UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DISPERSANTES DE LAS RESINAS (I) MODIFICADAS PROVENIENTES DEL CRUDO MORA HIDROTRATADO SOBRE LOS ASFALTENOS A NIVEL DE LABORATORIO

Autor: Ing. Beatriz Gutiérrez Pereira
Tutor: Prof. Henry Labrador Sánchez, Dr.

Bárbula, junio de 2017

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DISPERSANTES DE LAS RESINAS (I) MODIFICADAS PROVENIENTES DEL CRUDO MORA HIDROTRATADO SOBRE LOS ASFALTENOS A NIVEL DE LABORATORIO

Autor: Ing. Beatriz Gutiérrez Pereira

Trabajo de Grado presentado ante el Área de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo para optar al Título de Magíster en Ingeniería de Procesos

Bárbula, junio de 2017

(Acta de VEREDICTO)

(acta digital de aprobación del TEG digitalizada)

DEDICATORIA

A mi querida familia, especialmente mi madre y Heidi, por apoyarme siempre, y especialmente por ayudar y acompañar, cada una en su forma y posibilidades, a cursar esta Maestría, sortear todos los retos y dificultades que se fueron presentando y que hubo que afrontar, para llegar al día de hoy. Sin su apoyo nunca habría sido posible, así que por eso, les dedico este trabajo a ellas.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco mucho a Dios, que es mi guía en cada paso, por haberme ayudado y haber favorecido todas las condiciones para concluir con éxito esta etapa, correspondiente a mis estudios de Maestría.

Al Prof. Henry Labrador Sánchez, tutor guía y amigo, por brindarme la oportunidad de incursionar en el fascinante mundo de la investigación sobre hidrocarburos, por permitirme realizar este trabajo en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD – FACYT), por estar presente en cada paso del mismo y por su gran apoyo y paciencia, para afrontar todos los retos y dificultades que se presentaron durante la realización de la investigación.

Al Prof. Carlos Felipe Linares, por apoyarme con todo lo referente a catálisis, por ofrecerme su gran apoyo en las etapas de selección, obtención y caracterización de los catalizadores empleados en la investigación, por abrirme las puertas del Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición para realizar la síntesis de catalizadores, y además brindarme su apoyo y confianza, en las numerosas consultas y dudas que fueron surgiendo a medida que avanzaba la tesis.

Al Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACYT – UC), por permitirme usar sus instalaciones para llevar a cabo la parte experimental que sustenta esta investigación. Mi especial agradecimiento al equipo del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados y al equipo del Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, quienes me brindaron gran apoyo, ya que sin ellos no habría sido posible concluir con éxito el presente trabajo.

Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Facultad de Ingeniería – UC, por su apoyo en la fase de caracterización de las muestras de resinas por FTIR.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), especialmente a la Lic. Ligia Llovera y su equipo de trabajo, quienes me apoyaron con todo el proceso de caracterización de muestras de resinas por resonancia magnética nuclear (RMN).

Al Prof. Pablo Baricelli, por apoyarme durante las fases de análisis de resultados y revisión de la investigación, aparte de su ayuda y consultas que me ayudaron a mejorar el enfoque en ciertas partes del trabajo, para mejorar la comprensión.

Al Prof. Joan Ordoñez, por sus valiosos aportes en metodología de la investigación y su apoyo al buscar ciertos puntos de enfoque y delimitación de la investigación.

A todas aquellas personas, profesores, compañeros de trabajo, amigos todos, que prestaron su apoyo para llevar a cabo todas las fases de la presente investigación.

RESUMEN

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DISPERSANTES DE LAS RESINAS (I) MODIFICADAS PROVENIENTES DEL CRUDO MORA HIDROTRATADO SOBRE LOS ASFALTENOS A NIVEL DE LABORATORIO

Autor: Ing. Beatriz Gutiérrez Pereira

Tutor: Prof. Henry Labrador Sánchez, Dr.

Fecha: Bárbula, junio de 2017

El objetivo general del presente trabajo fue evaluar las propiedades dispersantes de las resinas (I) modificadas, provenientes de un crudo pesado hidrotratado, sobre los asfaltenos en distintos crudos, a través de una investigación de tipo experimental y descriptiva. Inicialmente se consideraron seis experimentos de hidrotratamiento (HT), sobre muestras de crudo Mora, en un reactor agitado, por carga, con una presión de operación de 1000 psig, a distintas temperaturas, en el intervalo de 230ºC a 310ºC, con tiempo de reacción de 4 h, variando los catalizadores empleados: Ni-Mo comercial (Ni-Mo/γAl_2O_3), boruro de níquel (Ni_2B) másico y soportado sobre γ-alúmina ($Ni_2B/\gamma Al_2O_3$). Posteriormente, todas las muestras de crudo HT y no HT pasaron por procesos de fraccionamiento, aplicando la norma IP-143 modificada, para separar y cuantificar la fracción de resinas I, los asfaltenos y los maltenos en el crudo; varias muestras de resinas I, pasaron por un proceso de purificación adicional, por medio de una cromatografía de elución en columna, conforme a la norma ASTM D-2007-12, modificada por Labrador *et al.* (1995). Luego del fraccionamiento, se determinó el porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT. Posteriormente, las muestras de resinas I fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protones ($RMN^{+}H$) y de carbono 13 ($RMN^{13}C$), además de análisis elemental, para estudiar su estructura, grupos funcionales y verificar los posibles cambios ejercidos por el HT sobre esta fracción. Posteriormente, se midió su tensión interfacial sobre un medio de agua y tolueno y se calculó su concentración micelar crítica (CMC). Su capacidad dispersante fue evaluada por el método de dispersión y el ensayo de Oliensis (1933), realizando en el primer caso, experimentos sobre los crudos Furrial, Musipán, Guafita y Carabobo; el ensayo de Oliensis se realizó con los asfaltenos del crudo Musipán y muestras seleccionadas de resinas I. Como resultados más importantes se tiene, que el HT del crudo Mora logró porcentajes de conversión de asfaltenos en el intervalo de 21,87% a 49,37%. La composición de resinas I en el crudo se vio afectada por el HT y su estructura también sufrió variaciones, comprobado a través de las diferencias halladas en sus espectros de FT-IR y de los valores de sus parámetros estructurales. En sus propiedades surfactantes, se determinó que el HT no afectó el comportamiento en las resinas I, pero el sub fraccionamiento sí mejoró tanto su tensión interfacial como el CMC. Las muestras de resinas I fueron capaces de estabilizar los asfaltenos del crudo Furrial, pero este comportamiento no se mantuvo para los otros crudos tratados; sin embargo, luego de la purificación, las muestras de resinas I estabilizaron el 100% de los asfaltenos de todos los crudos ensayados. En el método de Oliensis, la mejor estabilización fue la lograda por la muestra 5, con 55,56% en volumen de heptol, cuando se empleó una concentración de resinas I de 0,75% másico.

Palabras clave: resinas, crudo, asfaltenos, precipitación, surfactantes naturales, dispersión, hidrotratamiento.

EVALUATION OF DISPERSANT PROPERTIES OF MODIFIED RESINS (I) FROM A HYDROTREATED HEAVY CRUDE OIL ON ASPHALTENES IN SEVERAL CRUDE OILS, LABORATORY SCALE

Author: B.Eng. Beatriz Gutiérrez Pereira

Research mentor: Professor Henry Labrador Sánchez, PhD.

Date: Bárbula, june 2017

ABSTRACT

The main goal of this work was to evaluate dispersion properties of modified resins (I) from a hydrotreated heavy crude oil, on asphaltenes in several crude oils, through experimental and descriptive research. First, there were six hydrotreatment (HT) experiments performed on Mora crude oil samples, carried out within a stirred batch reactor, with operation pressure of 1000 psig, varying temperatures from 230ºC to 310ºC, during 4 h of process, and using several catalysts: commercial Ni-Mo ($Ni\text{-}Mo/\gamma Al_2O_3$), nickel boride ($Ni_2B$) and nickel boride supported on γ-alumina ($Ni_2B/\gamma Al_2O_3$). Then, all samples were fractionated, using modified IP-143 norm, to separate and quantify into resins I, asphaltenes and maltenes from crude oil; then, several resin I samples were purified through column elution chromatography, as it's indicated in ASTM-D-2007-12, adapted by Labrador *et al.* (1995). Fractionated samples were determined their percentage of asphaltenes conversion in HT. Thus, resin I samples were characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy ($NMR^{+}H$ and $NMR^{13}C$) and elemental analysis, to study their structure, functional groups and verify possible changes due to HT upon this fraction. Then, their interfacial tension was measured on a water/toluene medium and their critical micelle concentration (CMC) was calculated. Their dispersant power was evaluated using dispersion method and Oliensis spot test (1933), carrying out in first place, experiments upon several crude oils: Furrial, Musipán, Guafita and Carabobo; on the other hand, Oliensis spot test was carried out with Musipán asphaltenes and chosen resin samples. Main results are: HT reached asphaltene percentage conversions between 21.87% and 49.37%. Resins I composition was affected by HT and their molecular structure had changes too, which was proved by differences between their FT-IR spectra before and after HT and their structural parameters. Regarding to their surfactant properties, it was proved that HT didn't affect resins I behavior, but purifying did it improve both their interfacial tension and CMC. Modified resin I samples were able to stabilize asphaltenes within Furrial crude oil, but this behavior wasn't the same in other crudes treated in this work; nevertheless, after purifying the resins, all of them stabilized 100% of asphaltenes in all four crude oils that were treated during the test. The best stabilization behavior reached in Oliensis spot test was in sample 5, with 55,56% heptol in volume, at 0,75% m of resins.

Keywords: resins, crude oil, asphaltenes, precipitation, natural surfactants, dispersion, hydrotreatment.

