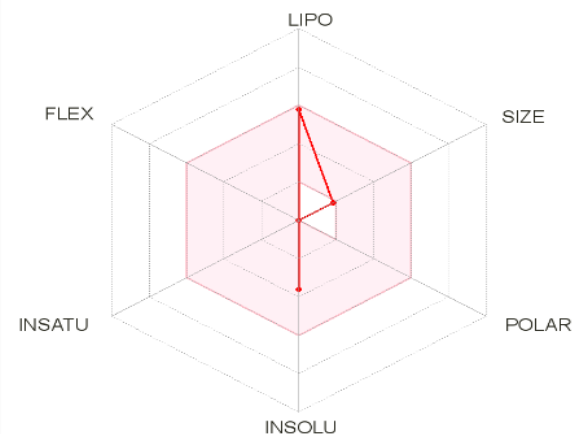
hentriacontano

Molécula 165
Compuesto con azufre



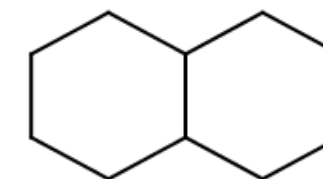
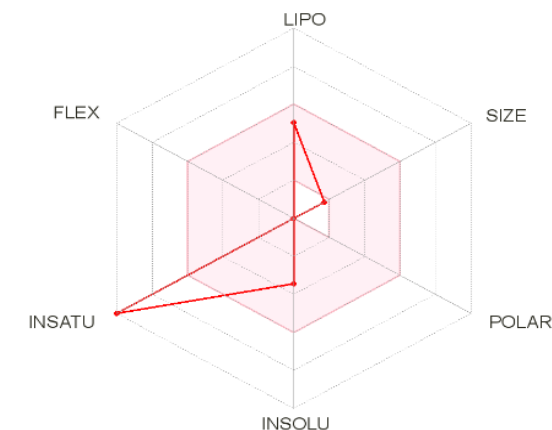
tiofeno

Molécula 37
Aromático



naftaleno

Molécula 23
Nafteno

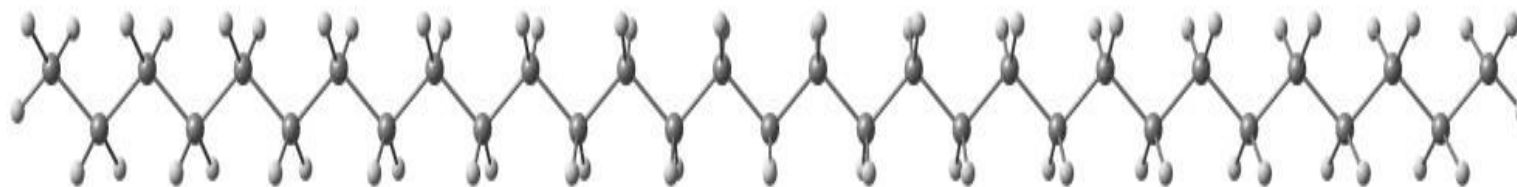


decahidronaftaleno

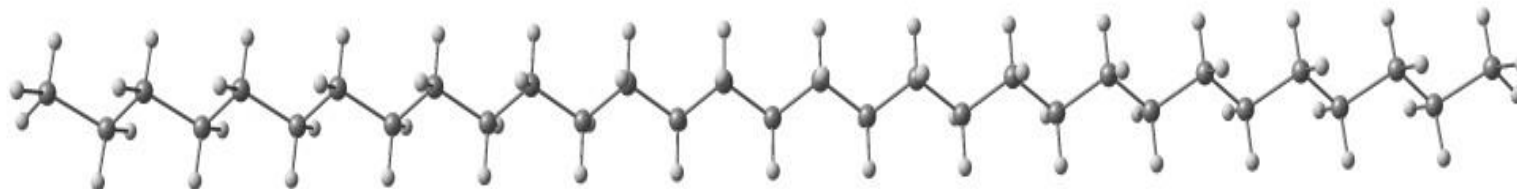
lipofilia: XLOGP3 entre - 0,7 y + 5,0, **tamaño:** MW entre 150 y 500 g / mol, **polaridad:** PSA entre 20 y 130 Å², **solubilidad:** log S no superior a 6, **insaturación:** fracción de carbonos en la hibridación sp³ no inferior a 0,25 y **flexibilidad:** no más de 9 enlaces rotativos.