ÍNDICE GENERAL

		Pág.
INTRODUCCIÓN……		1
CAPÍTULO I: EL PROBLEMA……		3
1.1	Descripción del problema……..	3
1.2	Formulación del problema…….	6
1.3	Objetivos……	7
1.4	Justificación……..	8
1.5	Limitaciones y alcances……..	9
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO……..		11
2.1	Antecedentes de la investigación…….	11
2.2	Bases teóricas……..…….	22
2.2.1	Petróleo y familias que lo componen……..	22
2.2.2	Problemas operativos debido a los asfaltenos…….	29
2.2.3	Herramientas que ayudan a predecir la precipitación de asfaltenos……	31
2.2.4	Control de los problemas de precipitación de asfaltenos en la industria……..	33
2.2.5	Evaluación de aditivos dispersantes de asfaltenos…….	38
2.2.6	Mejoramiento de crudos por hidrotratamiento (HT)…….	40
2.2.7	Reacciones principales en el HT……..	41
2.2.8	Catalizadores en el HT……	45
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO……		47
3.1	Materiales, reactivos y equipos empleados……	48
3.1.1	Crudos…….	48
3.1.2	Reactivos e insumos..……	49

3.1.3 Disolventes…… 49

3.1.4 Equipos…….…. 50

3.2 Metodología de la investigación…….. 56

3.2.1 Planificación y aplicación de los experimentos de hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora…….. 56

3.2.1.1 Síntesis de los catalizadores de Ni_2B para el HT del crudo Mora……. 58

3.2.1.1 Aplicación de las reacciones de hidrotratamiento…….. 61

3.2.2 Fraccionamiento del crudo Mora, antes y después de las reacciones de HT…….. 62

3.2.2.1 Separación de las fracciones de resinas I y asfaltenos a partir de las muestras de crudo…… 63

3.2.2.2 Separación del catalizador a partir de los sólidos asfalténicos en el fraccionamiento…… 64

3.2.2.3 Purificación de las muestras de resinas I por cromatografía de elución en columna…… 67

3.2.3 Cálculo del porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT… 69

3.2.4 Caracterización de las muestras de resinas I obtenidas en el fraccionamiento…… 70

3.2.4.1 Análisis elemental……. 70

3.2.4.2 Espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT IR)……. 70

3.2.4.3 Resonancia magnética nuclear…… 71

3.2.5 Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas I, obtenidas en las reacciones de HT…….. 71

3.2.6 Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas 72

3.2.6.1 Método de dispersión…….. 73

3.2.6.2 Umbral de floculación de asfaltenos (Método de Oliensis)…… 74

3.2.7 Comparación del poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto comercial…..... 77

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS……. 78

4.1 Aplicación de los experimentos de Hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora, a distintas condiciones y fraccionamiento de todas las muestras…….…….. 79

4.2 Porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT…… 85

4.3 Caracterización de las resinas I del crudo Mora HT y no HT, empleando métodos espectrométricos de análisis……. 88

4.3.1 Espectros de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)… 88

4.3.2 Ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN)……. 94

4.3.3 Análisis elemental (CHNS)…….. 100

4.4 Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas obtenidas en las reacciones de HT…… 102

4.5 Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas…… 111

4.5.1 Método de dispersión……. 112

4.5.2 Umbral de floculación de asfaltenos……. 119

4.6 Comparación del poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto dispersante comercial…..... 123

CONCLUSIONES……... 125

RECOMENDACIONES……. 127

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS…….. 128

APÉNDICES…….. 138

A Cálculos típicos…… 139

B Difractogramas de rayos X de los catalizadores sintetizados……. 163

C Espectros FT-IR de las muestras de resinas I…….…….. 167

D Espectros RMN^{+}H y RMN^{13}C de las muestras de resinas I…. 172

E Tablas de datos para el análisis de la tensión interfacial en las distintas muestras de resinas I……...… 190

F Tablas de datos correspondientes al método de dispersión…... 198

ÍNDICE DE TABLAS

No.		Pág.
2.1	Composición elemental y masas moleculares de resinas naturales asociadas al crudo con diferentes orígenes…….	25
2.2	Diferencias estructurales encontradas en resinas I y II provenientes de algunos crudos venezolanos……..	26
3.1	Condiciones de operación para las reacciones de HT……	57
4.1	Resultados del fraccionamiento de las muestras de crudo Mora……...	83
4.2	Conversión de asfaltenos en el HT del crudo Mora……..	85
4.3	Muestras de resinas I seleccionadas para evaluar sus espectros IR…….	89
4.4	Señales principales y grupos funcionales correspondientes según la interpretación de los espectros FT-IR de resinas asociadas al crudo…….	90
4.5	Parámetros estructurales de muestras seleccionadas de resinas I de acuerdo a los espectros de $RMN^{+}H$…….....	98
4.6	Resultados del análisis elemental en muestras seleccionadas de resinas I……	100
4.7	Relaciones atómicas en las muestras de resinas I analizadas	101
4.8	Concentración micelar crítica (CMC) calculada para las disoluciones de resinas I…….	104
4.9	Resultados del sub fraccionamiento en muestras seleccionadas de resinas I, al aplicar cromatografía de elución en columna……	106
4.10	Concentración micelar crítica para las muestras de resinas sub fraccionadas…….	110

4.11 Composiciones de los crudos a emplear en el método de dispersión……. 112
4.12 Resultados del método de dispersión en el crudo Furrial…. 113
4.13 Resultados del método de dispersión en el crudo Musipán…. 114
4.14 Resultados del método de dispersión en el crudo Guafita….. 115
4.15 Resultados del método de dispersión en el crudo Carabobo... 116
4.16 Resultados del método de dispersión sobre el crudo Furrial empleando las muestras de resinas sub fraccionadas…… 117
4.17 Resultados del método de dispersión sobre el crudo Musipán empleando las muestras de resinas sub fraccionadas…… 118
4.18 Resultados del método de dispersión sobre el crudo Guafita empleando las muestras de resinas sub fraccionadas…… 118
4.19 Resultados del método de dispersión sobre el crudo Carabobo empleando las muestras de resinas sub fraccionadas……. 119
4.20 Resultados del umbral de floculación sobre los asfaltenos del crudo Musipán usando muestras seleccionadas de resinas I.. 120
4.21 Resultados del método de dispersión empleando un producto comercial…… 123
A.1 Volúmenes requeridos de disolución madre para preparar las disoluciones menos concentradas de las muestras de resinas I…… 151
E.1 Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso…… 191
F.1 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 0 de resinas I… 199
F.2 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 1 de resinas I… 199
F.3 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 2 de resinas I… 199
F.4 Medidas experimentales del método de dispersión sobre

varios crudos para disolución de la muestra 3 de resinas I… 200
F.5 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 4 de resinas I… 200
F.6 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 5 de resinas I… 200
F.7 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 6 de resinas I… 201
F.8 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para la disolución del producto comercial…… 201
F.9 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 0 de resinas I sub fraccionadas……. 201
F.10 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 2 de resinas I sub fraccionadas…….. 202
F.11 Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 5 de resinas I sub fraccionadas……. 202

ÍNDICE DE FIGURAS

No.		Pág.
2.1	Modelos propuestos para describir posibles estructuras de asfaltenos y resinas……	24
2.2	Estructuras generales propuestas para las moléculas asfalténicas……..	28
2.3	Ejemplos de limpiadores mecánicos tipo *pig* usados en la industria petrolera……..	34
2.4	Diagramas de fases P-T empleados como apoyo en la descripción de las regiones termodinámicas donde hay precipitación de asfaltenos……..	36
3.1	Elementos del reactor Parr 4843, empleado para las reacciones de mejoramiento del crudo……..	50
3.2	Extractor Soxhlet durante la extracción en caliente de resinas I a partir de sólidos asfalténicos…….	51
3.3	Rotoevaporador durante la concentración de muestras de maltenos……	52
3.4	Elementos del equipo *Elementar Vario Macro Cube*…….	53
3.5	Tensiómetro de gota colgante empleado durante la investigación……	54
3.6	Esquema general de la secuencia de actividades seguida para la síntesis del catalizador de (Ni_2B) másico……	59
3.7	Esquema general de la secuencia de actividades seguida para la síntesis del catalizador de ($Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$)…….	61
3.8	Esquema de fraccionamiento de las muestras del crudo, según la norma IP-143 modificada……	65
3.9	Esquema de la cuantificación del catalizador en los sólidos	

	asfalténicos del fraccionamiento…….	66
3.10	Esquema del subfraccionamiento o purificación de las muestras de Resinas I por cromatografía de elución en columna…….	69
3.11	Procedimiento seguido para las mediciones de tensión interfacial en medio acuoso, de las muestras de resinas I…	72
3.12	Procedimiento seguido en el método de dispersión…….	75
3.13	Esquema de aplicación del método de Oliensis o método de la mancha…….	76
4.1	Difractograma de rayos X del catalizador másico de Ni_2B....	81
4.2	Difractograma de rayos X del catalizador de $Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$….	82
4.3	Cambios en las composiciones másicas en el HT del crudo Mora……	84
4.4	Comparación de la conversión de asfaltenos en el HT a 270ºC, empleando distintos catalizadores…….	87
4.5	Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 0: crudo Mora sin HT…….	89
4.6	Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 2: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$…….	92
4.7	Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 4: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de Ni_2B másico……	93
4.8	Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 5: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de $Ni\text{-}Mo/\gamma Al_2O_3$……	93
4.9	Espectro $RMN^{+}H$ de la muestra 0: crudo Mora sin HT…….	95
4.10	Espectro $RMN^{+}H$ de la muestra 0: ampliación de la zona de 0 a 9 ppm……..	95
4.11	Espectro $RMN^{13}C$ de la muestra 0: crudo Mora sin HT……..	96
4.12	Espectro $RMN^{13}C$ de la muestra 0: ampliación de 65 a 180 ppm…….	97
4.13	Espectro $RMN^{13}C$ de la muestra 0: ampliación de 0 a 50 ppm…….	97

4.14 Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de su concentración……. 103

4.15 Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de la concentración, para las muestras sub fraccionadas 0, 2 y 5…….. 107

4.16 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 0 (patrón) antes y después del sub fraccionamiento…… 108

4.17 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 2 antes y después del sub fraccionamiento…… 109

4.18 Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 5 antes y después del sub fraccionamiento…….. 109

4.19 Porcentaje de heptol con respecto a la concentración de surfactante (resinas I) empleada……..……. 120

4.20 Fracciones de pseudo componentes presentes en las muestras de resinas I: 0,2 y 5…… 121

A.1 Variación de la tensión interfacial frente a la concentración para la muestra 4…….. 154

A.2 Variación de la tensión interfacial frente al logaritmo natural de la concentración para la muestra 4…… 155

B.1 Difractograma de rayos X del catalizador másico de Ni_2B…... 164

B.2 Difractograma de rayos X del catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (soportado)…… 165

B.3 de rayos X usados como patrón de comparación…….. 166

C.1 Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 0……. 168

C.2 Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 2……. 169

C.3 Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 4……. 170

C.4 Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 5…….. 171

D.1 Espectro $RMN^{+}H$ de la muestra 0……. 173

D.2 Espectro RMN^{+}H de la muestra 0: ampliación de la zona de 0 a 9 ppm…….. 174
D.3 Espectro RMN^{13}C de la muestra 0…… 175
D.4 Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 65 a 180 ppm…….… 176
D.5 Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 0 a 50 ppm……. 177
D.6 Espectro RMN^{+}H de la muestra 2…… 178
D.7 Espectro RMN^{+}H de la muestra 2: ampliación de la zona de 0 a 10 ppm…..…….. 179
D.8 Espectro RMN^{13}C de la muestra 2…… 180
D.9 Espectro RMN^{13}C de la muestra 2: ampliación de la zona de 0 a 160 ppm…….. 181
D.10 Espectro RMN^{+}H de la muestra 4…… 182
D.11 Espectro RMN^{+}H de la muestra 4: ampliación de la zona de 0 a 9 ppm…….. 183
D.12 Espectro RMN^{13}C de la muestra 4…… 184
D.13 Espectro RMN^{13}C de la muestra 4: ampliación de la zona de 0 a 180 ppm…….. 185
D.14 Espectro RMN^{+}H de la muestra 5…… 186
D.15 Espectro RMN^{+}H de la muestra 5: ampliación de la zona de 0 a 9 ppm…….. 187
D.16 Espectro RMN^{13}C de la muestra 5…… 188
D.17 Espectro RMN^{13}C de la muestra 5: ampliación de la zona de 0 a 180 ppm……... 189

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera, a lo largo de las distintas etapas de su desarrollo, ha ido encarando numerosos retos operativos, relacionados con los tipos de crudo, sus yacimientos y los requerimientos particulares en los procesos de extracción, transporte y refinación; esta cadena de valor, con procesos de tanta complejidad, no está exenta de problemas operativos, los cuales requieren soluciones rápidas y eficientes, además de una rigurosa prevención, para evitar las cuantiosas pérdidas en una de las industrias más importantes del mundo actual. Uno de estos problemas operativos es la precipitación de asfaltenos, fenómeno que tiende a ocurrir en crudos livianos y medios, bien en la formación geológica y/o en las tuberías e instalaciones de transporte y que puede ocasionar la obstrucción de éstas, además de otros problemas aguas abajo en los procesos de refinación. Existen métodos correctivos para la precipitación de asfaltenos y métodos preventivos, de mayor efectividad, entre los cuales se encuentra el desarrollo de sustancias dispersantes para los asfaltenos, que se dosifican en las instalaciones de extracción/transporte y que replican un fenómeno que ocurre naturalmente en el crudo, como lo es la estabilización de los asfaltenos por parte de sus resinas naturales.