Estructuras químicas 3D

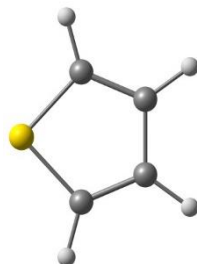
Molécula 23
Parafina



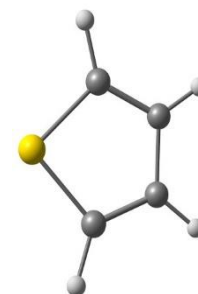
↓ Optimización
 $E = -44,5677 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$



Molécula 165
Compuesto
con azufre

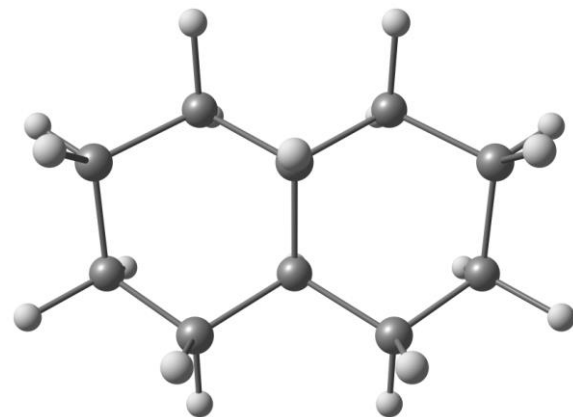


Optimización
→
 $E = 18,3347 \left(\frac{kJ}{mol}\right)$



Estructuras químicas 3D

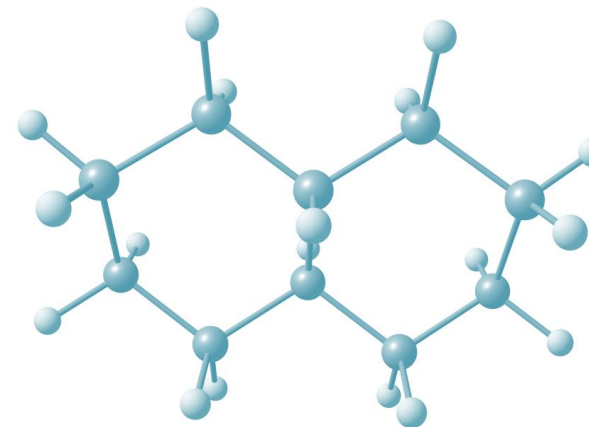
Molécula 23
Nafteno



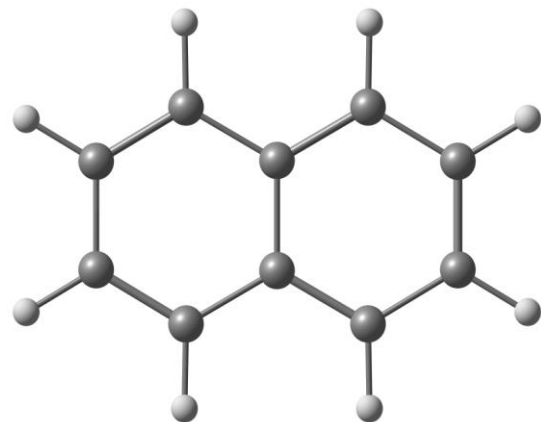
Optimización



$$E = 26,2119 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$$



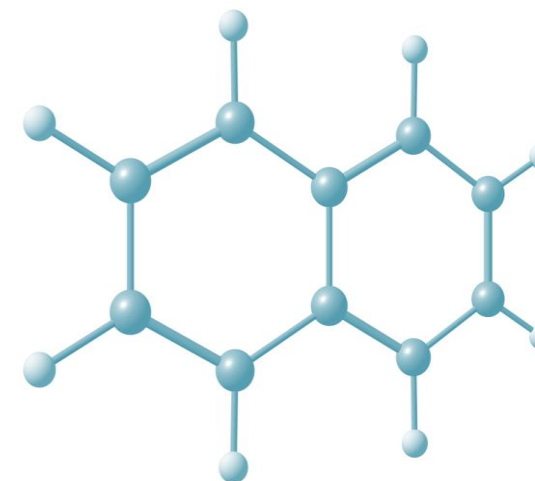
Molécula 37
Aromático

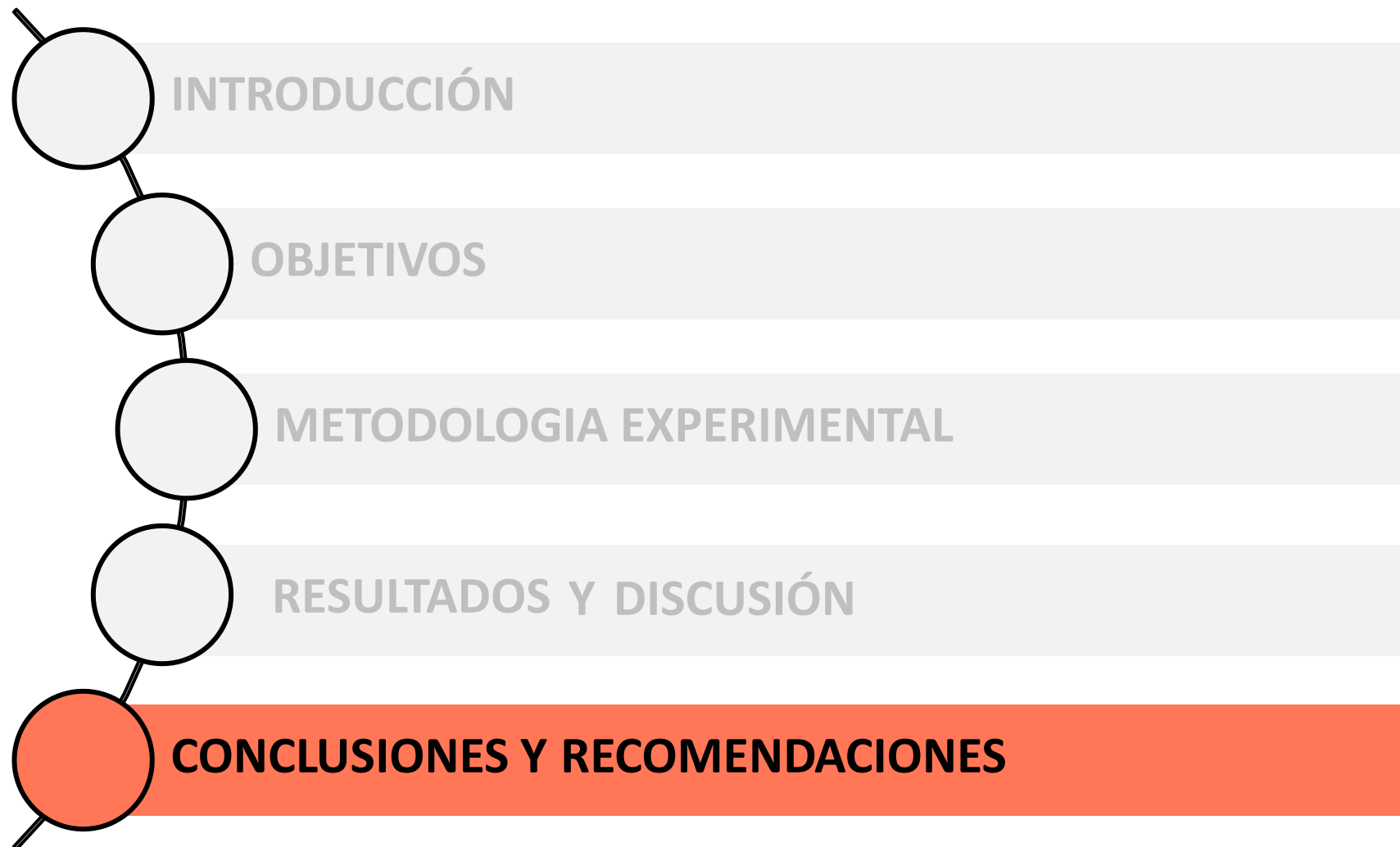


Optimización



$$E = 130,347 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$$





- Se determinó **computacionalmente** las **características fisicoquímicas**, mediante la implementación de datos computacionales confiables con un soporte científico y modelos matemático de respaldo ejecutados y publicados en artículos científicos.
- Se pudo determinar que la corriente que predomina la alimentación del proceso de hidrocrqueo catalítico es la corriente de **VGO**, con mayor porcentaje en peso de poli naftenos y mono aromáticos.
- Se pudo determinar que para la corriente de **queroseno** obtenida en el proceso de hidrocrqueo catalítico predominan las isoparafinas y naftenos con pesos moleculares promedio de 167.03 g/mol y 142.28 g/mol respectivamente, en el **jet fuel** predomina las isoparafinas y aromáticos con pesos moleculares promedio de 58.235 g/mol y 125.658 g/mol respectivamente y en el **diésel** predominan las parafinas lineales y los HAP con pesos moleculares promedio de 166.984 g/mol y 289.56 g/mol.