La presente investigación plantea entonces la evaluación de las propiedades dispersantes de la fracción de resinas (I) asociadas a un crudo pesado, mejorado a través de reacciones de hidrotratamiento (HT) bajo distintas condiciones de operación, sobre los asfaltenos de varios crudos. Para alcanzar este objetivo general, se aplicaron las reacciones de HT sobre el crudo Mora, en un reactor agitado, por carga, a una presión de 1000 psig, en un intervalo de temperaturas de 230ºC a 310ºC, 4 horas de operación y variando los catalizadores empleados en cada caso. Posteriormente, se realizó la separación de las muestras de crudo en sus fracciones, para obtener las resinas I correspondientes. A estas muestras de resinas I se les caracterizó su estructura, usando métodos espectrométricos, con los

cuales se pudieron realizar inferencias sobre los posibles grupos funcionales presentes. Además, se realizó un análisis de su comportamiento surfactante, usando medidas de tensión interfacial de disoluciones de resinas en tolueno, sobre un medio acuoso; finalmente, el estudio de sus propiedades estabilizantes se completó aplicando el ensayo de dispersión y el método de la mancha o ensayo de Oliensis, con los cuales se evalúa directamente el fenómeno de precipitación de asfaltenos y los posibles efectos que generaría el uso de las muestras de resinas I como aditivos sobre el crudo.

De esta forma, la estructura del trabajo contiene cuatro capítulos, donde se presenta de forma ordenada, el desarrollo que tuvo la investigación: el primer capítulo muestra el planteamiento del problema y las preguntas de investigación, junto con los objetivos específicos y la delimitación realizada, previo al desarrollo experimental; el segundo capítulo enumera un conjunto de trabajos científicos que sirvieron como antecedentes principales y cuyos aportes constituyeron premisas para la realización de la presente investigación, así como un compendio de definiciones fundamentales, que complementan el sustento teórico de la misma. El tercer capítulo detalla los reactivos, recursos, equipos e instrumental requerido para realizar el desarrollo experimental, así como la metodología seguida para el cumplimiento de cada uno de los objetivos específicos. El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos, así como las discusiones y análisis realizados, con los cuales se establecieron las conclusiones. Finalmente, la lista de conclusiones, recomendaciones y referencias bibliográficas, seguidas por los apéndices, en los cuales se incluyen cálculos típicos para poder reproducir los distintos ensayos, así como otras tablas y figuras complementarias, que sirven para apoyar los distintos resultados de este trabajo.

CAPÍTULO I
EL PROBLEMA

En este capítulo se desarrolla un conjunto de situaciones que afronta la industria petrolera en la actualidad, las cuales enmarcan el problema que se desea resolver por medio de esta investigación: proponer el empleo de una fracción asociada a un crudo pesado, como posible agente dispersante de los asfaltenos. De igual forma, la presente sección detalla los objetivos específicos planteados, la delimitación que tendrá este trabajo y las limitaciones que se presentan para el cumplimiento de los distintos objetivos.

1.1 Descripción del problema

La Universidad de Carabobo, aparte de sus actividades tradicionales de enseñanza y formación profesional, maneja también diversos proyectos de investigación por áreas, tendientes a aportar soluciones e innovación para la industria nacional. Particularmente, el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), ubicado en la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT), lleva a cabo diversas investigaciones en temas petroleros y afines, con objeto de contribuir en el desarrollo de mejoras a procesos existentes, nuevas metodologías y aportar soluciones a cualquier problema operativo que se presente en la industria, especialmente las áreas petrolera y petroquímica. De esta forma, el presente trabajo pertenece a la línea de investigación “Fisicoquímica de los Hidrocarburos”.

Ahora bien, término petróleo -o crudo- es definido (Ancheyta y Speight, 2007), como una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos, que presenta cantidades variables de azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), que le aportan distintas propiedades fisicoquímicas; también se presentan constituyentes

metálicos, especialmente aquellos que incluyen níquel (Ni) y vanadio (V), los cuales mayormente se encuentran en los crudos más densos. El petróleo se puede dividir en cuatro familias principales de compuestos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). Estos compuestos, aunque de estructuras moleculares y propiedades distintas, forman una suspensión coloidal, que se encuentra en equilibrio dentro de sus yacimientos (Whiehe y Liang, 1996).

La industria petrolera, desde su despunte a finales del siglo XIX, hasta la actualidad, se ha convertido en uno de los pilares fundamentales de la economía mundial, razón por la cual, sus procesos de explotación, transporte y refinación, más todos los fenómenos involucrados en los mismos, son temas muy importantes dentro de la Ingeniería. Sin embargo, la mayor parte de los recursos petroleros en el mundo, ya sean como producción activa o en forma de reservas, se encuentran como hidrocarburos pesados y extra pesados, que acompañados de una alta viscosidad, y la presencia de ciertos elementos, dificultan su obtención, transporte y procesamiento. Tales dificultades se traducen en general, en procesos más costosos y un menor valor económico de los crudos de este tipo.

Según la clasificación planteada por Alboudwarej *et al.* (2006), el petróleo liviano e intermedio (convencional) representan en suma, sólo el 30% de las reservas mundiales de hidrocarburos para esa fecha, mientras que el crudo pesado (CP), extra pesado (XP) y las arenas bituminosas totalizan 70% del total. De esta forma y de acuerdo al análisis anterior, el desarrollo de procesos que permitan la explotación, manejo y refinación de CP y XP, ha adquirido una importancia singular durante los años más recientes.

Particularmente, estos crudos están asociados, a un mayor contenido de asfaltenos, los cuales son definidos por Ancheyta *et al.* (2003) como “una familia de compuestos de moléculas complejas, constituidas básicamente por aromáticos polinucleares condensados, unidos a cadenas alquílicas, cicloalquílicas y heteroátomos”. Los asfaltenos, se mantienen estabilizados en el seno del crudo,

debido a la acción surfactante natural de las resinas y compuestos tensoactivos, pero son insolubles en presencia de un exceso de alcanos ligeros. En base a este comportamiento, se ha establecido una definición más objetiva y reproducible: los asfaltenos están representados por la fracción de un crudo, que precipita en presencia de un exceso de parafinas de baja masa molecular, generalmente n-pentano o n-heptano, pero son solubles en tolueno y otros disolventes aromáticos. (Gouald y Firoozabadi, 2002; Ancheyta y Speight, 2007). Por su parte, las resinas naturales, si bien son moléculas polares y similares en su estructura, tienen un comportamiento intermedio entre los asfaltenos -altamente polares- y los maltenos -poco polares-, lo cual, junto con otras propiedades específicas, permite su acción como un dispersante natural de los primeros (Gouald y Firoozabadi, 2004).

En la industria petrolera se han observado y documentado numerosos problemas operativos, causados por los asfaltenos -en crudos medianos y también en hidrocarburos pesados-, desde los procesos de extracción como tal, debido a la formación de precipitados en el interior del pozo, y/o a lo largo de las líneas de transporte, donde los daños pueden abarcar desde la disminución del diámetro efectivo de tuberías e instalaciones, hasta la total obstrucción de las mismas. Por otra parte, la presencia de los asfaltenos en un crudo alimentado al proceso de refinado, también es fuente de posibles problemas operativos aguas abajo, por su tendencia a precipitar en las distintas etapas de destilación, envenenar lechos de catalizadores, entre otros, como lo indican Ancheyta y Speight (2007).

Por esta razón, se han planteado diversas medidas correctivas, para solucionar los problemas causados por la deposición de los asfaltenos en pozos, tuberías e instalaciones petroleras, como los métodos mecánicos, limpiezas químicas con disolventes, entre otros. Es de hacer notar los costos económicos, logísticos y el tiempo fuera de servicio, que supone la aplicación de muchas de estas técnicas en los procesos mencionados. Además de dichas medidas correctivas, también se han desarrollado medidas y procedimientos preventivos, encargados de evitar la precipitación de sólidos en las instalaciones petroleras: estos métodos básicamente

consisten en la inyección de productos surfactantes, encargados de mantener los asfaltenos en suspensión coloidal (peptización), reforzando así, la acción que naturalmente ejercen las resinas (Al-Sahhaf *et al.* 2002). Es de destacar que, los nuevos desarrollos de esta tecnología de surfactantes, apuntan hacia sustancias naturales, con buen desempeño y una baja tasa de aplicación, a fin de disminuir los costos operativos de la extracción y el transporte de los crudos.

De esta forma, la meta fundamental de esta investigación es evaluar las propiedades dispersantes, estabilizantes que tienen las resinas (I) modificadas, provenientes del crudo Mora hidrotratado, sobre los asfaltenos en distintos crudos, a escala de laboratorio. La muestra empleada en este caso, corresponde a un petróleo colombiano, de tipo pesado, cuya selección obedece a que el mismo presenta una composición másica de resinas de aproximadamente 80% (Llanos y Pirona, 2014).

A tal efecto, las muestras de crudo se separarán empleando n-hexano y la fracción objeto de estudio será el sólido que precipita. De éste, se separarán las resinas (I), obtenidas por lavado y se caracterizarán, en cuanto a su estructura molecular y grupos funcionales, usando métodos espectrométricos. Por otra parte, también se evaluará la capacidad que tienen las resinas modificadas, producto de las reacciones de hidrotratamiento (HT), para dispersar al crudo. Finalmente, las resinas del crudo hidrotratado, se compararán con un dispersante comercial, a fin de evaluar su estabilidad con productos que la industria emplea hoy día, para evitar y/o contrarrestar los problemas debido a precipitación de asfaltenos.

1.2 Formulación del problema

¿Podrá la fracción de resinas modificadas obtenida, tener una actividad peptizante en el crudo pesado, suficiente para evitar la precipitación de los asfaltenos en un crudo?

¿Será mejor la actividad estabilizante de la fracción de resinas modificada, en comparación con la misma fracción, en un crudo sin hidrotratar?
¿Se podrá obtener una fracción de resinas modificadas, que sea lo suficientemente estable en sus propiedades de dispersión, con respecto a un producto comercial usado en la industria?

1.3 Objetivos

Objetivo general:

Evaluar las propiedades dispersantes de las resinas (I) modificadas, provenientes de un crudo pesado hidrotratado, sobre los asfaltenos en distintos crudos.

Objetivos específicos:

1. Efectuar el hidrotratamiento sobre el crudo Mora, a distintas condiciones.

2. Fraccionar el crudo Mora, antes y después de las reacciones de hidrotratamiento.

3. Determinar el porcentaje de conversión de los asfaltenos en el hidrotratamiento.

4. Caracterizar las resinas del crudo Mora hidrotratado y no hidrotratado, empleando métodos espectrométricos de análisis.

5. Evaluar la tensión interfacial sobre las resinas obtenidas en las reacciones de hidrotratamiento.

6. Evaluar la capacidad dispersante de las resinas obtenidas.

7. Comparar el poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto dispersante comercial.

1.4 Justificación

La presente investigación plantea la búsqueda de una alternativa al empleo de dispersantes comerciales, basada en una fracción de las resinas naturales, asociadas un crudo pesado (CP) hidrotratado, para evitar la precipitación de los asfaltenos, durante los procesos de extracción, transporte y refino; por esta razón, su relevancia fundamental apunta hacia la industria petrolera, como justificación práctica, debido a que es en ésta, donde se requieren nuevos aditivos que eviten formación de agregados asfalténicos, pero con tasas de aplicación bajas, de tal manera que los costos de explotación y procesamiento no se incrementen y a la vez no representen un impacto ambiental en su manejo, por formulaciones con elementos altamente contaminantes. Adicionalmente, el desarrollo de este tipo de aditivos busca la sustitución aguas arriba, de los métodos mecánicos, fundamentalmente correctivos, que aún emplea la industria petrolera para solucionar situaciones de obstrucción por asfaltenos, en líneas e instalaciones petroleras y que generan tantas pérdidas económicas y de tiempo.

En el caso de Venezuela, adicionalmente se presenta una situación de relevancia: los crudos que se explotan y que tienen mayor rentabilidad, presentan este tipo de problemas operativos, producto de la precipitación de los asfaltenos durante la extracción y el transporte del petróleo; por otra parte, la industria venezolana actualmente emplea dispersantes comerciales, lo cual constituye un incremento en los costos asociados a la explotación petrolera.

En el plano institucional, este trabajo, al estar ubicado dentro de una de las líneas de investigación del Laboratorio de PHD, de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT-UC), constituye un nuevo estudio en dicha área y a partir de sus resultados, podrá servir como antecedente a futuras investigaciones con CP. Por otra parte, la tesis de maestría en cuestión, pertenece a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad de Carabobo, representando un aporte más, a los conocimientos multidisciplinarios que guarda la Dirección de Postgrado y que sirven tanto para solucionar diversas situaciones en la industria, como para fines didácticos y/o de investigación.

Ahora bien, a nivel personal, esta investigación constituye un requerimiento fundamental, para culminar la Maestría en Ingeniería de Procesos, con la mejora profesional que esto representa, y además, representa una oportunidad para la autora, de incursionar en el área de investigación en hidrocarburos, a través de esta experiencia y poder ascender a nivel docente en la Universidad de Carabobo.

1.5 Limitaciones y alcances

Dentro de la planificación de esta investigación, se presentan ciertas limitaciones, abordadas a continuación:

En primer lugar, la mayoría de las investigaciones acerca de los asfaltenos o las resinas asociadas al crudo, se centran en realizar una separación SARA, con cromatografía de líquidos para separar los maltenos, y posteriormente, analizan la totalidad de la fracción de las resinas, no de manera específica hacia la corriente de resinas (I), o resinas (II). Debido a esto, se presentan menos antecedentes que estudien exclusivamente la corriente de resinas (I), y por ello, el comportamiento esperado antes de llevar a cabo la parte experimental, sería el de la totalidad de las resinas asociadas a un crudo.

Por otra parte, y una de las razones por las cuales se ha delimitado la investigación a analizar la corriente que coprecipita con los asfaltenos, sin hacer análisis comparativos con la corriente global de resinas (I y II en conjunto), es debido a la dificultad para obtener ciertos reactivos e insumos, que serían necesarios para aplicar técnicas como la separación SARA por cromatografía de líquidos.

Adicionalmente, está la imposibilidad de aplicar un diseño estadístico de experimentos para analizar la etapa de HT, debido a los costos, disponibilidad de equipos, reactivos, disolventes e insumos que serían necesarios para completar el número de repeticiones necesarias en cada caso. También figura como limitante, el tiempo disponible para culminar la investigación; esta misma dificultad, más el punto de disponibilidad de ciertos reactivos y/o disolventes, ha hecho que se limite la cantidad de repeticiones de algunos experimentos planteados, sin perjuicio de los mismos, debido a las cantidades de reactivos y/o disolventes, que serían necesarios para tal fin y al tiempo que implica la realización de cada uno de éstos.

Por otra parte, la disponibilidad de ciertos equipos puede representar también una limitante a la hora de plantear una investigación de este tipo, ya que si bien se desea, para tener un estudio muy completo, validar ciertos resultados usando distintas técnicas de análisis instrumental, a pesar de que la Universidad de Carabobo dispone de laboratorios dotados con varios equipos para tales análisis, otros los poseen sólo institutos de investigación aplicada en industrias, como el caso de Intevep (Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo).

CAPÍTULO 2
MARCO TEÓRICO

En esta sección se presenta inicialmente y de forma resumida, un conjunto de investigaciones, orientadas principalmente hacia el análisis de crudos, de sus asfaltenos y la solución de los problemas de estabilidad por medio del empleo de sustancias con propiedades dispersantes, que han servido como antecedentes principales a este trabajo. En la segunda parte, se desarrolla un conjunto de definiciones que contribuyen a dar soporte a la investigación: se abordan las familias de compuestos que integran el petróleo, se consideran los problemas operativos generados por la precipitación de asfaltenos, los métodos que emplea la industria para resolver estas situaciones y particularmente, las soluciones que implican la adición de sustancias con propiedades surfactantes o estabilizantes sobre los asfaltenos. Por otra parte, se presentan los conceptos básicos que rigen el mejoramiento de crudos por hidrotratamiento, las reacciones principales que tienen lugar y los catalizadores empleados.

2.1 Antecedentes de la investigación

Palencia *et al.* (2012) trabajaron con reacciones de hidrotratamiento sobre el crudo extra pesado Carabobo, con el objeto de mejorar su composición y sus propiedades, así como evaluar la estabilidad de los asfaltenos en el crudo mejorado. Las reacciones de HT se realizaron en un reactor por carga, variando la temperatura en el intervalo de 300 a 400℃, con presión de 70 bar y en presencia de un catalizador mesoporoso (NiMo/MCM-41), sintetizado en el Laboratorio de Superficie del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Todas las muestras fueron fraccionadas empleando n-heptano y luego, por cromatografía de elución en columna. Adicionalmente, se aplicó el método de dispersión y el umbral de

floculación (Método de Oliensis), para verificar la estabilidad de los asfaltenos en las muestras de crudo, antes y después de las reacciones; también se caracterizaron los asfaltenos de todas las muestras, con la finalidad de evidenciar los cambios a nivel de grupos funcionales, relaciones atómicas, composiciones, entre otros.

En cuanto a sus resultados, inicialmente destaca que todas las reacciones de HT mejoraron la composición del crudo; sin embargo, a 370°C se obtuvo una mejora sustancial en los saturados, (de 10 a 20% másico), con respecto a las demás temperaturas; igual caso con la composición de aromáticos, que aumentó de 30 a 42%; por su parte, los asfaltenos disminuyeron, de 9% en la muestra original, a 6% másico. Por su parte, la aplicación del análisis FTIR reveló que el HT también tuvo impacto en la estructura promedio de los asfaltenos del crudo Carabobo.

En la presente investigación se aplicaron reacciones de HT sobre un crudo pesado, al igual que el estudio realizado por Palencia *et al.* (2012) y se empleó un reactor por lotes, con características similares; la diferencia principal entre ambas investigaciones, es que en el caso de Palencia *et al.* (2012), sus objetivos estuvieron enfocados específicamente hacia el proceso de mejoramiento del crudo por HT y en el caso de las pruebas de estabilidad de asfaltenos, éstas se realizaron para identificar si había alteraciones estructurales en los asfaltenos, que pudieran promover su precipitación.

Valbuena *et al.* (2012), separaron las resinas I y II, en muestras de varios crudos venezolanos: Furrial, Ceuta, Cerro Negro (Carabobo) y Hamaca (Ayacucho), para aplicarles distintas técnicas instrumentales de caracterización, identificarlas estructuralmente y con ello, establecer relaciones funcionales, verificar los tipos de interacción que ejercen y que explican su acción peptizante en los asfaltenos. Un punto importante en este trabajo, fue plantear la distinción entre las resinas I, las cuales coprecipitan con los asfaltenos en la separación primaria con alcanos, de las resinas II, aquellas que permanecen en la fase líquida, formando parte de los maltenos.

El proceso experimental inició con la separación primaria de las muestras de crudo, usando n-heptano. La fase que precipitó, se sometió a un proceso de extracción Soxhlet, para separar las resinas I de los asfaltenos; para las resinas II, éstas se obtuvieron a partir de los maltenos, por cromatografía de adsorción por columna, usando sílice gel como adsorbente. Para la caracterización se emplearon las técnicas instrumentales de osmometría de presión de vapor (VPO) para determinar la masa molar promedio (en número) de las resinas, análisis elemental, FTIR y RNM^{13}C para determinar grupos funcionales a través de estos métodos espectrométricos.

Los resultados de su masa molecular mostraron que para todas las muestras analizadas, las resinas I presentaron menor masa que las resinas II de un mismo crudo; además, se consideró un parámetro de estabilidad operacional para cada crudo, con el cual se identificó a Furrial y Ceuta, como inestables, mientras que Cerro Negro y Hamaca, se marcaron como estables. Con el análisis elemental, establecieron que el mayor contenido de átomos de O y S presente en las resinas tipo II, podría ser el responsable de una mejor interacción con los asfaltenos, para evitar su agregación. Por otra parte, el análisis por métodos espectrométricos, sugiere la presencia de cadenas alquílicas más largas para el caso de las resinas II; además, la presencia de grupos carboxilo (-COOH) en las resinas de las muestras identificadas como estables, se asocia a una mayor capacidad para formar interacciones de tipo puentes de hidrógeno, con los grupos básicos presentes en los asfaltenos.

Su principal aporte al presente trabajo, es se consideró la misma metodología de separación de las resinas I, empleada por Valbuena *et al.* (2012), pero teniendo como objeto de estudio a las resinas I del crudo Mora; también se aplicaron métodos espectrométricos: infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental. Como principal diferencia entre ambos trabajos está que en la presente investigación el objetivo general fue evaluar solamente la fracción de

resinas I; adicionalmente, se realizaron también estudios de las posibles propiedades tensoactivas de las resinas I y algunos análisis para verificar sus propiedades dispersantes.

Ghloum *et al.* (2010) evaluaron el comportamiento de seis sustancias como inhibidores de precipitación de asfaltenos, en muestras de crudo de distintas ubicaciones en Kuwait, en las cuales se presentan problemas operativos importantes, por deposición de asfaltenos. Las 6 sustancias inhibidoras evaluadas fueron: 3 muestras de productos comerciales (identificadas como A, B y C) y 3 muestras correspondientes a cortes pesados de refinación (diesel, LCO y HCO). Los crudos a tratar fueron el MG-130 y MG-144, crudos de la región sureste, MN-33 y MN-39, del campo Minagish.