- Las estructuras químicas 2D y cálculos previos generados a través del software “**Chemdraw**”, permitió observar con facilidad como **se enlazan los diferentes átomos que forman cada molécula**, la geometría molecular y la configuración electrónica de las mismas, consecutivamente se pudo calcular y actualizar las propiedades químicas básicas y **nomenclatura IUPAC** en tiempo real.
- La notación de la estructura química a través del **código SMILE**, permitió proveer el **almacenamiento, recuperación y modelado de estructuras químicas e información química**, al ser un método adaptable e inequívoco para especificar la estructura topológica de las moléculas y tener la facultad de interactuar con software **adicional para poder evaluar las propiedades fisicoquímicas de las moléculas de estudio**.

- A través del cálculo de las propiedades fisicoquímicas, se dio a notar el hecho que todas las molécula con un peso molecular alto tiene más átomos y electrones y, por consiguiente, más oportunidades para atracciones intermoleculares y un punto de ebullición más alto, que uno con un peso molecular inferior.
- Los radares de biodisponibilidad, permitieron evaluar de forma rápida y precisa a las moléculas que cumplen con en el rango de valores óptimos para las propiedades fisicoquímicas, lipofilia y solubilidad en agua.
- A partir del software “Avogadro”, se pudo extraer las estructuras químicas 3D para todas las moléculas orgánicas, obteniendo así, las distintas conformaciones, los cuales permitieron tener una idea más clara de cómo los factores conformacionales afectan la estructura y reactividad de una molécula, así como también sus propiedades físicas, químicas.

- Se optimizó cada molécula orgánica, utilizando el campo de fuerza MMFF94 exclusivo para moléculas orgánicas, el cual, permitió experimentar la rotación en torno a un enlace carbono-carbono y carbono-hidrogeno, dando como resultado la energía mínima de optimización de la molécula.
- Mediante el estudio *in silico*, se puede determinar las propiedades y características químicas de cada molécula, permitiendo predecir el comportamiento de las moléculas en el proceso de hidrocraqueo catalítico con el propósito de dar paso a investigaciones con estudios *in situ*.

- Al existir una gran variedad de isómeros para cada fórmula química, es necesario buscar la estructura base de los principales componentes del petróleo que están en función de sustituyentes de grupos R, que hacen referencia a cadenas de tipo alquilo.
- Al dibujar las estructuras químicas en 2D que sean complejas se aplica la “opción limpiar estructura” (“*Clean up structure*” por su traducción en inglés) para obtener una estructura con ángulos de enlace mejor distribuidos.
- Las estructuras químicas deben estar configuradas de acuerdo al tipo de **documento ACS document 1996** utilizada por la revista científica American Chemical Society.



**MUCHAS GRACIAS POR SU
ATENCIÓN**



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

ESTUDIO *IN SILICO*, TEÓRICO COMPUTACIONAL DE LAS CORRIENTES DE INGRESO Y SALIDA DE UNA REFINERÍA DE PETRÓLEO ENFOCADO EN EL PROCESO DE “HIDROCRAQUEO CATALÍTICO” CON ÉNFASIS EN LAS ESTRUCTURAS QUÍMICAS INDIVIDUALES PARA CADA CORRIENTE, Y EL ANÁLISIS DE SUS PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS INTRÍNSECAS, CONFIGURACIONES, CONFORMACIONES Y POTENCIALES INTERACCIONES INTERMOLECULARES ENTRE SÍ

**AUTORES: CHANGOLUISA GUALOTUÑA, ELVIS FABRICIO
ENDARA LAGUAQUIZA, JEFFERSON STEEVEN
DIRECTOR: ING. SANTANA ROMO, FABIÁN MAURICIO, PHD**