Inicialmente, se evaluaron todas las propiedades físicas de las muestras de crudo y se aplicó el análisis SARA, por cromatografía de elución en columna. Por su parte, las muestras de inhibidores, tanto comerciales como no comerciales, fueron caracterizadas en sus propiedades físicas y las comerciales pasaron por un análisis SARA. Este análisis arrojó que el aditivo A tuvo la mayor composición en resinas (76%), frente a sus contrapartes B (18,2%) y C (6,89%). Seguidamente, se analizaron las propiedades dispersantes de todas las muestras de inhibidores, a través del método del umbral de floculación, valorando con n-heptano.

Como resultado más relevante, se tuvo que el inhibidor comercial A evaluado, con alto porcentaje en resinas, resultó más adecuado para los crudos MG-144, MN-39 y MN-33, con una tasa de aplicación óptima que varió entre 0,8 a1,0 % para una inhibición de 100%. Para el caso de los inhibidores no comerciales probados, el LCO tuvo los mejores resultados de su tipo, con una inhibición de 37,8 a 56,8% en las muestras de crudo tratadas, con una tasa de aplicación de 20% másico.

La diferencia fundamental de la presente investigación, con respecto a la realizada por Ghloum *et al.* (2010) está en las características de la celda donde se realizó el

ensayo del punto de floculación de asfaltenos, puesto que los investigadores mencionados, emplearon una celda a condiciones de temperatura y presión específicas, tratando de reproducir lo mejor posible, las condiciones del reservorio donde serían inyectados los distintos aditivos en su aplicación industrial.

Gafanhao, *et al.* (2008), trabajaron en la determinación del punto de precipitación de los asfaltenos, por tres métodos distintos, en muestras de varios crudos venezolanos: Furrial, Cerro Negro (actual Carabobo), Boscán, Hamaca (actual Ayacucho), Jobo y Merey. Inicialmente se hizo la caracterización inicial de todas las muestras y luego se aplicó el ensayo de umbral de floculación de asfaltenos, tomando como base la valoración de muestras al 50:50 de crudo y tolueno, con n-heptano; todos los métodos fueron corridos en simultáneo, para garantizar la parada de las valoraciones en un solo punto.

El método de la mancha tomó una medida visual; el segundo método aplicado fue el conductimétrico, monitoreando los cambios en la conductividad eléctrica de la muestra, con cada adición del alcano; de esta forma, el punto de precipitación se apreciaría como el pico superior en la curva de conductividad en función al porcentaje másico de n-heptano. El tercer método fue el reológico, donde la variable medida fue la viscosidad dinámica con la adición de n-heptano.

En forma general, se obtuvo que las medidas a través de las distintas variables sirvieron para corroborar los resultados obtenidos con el método visual de la mancha. Sin embargo, es de hacer notar que los investigadores hallaron un comportamiento diferente en el caso del crudo Furrial, que fue atribuido a la naturaleza de las interacciones en el crudo, que probablemente presenten algunas diferencias con respecto a otras muestras estudiadas por métodos reológicos. El principal aporte de la investigación se Gafanhao *et al*. (2008) al presente trabajo, fue la disposición de distintos métodos para evaluar el ensayo de punto de floculación de asfaltenos en laboratorio, además de presentar una forma de validación del

método visual de la mancha, al ser comparado con medidas de otras variables que permiten obtener mayor exactitud en los resultados.

Por su parte, Secuiu (2008) realizó una investigación sobre las características y el comportamiento dispersante de las resinas II, provenientes del crudo Carabobo hidrotratado, con distintos catalizadores. En este caso, las muestras de trabajo fueron los maltenos correspondientes a crudos hidrotratados con varios catalizadores. Inicialmente se aplicó el fraccionamiento a las muestras, con la cromatografía de elución en columna sobre sílice gel. Posterior a esto, se realizó la caracterización, por los métodos de RMN^{13}C y FTIR, a fin de determinar grupos funcionales, estructuras fundamentales y evidenciar los posibles cambios con respecto al crudo sin mejorar; también se hicieron mediciones de la tensión interfacial en cada una de las muestras de las resinas. En cuanto a la estabilidad, en esta investigación se aplicaron los métodos de umbral de floculación y el método de dispersión.

Los resultados más importantes muestran que, a través del análisis SARA, la reacción que mejoró en mayor medida la composición de saturados y de aromáticos fue el caso sin catalizador, donde alcanzó un valor de 72%, seguida de la muestra catalizada con FeNiSbS por mezcla mecánica (con 68% global). Por otra parte, la caracterización espectrométrica de las resinas, reveló que, en forma general, la estructura de las mismas sufrió cambios durante el mejoramiento. Con respecto a los ensayos para verificar capacidad estabilizante de las resinas, en éstos se verificó que las muestras producto del HT, en general tuvieron mejor comportamiento sobre todos los crudos estudiados, con respecto a la muestra original.

El principal aporte de este trabajo a la presente investigación consistió en la metodología experimental y de análisis, empleada para los experimentos de tensión interfacial de las muestras; adicionalmente, también se empleó la metodología señalada en el caso del método de dispersión y umbral de floculación de asfaltenos. Por otra parte, la diferencia fundamental entre ambas investigaciones consistió en

que Secuiu (2008) tuvo como objeto de estudios las resinas II y partió de muestras de maltenos, las cuales a su vez provenían de crudos hidrotratados, mientras en el presente caso, la investigación incluyó desde el diseño de las reacciones de HT, la separación de las resinas I y los análisis correspondientes.

Borges y Acevedo (2007), realizaron una investigación sobre los asfaltenos y los surfactantes naturales del crudo extra pesado Carabobo, específicamente abordando un método de aislamiento de sus surfactantes naturales, partiendo de la técnica propuesta por Ramljak (1977) en un crudo yugoslavo, que consiste en la separación de compuestos ácidos en una columna cromatográfica, recirculando disolvente y sílice gel modificada con KOH. Los tipos de separación que se plantearon en este trabajo, están dados principalmente por parámetros de acidez y basicidad, pero también se incluye criterio de solubilidad y se tomó una muestra de asfaltenos. Posteriormente, las distintas fracciones se caracterizaron para obtener su masa molecular (usando VPO), constituyentes atómicos, relaciones H/C (análisis elemental) y sus grupos funcionales principales (métodos FTIR, RMN^{1}H y RMN^{13}C).

En un primer caso, el crudo se separó en FBN (fracción básica neutra) y FAG (fracción ácida general); la FAG se separó de forma sucesiva, con base a la solubilidad, obteniendo la FASH (fracción ácida soluble en n-heptano) y la FAIH (fracción ácida insoluble en n-heptano). La FBN también tuvo un tratamiento sucesivo, separando la AFBN (asfaltenos de la fracción básica neutra). A la última de las muestras simplemente se le aplicó la separación primaria de asfaltenos con n-heptano y una extracción Soxhlet, para eliminar las resinas que coprecipitaron. Como resultados, la FASH correspondió a una muestra de apariencia resinosa, mientras que la FAIH fue un sólido negro. Por otra parte, el análisis elemental de todas las muestras resultantes permitió establecer ciertas relaciones, por ejemplo entre AFBN, AC y FAIH todos los valores fueron muy similares, lo cual sugirió que la FAG tiene una fracción con estructura muy similar a la que tienen los asfaltenos en el crudo Carabobo. Los valores de masas moleculares corroboraron esta conclusión, resaltando además la presencia de dos fracciones bien diferenciadas en

la FAG. Finalmente, las pruebas espectrométricas demostraron la presencia de ácidos carboxílicos en la FAG y sumando todos los aportes anteriormente enumerados, dicha fracción estaría compuesta por dos tipos de compuestos: FASH, de estructura y aspecto resinoso y FAIH, de aspecto sólido negruzco, con alta masa molecular y propiedades correspondientes a los asfaltenos del crudo Carabobo.

El principal aporte a la presente investigación está en el empleo de métodos espectrométricos para identificar comportamientos y estructuras atribuidas a los surfactantes naturales presentes en el crudo (resinas); la principal diferencia planteada entre esta investigación, con respecto al presente trabajo, está en la metodología seguida para realizar la separación de las muestras de resinas I a partir de los crudos.

Navarro *et al.* (2004), trabajaron con resinas y asfaltenos provenientes del crudo pesado Castilla (Colombia), uno de los más resaltantes de su clase. El objetivo fundamental fue caracterizar por separado las resinas tipo I, tipo II y los asfaltenos del crudo, para posteriormente evaluar el poder estabilizante de las mismas, a condiciones específicas de presión y temperatura; en esta investigación se usó como agente de separación un disolvente parafínico, proveniente del campo Apiay (Apiasol), con alta composición de n-pentano e i-pentano.

La separación primaria de las muestras siguió aproximadamente los criterios señalados en las normas ASTM D-6560-11 y ASTM D-2007-12. La caracterización se realizó por medio del análisis elemental, FTIR, RMN^{1}H y RMN^{13}C y difracción de rayos X (DRX); también se determinó la masa molecular de las fracciones separadas, empleando osmometría de presión de vapor (VPO) y cromatografía de permeación por gel (GPC). Por su parte, la evaluación de los puntos de precipitación de las muestras se realizó por espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), a condiciones de 165 psig y 50°C, tomando como variable la transmitancia, por cada adición de titulante (Apiasol), para tres corridas: el crudo sin adición de resinas, crudo con 2,5% másico de resinas I y el crudo con 5% másico de resinas I.

La caracterización arrojó que las muestras de resinas II tienen mayor masa molecular que las resinas I y también mayor contenido de metales y heteroátomos, lo cual sugirió la presencia de mayores centros polares en las resinas II. Los métodos espectrométricos determinaron una mayor aromaticidad en las resinas II y presencia de cadenas alquílicas más largas; por su parte, para las resinas I se evidencian moléculas también con estructuras aromáticas, pero más compactas, punto que también se apoyó en la masa molecular más baja que la fracción anterior. En todos los casos, el análisis fue acompañado de una estructura molecular propuesta, de acuerdo a todos los puntos evaluados. Finalmente, la determinación del punto de precipitación mostró que las resinas I inhibieron la formación de agregados asfalténicos, evidenciando entonces el carácter estabilizante de las resinas I sobre los asfaltenos del crudo Castilla.

El principal aporte de la investigación de Navarro *et al.* (2004) al presente trabajo, está en la adaptación de las metodologías empleadas para separar las muestras, así como el empleo de algunos métodos espectrométricos combinados, con la finalidad de poder estimar la presencia de grupos funcionales específicos en las resinas, así como algunos criterios considerados en la evaluación de sus propiedades dispersantes. La principal diferencia entre ambos trabajos está en que la presente investigación sólo consideró las resinas I correspondientes al crudo Mora y además, la evaluación de sus propiedades tensoactivas se realizó usando la variable tensión interfacial.

Ancheyta *et al.* (2003), abordaron los cambios estructurales y de propiedades en los asfaltenos asociados a crudos pesados, que son mejorados por medio del HT, como medio para comprender los mecanismos de desactivación de los catalizadores usados en HT. El crudo empleado fue el Maya (pesado), el cual fue hidrotratado a distintas temperaturas; adicionalmente, se utilizó el crudo Itsmo, liviano, para hacer algunos análisis comparativos en cuanto a estructura y propiedades.

El HT se llevó a cabo en una planta piloto, con un reactor isotérmico, empleando catalizador comercial $NiMo/Al_2O_3$ de HPC, con 175 m_2/g de área específica superficial, 0,56 cm_3/g de volumen de poros, y 127 Á de diámetro promedio de poros. La reacción se aplicó a 4 temperaturas, en el intervalo de 380 a 440 °C y presión de 70 kg_f/cm^2. Posterior a las reacciones, se procedió a separar los asfaltenos de las muestras con y sin reacción, para poder realizar los análisis correspondientes: los asfaltenos se extrajeron de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM D-3279, con n-heptano como disolvente de separación primaria; seguidamente, se determinó el porcentaje másico de éstos en cada muestra; luego, se aplicaron análisis de metales y análisis elemental, para determinar parámetros de interés; la identificación de grupos funcionales y los posibles cambios estructurales en éstos se logró con RMN^1H y $RMN^{13}C$.

De acuerdo a la metodología anterior, los resultados obtenidos por los investigadores mostraron que el HT disminuyó los contenidos de Ni, V, S, N y también la composición de asfaltenos, respecto a la muestra sin mejorar, en especial a la temperatura más severa (440°C). Por otra parte, el análisis elemental mostró que, con los incrementos de temperatura, la fracción que permaneció como asfaltenos se hizo más aromática; su masa molecular también tuvo una disminución con el aumento de la temperatura, por lo cual pudo concluirse que estas moléculas predominantemente aromáticas, se hicieron más pequeñas.

El trabajo concluyó además que el HT, especialmente a las condiciones severas tuvo un impacto sobre la composición de la fracción asfalténica del crudo Maya y también sobre sus propiedades estructurales. Como punto adicional, al comparar los asfaltenos en las muestras hidrotratadas, con la misma fracción correspondiente al crudo Itsmo, se apreció que en todos los casos, pero especialmente a la mayor temperatura, las masas moleculares de los mismos resultaron menores que en Itsmo. Su principal aporte a la presente investigación está en las comparaciones realizadas con el análisis elemental en cada muestra luego del HT, así como la identificación de las posibles reacciones que tienen lugar en el HT a las condiciones

de reacción planteadas por los autores; sin embargo, la principal diferencia entre ambos trabajos está en el tipo de reactor usado, puesto que la presente investigación comprende el HT de un crudo pesado, pero en un reactor por lotes.

Goual y Firoozabadi (2002) evaluaron las resinas y los asfaltenos de 8 muestras de crudos ligeros, medios y pesados, los caracterizaron determinaron la polaridad de las fracciones, como un medio para explicar la relación entre ésta y la capacidad estabilizante de las resinas asociadas al crudo. La separación de las resinas partiendo de los maltenos se planteó bajo dos métodos: utilizando propano líquido, y a través de adsorción, de acuerdo a lo plateado en la norma ASTM D-2007 (1991a). El uso de estos dos métodos de trabajo correspondió a otra de las metas de la investigación: simplificar un método para separar las resinas del crudo. El momento dipolar de cada fracción se determinó a través de la medición de constante dieléctrica, índice de refracción y densidad de disoluciones diluidas de asfaltenos, resinas y crudo en tolueno.

Con los resultados de polaridad, esta investigación determinó que los asfaltenos de un crudo son más polares que sus resinas; sin embargo, al comparar entre varias muestras de crudo, los asfaltenos de una de ellas pueden ser menos polares que las resinas de otra. Por otra parte, los resultados de momento dipolar de las distintas fracciones de asfaltenos estuvieron en el intervalo de 3 a 7 D, de resinas de 2 a 3 D, y la fracción de saturados + aromáticos (S+A) se encontró que podía ser levemente polar, con valores menores a 1 D. En cuanto a los métodos de separación que fueron extensamente abordados en esta investigación, se encontró que los asfaltenos precipitados con alcanos pesados son más polares que los obtenidos con precipitación por n-pentano; por otra parte, la separación de las resinas con propano líquido, sólo extrajo la parte más polar, con respecto a las resinas obtenidas por adsorción de la corriente de maltenos separados con n-pentano.

Como principal aporte de la investigación al presente trabajo está la diferenciación de las resinas asociadas a un crudo y sus asfaltenos, por medio de su polaridad,

pero también lo similar en las estructuras de resinas y asfaltenos de un mismo crudo, hecho que también sirvió como soporte a la hora de realizar los estudios de propiedades tensoactivas y dispersantes de las resinas consideradas en la presente investigación.

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Petróleo y familias que lo componen

El petróleo o *crudo* constituye una mezcla muy compleja, formada principalmente por hidrocarburos de distintos tipos, donde también se encuentran compuestos con presencia de heteroátomos, como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados, en especial el níquel (Ni) y el vanadio (V). Dada la variedad de composiciones de éstos que puede tener el crudo, sus propiedades físicas, como la densidad, la viscosidad, su color y su volatilidad presentan también amplios intervalos (Ancheyta y Speight, 2007).

La complejidad de estos sistemas hace que cada crudo presente una combinación específica en cuanto a su composición y sus propiedades, lo que a su vez hace imposible el análisis individual de todos sus tipos de moléculas (Aske, 2002); por esta razón, los crudos se suelen analizar a través de su división en 4 fracciones, atendiendo a su estructura y sus propiedades, especialmente la polaridad y la solubilidad: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Se debe destacar también que, al tratarse de un sistema continuo, no es posible discretizar completamente las familias del crudo ni lograr separaciones perfectas entre éstas, especialmente en el caso de los aromáticos y las resinas.

Saturados

En esta definición de familias, los saturados son los hidrocarburos de tipo alcanos, que presentan únicamente enlaces simples C-H, de tipo covalente, tanto en la forma lineal (C_nH_{2n+2}), como en forma cíclica (C_nH_{2n}). Estos compuestos de estructura

tridimensional, presentan muy baja polaridad y en el caso del crudo, representan la familia de mayor valor económico, por su aplicación como base para los principales combustibles líquidos (gasolinas) (Wauquier, 1994).

Aromáticos

Los aromáticos son aquellos compuestos que presentan uno o más anillos bencénicos (C_6H_6), unidos o no a cadenas alifáticas. Sus moléculas de núcleos planos presentan mayor polaridad que la familia de saturados y en el caso de los crudos, representan el segundo grupo en valor económico, por sus numerosas aplicaciones en la industria (Wauquier, 1994).

Resinas naturales

Las resinas son compuestos cuyas estructuras están formadas por anillos aromáticos policondensados, enlazados a cadenas alquílicas largas, con presencia de heteroátomos (fundamentalmente O, S y N) y metales (Ni y V) en pequeñas cantidades. Sus moléculas presentan centros de alta polaridad y extremos de menor polaridad, lo cual permite que tengan actividad dispersante (Speight, 2007; Firoozabadi, 1999). Sin embargo, la complejidad en sus estructuras no permite establecer un único modelo para las resinas, sino que en base a sus propiedades y caracterizaciones, se manejan estructuras propuestas, e incluso para diferenciarlas de los aromáticos y asfaltenos se usa preferentemente una definición operacional: corresponden a la fracción del crudo que es soluble en alcanos livianos como el n-pentano o el n-heptano y que puede adsorberse sobre ciertos materiales activados como arcillas (bentonitas), sílice gel, alúmina, siendo insolubles en propano líquido (Andersen y Speight, 2001; Goual y Firoozabadi, 2004).

Es importante destacar que, debido al uso de definiciones operacionales para diferenciar a este grupo de compuestos, algunas de las propiedades de las resinas pueden variar, dependiendo del disolvente o el método de separación empleado, siendo este punto un objeto de estudio en algunos trabajos consultados (Zhao *et al.* 2009).

Otras propiedades que permiten distinguir las resinas de los asfaltenos son la relación H/C, que en éstas oscila entre 1,2-1,7, mayor que en los asfaltenos (0,9-1,2); también su masa molecular, que en general es <1000 g/gmol (Aske, 2002 y las referencias citadas en el mismo); por otra parte, también el número de anillos o núcleos aromáticos en las resinas es menor que en las unidades asfalténicas (Aguilera-Mercado *et al.*, 2006). En atención a estas y otras particularidades, mas el comportamiento de las resinas, las ubica como una fracción con características intermedias entre las familias con mayor polaridad del crudo (asfaltenos), con respecto a los compuestos menos polares (saturados y aromáticos).

En la Figura 2.1 puede apreciarse algunos modelos que se han desarrollado para describir las unidades asfalténicas y las resinas, a partir de la aplicación de técnicas de elucidación y numerosos análisis, para distintos crudos, con la finalidad de evidenciar algunas de las diferencias mencionadas anteriormente.

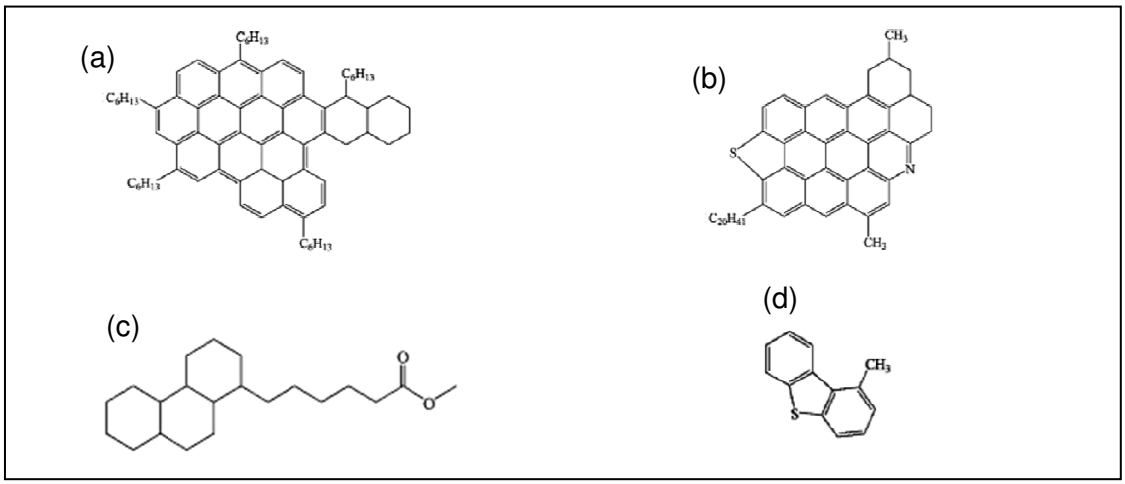


Figura 2.1. Modelos propuestos para describir posibles estructuras de asfaltenos y resinas: (a) Modelo BC5, para un asfalteno estable, proveniente de un crudo venezolano (Rogel y Carbognani, 2003). (b) Modelo de molécula asfalténica del crudo Maya (Zajac *et al.*, 1994).(c) y (d) Modelos propuestos para las resinas asociadas a las arenas bituminosas de Athabasca (Murgich *et al.*, 1996).

Las resinas de algunos crudos pueden exhibir particularidades estructurales y/o en sus propiedades, que les permiten estabilizar más los asfaltenos de un crudo, o por el contrario, promover la precipitación de los mismos (Valbuena *et al.* 2012); sin embargo, a partir de sus propiedades comunes, en conjunto con las definiciones operacionales disponibles, permite la generalización de esta familia del crudo. La Tabla 2.1 muestra un resumen de propiedades de varias resinas asociadas a crudos (Speight, 2007).

Tabla 2.1. Composición elemental y masas moleculares de resinas naturales asociadas al crudo con diferentes orígenes

Origen	**Composición elemental (%)**					**Masa molecular (g/gmol)**	**H/C**
	C	H	O	N	S		
Canadá	86,1	11,9	1,1	0,5	0,4	786	1,66
	87,6	10,1	1,2	0,3	0,8	772	1,38
	87,0	11,2	0,9	0,5	0,4	831	1,56
	81,9	11,0	1,5	0,5	5,1	863	1,61
	83,9	10,4	1,0	0,5	4,2	914	1,49
	84,0	10,3	1,1	0,4	4,2	810	1,47
	84,1	10,1	0,8	0,5	4,6	865	1,42
	84,4	10,9	0,7	0,4	3,6	1019	1,54
	84,5	11,6	0,9	0,3	2,7	797	1,65
Irak	77,5	9,0	3,1	0,3	10,1	-	1,39
	80,4	10,7	2,4	0,7	5,8	-	1,59
Italia	79,8	9,7	7,2	trazas	3,3	-	1,46
Kuwait	83,1	10,2	0,6	0,5	5,6	860	1,47
Venezuela	79,6	9,6	4,5	-	6,3	-	1,45
	79,8	9,1	4,4	-	-	615	1,29
	86,5	9,3	1,4	-	-	975	1,36

(Fuente: Speight, 2007).

La mayoría de los métodos de separación o fraccionamiento del crudo en familias usadas en la actualidad inician con una precipitación inducida de los sólidos asfalténicos, por adición de exceso de disolvente parafínico. En dichos sólidos, también queda atrapada parte de la fracción de resinas, por efecto de la alteración súbita del equilibrio. Debido a este fenómeno, es común encontrar en la literatura una distinción entre las llamadas *resinas I*, que son justamente aquellas que han coprecipitado con los asfaltenos en la separación inicial del crudo y las *resinas II*, que son las que permanecen en la fase líquida de este mismo paso (maltenos), así como lo señalan (Valbuena *et al.*, 2012). Otros trabajos, como el de Douda *et al.* (2004) consideran que las llamadas *resinas I*, por su método de obtención, se comportan como maltenos asociados a las moléculas más polares del crudo, formando un complejo resina-asfalteno, siendo dicha fracción diferente, en términos estructurales, al resto de los maltenos presentes en el llamado aceite desasfaltado, procedente de la separación primaria en el fraccionamiento.

Si bien las resinas han sido una fracción que ha cobrado importancia en las investigaciones acerca de sus capacidades estabilizantes sobre los asfaltenos de un crudo, son menos comunes los trabajos que contemplan análisis comparativos sobre los dos tipos de familia. En este aspecto, Valbuena *et al* (2012) tuvieron como foco de investigación diferenciar a nivel estructural las sub fracciones de Resinas I y Resinas II en crudos venezolanos. La Tabla 2.2 muestra algunas de las diferencias más resaltantes que encontraron en este estudio, a objeto de clarificar las propiedades de cada una y tratar de inferir sobre cuál de éstas resinas es la responsable de estabilizar los asfaltenos en un crudo, o si hay efectos de sinergia.

Tabla 2.2**.** Diferencias estructurales encontradas en resinas I y II provenientes de algunos crudos venezolanos

Variable	**Crudo**	**Resinas I**	**Resinas II**
Relación Cn/C1	Todos	Menor	Mayor

(Fuente: Valbuena *et al*, 2012)

Tabla 2.2. Diferencias estructurales encontradas en resinas I y II provenientes de algunos crudos venezolanos (Cont.)

Variable	Crudo	Resinas I	Resinas II
H/C (adim)	Furrial	1,33	1,47
	Ceuta	1,41	1,42
	Carabobo (Cerro Negro)	1,36	1,45
	Ayacucho (Hamaca)	1,47	1,42
Masa molecular promedio (g/mol)	Furrial	394	452
	Ceuta	460	562
	Carabobo (Cerro Negro)	624	755
	Ayacucho (Hamaca)	506	648
FTIR (cualitativo)	Todos: presencia de grupos carbonilo y gran similitud en ambas sub fracciones de un mismo crudo	-	Señal adicional a (1660-1650) cm-1, posibles grupos amida
Nº de C por sustituyente alquílico	Furrial	5,96	7,36
	Ceuta	7,21	7,57
	Carabobo (Cerro Negro)	5,74	8,26
	Ayacucho (Hamaca)	7,77	9,03

(Fuente: Valbuena *et al*, 2012)

Asfaltenos

Para este grupo de compuestos, que resulta ser el más pesado y complejo con respecto a los demás componentes del crudo, se tiene normalmente una definición operacional: es la familia de compuestos insolubles en alcanos ligeros como el n-pentano o el n-heptano, pero solubles en disolventes aromáticos como el tolueno

(Goual, 2012). Dentro de las fracciones del petróleo, los asfaltenos presentan mayor afinidad con las resinas, debido a sus semejanzas estructurales con éstas.

Por otra parte, dada la complejidad de sus estructuras y las características particulares que presentan los asfaltenos de distintos crudos, se maneja el uso de modelos propuestos, elaborados en base a las caracterizaciones disponibles. La Figura 2.2 muestra un modelo continental para una molécula de asfaltenos de un crudo.

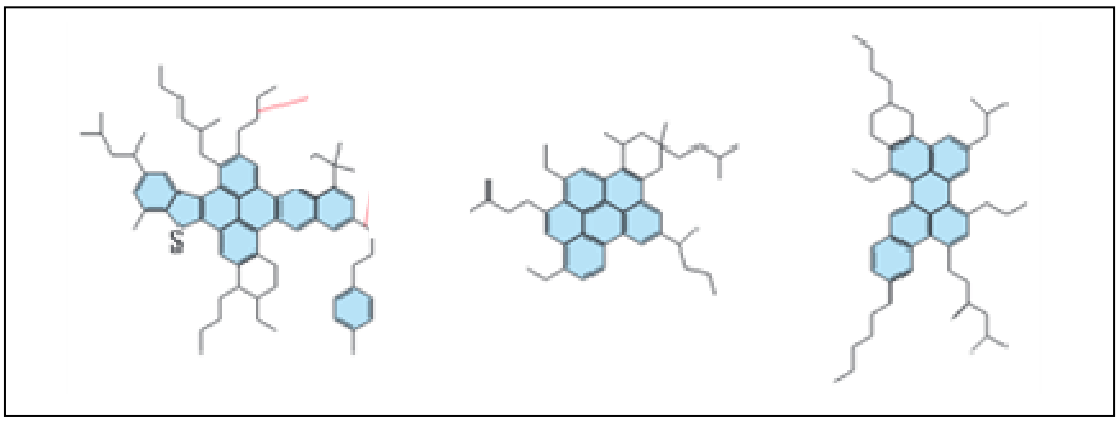


Figura 2.2. Estructuras generales propuestas para las moléculas asfalténicas. (Akbarzadeh *et al*, 2007).

Sin embargo, a pesar de las características específicas en composición o propiedades que pueden exhibir los asfaltenos según su origen, las investigaciones sobre esta fracción del petróleo han permitido identificar intervalos en varias propiedades; por ejemplo, su masa molecular puede alcanzar los 800-1000 g/gmol, sus estructuras suelen tener un promedio de 7 anillos aromáticos por molécula, unidos a cadenas alquílicas más cortas que en el caso de las resinas (Lian *et al*, 1994; Storm y Sheu, 1995; Groenzin y Mullins, 2000, citados por Goual y Firoozabadi, 2002; Goual, 2012). Las estructuras de esta fracción muestran una relación H/C en el orden de (0,9-1,2), hay presencia de heteroátomos como el S, N, O y de metales (fundamentalmente Ni y V), que frecuentemente se encuentran en forma de porfirinas (Goual, 2012).

La composición de asfaltenos en el crudo puede variar de livianos a pesados; en los livianos puede estar en proporciones muy bajas, como el Hassi Messaoud (Argelia) con 0,062%, pero en crudos pesados puede llegar hasta un 19%, como en el caso del crudo Boscán (FPO, Venezuela).

Una de las particularidades que exhiben las moléculas de la fracción de asfaltenos, es su tendencia a agregarse entre sus monómeros en el crudo, hasta formar nano agregados, partiendo de las interacciones π-π y puentes de hidrógeno (Spiecker *et al*, 2003). La presencia de las resinas estabiliza naturalmente los anillos aromáticos en la estructura asfalténica, evitando el crecimiento de estos agregados hasta tamaños macroscópicos.

2.2.2 Problemas operativos debido a los asfaltenos

Como se ha señalado anteriormente, dentro del sistema que representa un crudo a condiciones del yacimiento, la fracción de asfaltenos se encuentra en equilibrio con los saturados y los aromáticos gracias a la acción estabilizante que ejercen las resinas. Sin embargo, durante la extracción y el transporte, este equilibrio se ve constantemente afectado por los cambios de presión, temperatura, composición y otras variables, generando en muchos casos la formación de agregados asfalténicos de mayor tamaño, que pueden agravarse hasta la obstrucción parcial o total de tuberías y equipos. Esto se ha traducido en una necesidad de la industria, por generar herramientas que permitan ayudar a predecir y evitar los fenómenos de agregación y floculación de los asfaltenos en el crudo.

Leontaritis *et al* (1994) sintetizan las causas principales de la precipitación de asfaltenos durante la etapa de extracción petrolera, de acuerdo a:

- Disminución de la presión interna del reservorio, en crudos inestables

- Empleo de disolventes en procesos de extracción, en especial la recuperación mejorada de petróleo

En el interior del reservorio, la precipitación de asfaltenos está asociada como causa de alteraciones en las propiedades de permeabilidad de la superficie del mismo, además de producir cambios en la humectabilidad de las partículas de arena, debido a fenómenos de adsorción de asfaltenos. Estos cambios producen la aparición de una cobertura o capa orgánica en las superficies minerales del interior del pozo, cuya remoción implica el uso de mezclas azeotrópicas de metanol y diclorometano, pero que frecuentemente han resultado en procesos irreversibles, limitando la capacidad de bombeo de crudo hacia las líneas de transporte (Leontaritis *et al*, 1994). Otro de los problemas más comunes que se presentan, es la estabilización de las emulsiones W/O, debido a la acción de los asfaltenos en ciertas composiciones.

En los procesos de refinación, a los problemas de precipitación en crudos inestables, se sumarían otras posibles situaciones: la presencia de asfaltenos en el crudo que fluye hacia la refinería está asociada en general a los fenómenos de corrosión en líneas y equipos, el envenenamiento de catalizadores y a la formación de coque: en primer lugar, los fenómenos de corrosión se propician debido a la presencia de heteroátomos en las moléculas de asfaltenos (principalmente S, O y N); en el caso del envenenamiento de los catalizadores, éste ocurre por la adsorción de los asfaltenos (específicamente se adsorbe el S) sobre los centros activos de los catalizadores, obstruyéndolos; en el caso de la formación de coque, la respuesta estaría en las características estructurales de una de las subfracciones de los asfaltenos (Absi-Halabi *et al.* 1991 y referencias citadas allí).

En resumen, todos los procesos mencionados, consisten básicamente en cambios de las condiciones termodinámicas del sistema original que es el crudo. En atención a esto, la industria ha apuntado hacia técnicas y procedimientos que eviten la precipitación de los asfaltenos. Adicionalmente, se han desarrollado varias

herramientas para predecir la precipitación de asfaltenos, partiendo de ciertos datos del crudo y/o datos operativos.

2.2.3 Herramientas que ayudan a predecir la precipitación de asfaltenos

Una de las respuestas que ha surgido en la industria ante los problemas operativos causados por la precipitación de asfaltenos, su severidad y sus costos en términos de interrupción de las operaciones y de reparaciones mayores, ha sido desarrollar algunas herramientas de cálculo, para predecir posibles problemas por precipitación de asfaltenos durante la extracción y transporte de crudo. Como se trata de describir fenómenos tan complejos, dependientes de una gran cantidad de variables, es evidente que la exactitud en la respuesta que aportan estos métodos depende de la cantidad de datos que se introduzcan a los cálculos. A continuación se mencionan algunas de las herramientas que se emplean más comúnmente en la industria (Padilla y Watt, 2015):

- Índice de inestabilidad coloidal (CII): por medio de éste, se mide la estabilidad de los asfaltenos en un crudo, tomando en cuenta las relaciones de estabilización – desestabilización entre sus pseudo familias. De esta forma, se establece una relación entre las fuerzas que promueven la agregación de asfaltenos (asfaltenos y saturados) y las fuerzas que estabilizan sus moléculas en el crudo (aromáticos y resinas), tal como aparece en la ecuación (2.1), como lo señalan Moura *et al. (*2010, citado por Padilla y Watt, 2015).

$$CII = \frac{S+Asf}{Ar+Res} \quad (2.1)$$

Donde:

CII: Índice de inestabilidad coloidal (Adim)

S: Fracción másica de saturados en la muestra de crudo (Adim)

Asf: Fracción másica de asfaltenos en la muestra de crudo (Adim)

Ar: Fracción másica de aromáticos en la muestra de crudo (Adim)
Res: Fracción másica de resinas en la muestra de crudo (Adim)

Gaestel *et* al (1971, citado por Ghloum *et al*, 2010) precisan que, de acuerdo a los resultados que se han obtenido a través de la experimentación, se puede establecer que valores de CII mayores a 0,9 coinciden con crudos inestables; mientras que valores de CII por debajo de 0,7 indican que los asfaltenos en dichos crudos son estables. Finalmente, en el intervalo de 0,7 a 0,9 el índice no predice con exactitud la estabilidad asfalténica, por lo cual en estos casos se recomienda emplear otras herramientas.

- Relación asfaltenos/resinas: como se ha precisado en secciones anteriores, la fracción de resinas es la responsable de mantener estabilizadas las moléculas asfalténicas en el crudo, como su dispersante natural. A partir de esta base, se emplea la relación másica asfaltenos:resinas para tratar de describir los comportamientos estables e inestables de esta pseudo familia en un crudo: por debajo de 0,35, se reporta la zona estable (Delgado, 2015, citado por Padilla y Watt, 2015).

- Parámetro P: es un método desarrollado por Shell, con la finalidad de evaluar la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo, partiendo de la valoración o titulación del crudo con n-hexadecano y empleando métodos ópticos para la detección del punto de floculación de los mismos. El equipo especializado *Shell Zematra* consiste básicamente en una celda óptica, con calentamiento y agitación, donde se ubica la muestra de crudo; la adición de n-hexadecano se realiza con alícuotas y tiempos de estabilización uniformes desde un dosificador automático. La variable leída es la reflexión de luz sobre la muestra mientras se realiza la titulación, la cual sufre un cambio súbito al llegar al punto de floculación, debido a la formación de los agregados asfalténicos en la celda (Figueroa y Ramírez, 2006). El método indica que cuando el valor de P, es menor o igual a 1, el crudo puede

considerarse inestable, mientras para valores mayores a 1,1 se consideran crudos estables (Padilla y Watt, 2015).

- Estimaciones termodinámicas y herramientas computacionales: se han desarrollado numerosos modelos que emplean propiedades físicas de crudos vivos (en el interior de los depósitos), además de las condiciones de operación del pozo, para calcular con ello valores característicos, curvas o superficies de respuesta, o cualquier tipo de resultado, que de manera empírica, se asocia a estabilidad o inestabilidad de los asfaltenos asociados al crudo en cuestión y permite tomar acciones a nivel de planta. Es importante destacar que en la literatura pueden hallarse distintos modelos, aplicables para crudos muy específicos, o que pueden resultar en conclusiones contradictorias para algunos casos, dada la naturaleza experimental de estos desarrollos. Sin embargo, investigaciones como la de Mutelet *et al.* (2004) señalan que los modelos más acertados para la predicción del fenómeno de precipitación de los asfaltenos de un crudo, están basados en el modelo propuesto por Hirschberg *et al.* (1984), el cual a su vez toma como punto de partida los parámetros de solubilidad de Hildebrand (1950).

2.2.4 Control de los problemas de precipitación de asfaltenos en la industria

El manejo de los problemas operativos causados por los asfaltenos en la industria petrolera, ha derivado en el desarrollo de varios tipos de métodos o estrategias correctivas, entre las cuales se encuentran las siguientes:

- Métodos mecánicos: se emplean principalmente cuando los precipitados asfalténicos han obstruido parcial o totalmente las líneas y resulte muy costosa la remoción con disolventes u otras estrategias; estos métodos incluyen el raspado manual o su automatización en línea, la aplicación de vibraciones y las estrategias hidráulicas, como la creación de un diferencial

de presión a través de la obstrucción para desalojarla (Padilla y Watt, 2015 y las referencias citadas en el mismo). El equipo más común y versátil que se emplea para la eliminación mecánica de precipitados asfalténicos y parafínicos en tuberías es el *pig* (cochino) y todas sus variantes y mejoras, como se muestra en la Figura 2.3.

- Métodos térmicos: los métodos térmicos incluyen el aumento de temperatura en la línea o en el pozo, para disminuir las cantidades de agregados asfalténicos y fundir otros sólidos que pueden generar obstrucciones durante la extracción y transporte, como las parafinas. Estos métodos incluyen la inyección de crudo y cualquier corriente derivada, o bien vapor de agua, el uso de intercambiadores de calor en secciones de tuberías e incluso la generación de reacciones exotérmicas.

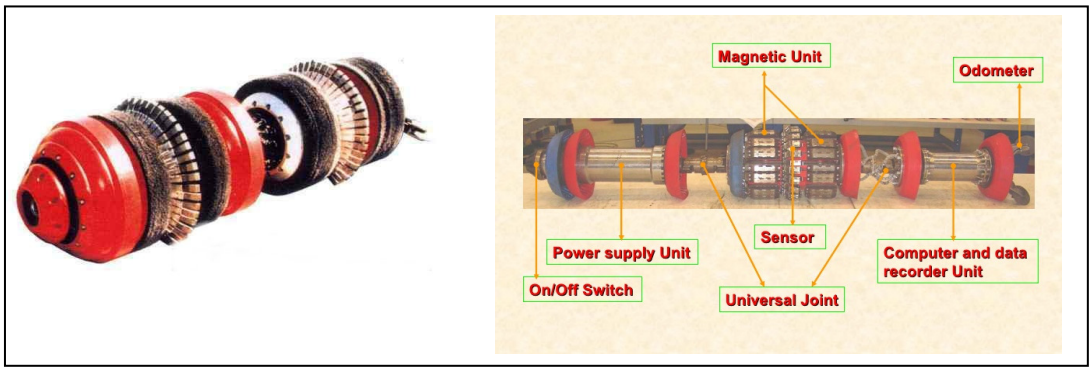


Figura 2.3. Ejemplos de limpiadores mecánicos tipo *pig* usados en la industria petrolera. Izquierda: equipo para detección/remoción de corrosión y asfaltenos (Fuente: Startrak). Derecha: detalle de los componentes de un *smart pig* con detección magnética, sensores y transmisión de datos (Fuente: Srivastava, 2012).

- Métodos químicos: estas estrategias apuntan hacia la disolución de los sólidos asfalténicos empleando disolventes que se inyectan o se recirculan, preferiblemente en caliente, en las líneas afectadas. Frecuentemente, su

poder disolvente se potencia en planta con la adición de pequeñas cantidades de otras sustancias como aminas primarias o secundarias (Pinzón y Rojas, 2006). El mayor inconveniente de esta técnica es el aumento en los costos de operación por concepto de dichos disolventes (que deben ser de base aromática, como el tolueno o el xileno) y los inconvenientes causados por la interrupción de las operaciones mientras se subsana la falla (puede llegar hasta las 24-72 horas, dependiendo de la severidad del problema).

- Métodos de tratamiento eléctrico: Beljah *et al* (2013) desarrollaron una estrategia que consiste en generar una diferencia de potencial eléctrico entre el pozo petrolero y un electrodo; en su investigación determinaron que los sistemas asfalteno-resina tienen cargas negativas y la aplicación del método permitió alcanzar elevados porcentajes de remoción de precipitados. Sin embargo, esta estrategia aún no cuenta con un uso tan generalizado en la industria.

Por otra parte, la necesidad de disponer de técnicas operativas que permitan mantener la tasa de producción, transporte y procesamiento como constante, evitando así las interrupciones, han hecho que la industria desarrolle los llamados métodos preventivos, que en muchos casos emplean los mismos principios de los correctivos: modificar las condiciones de presión, temperatura y/o composición para mantener las moléculas de asfaltenos estabilizadas en equilibrio en el crudo.

- Modificaciones en los esquemas de producción: en este caso, al disponer de un conjunto apreciable de datos acerca de las condiciones del pozo, junto con la composición del crudo y su probabilidad a generar problemas de precipitación, se elaboran diagramas termodinámicos, que ayudan a buscar las mejores condiciones de presión y temperatura en las cuales se debe operar; la Figura 2.4 presenta ejemplos de este tipo de herramientas. En la actualidad esta es una de las herramientas más empleadas en la industria,

en la cual se realizan simuladores que combinan todos los datos posibles para tener la mayor exactitud en los resultados y predicciones.

- Métodos de tratamiento magnético: se emplean frecuentemente para la inhibición de la precipitación de asfaltenos y parafinas, partiendo de la polarización de las moléculas en el crudo, al recibir tratamiento magnético. Las familias orgánicas que conforman el crudo son diamagnéticas, pero en el caso de los asfaltenos y las parafinas, éstas experimentan fuerzas de repulsión como efecto de la inducción de campos magnéticos. La técnica en cuestión ha sido ampliamente estudiada en pozos chinos, como método prometedor para el control de parafinas, debido a que presenta unos costos de aplicación relativamente bajos y no compromete las operaciones cotidianas de extracción y transporte; sin embargo, su mayor desventaja radica en que los crudos a tratar deben tener características específicas (Pinzón y Rojas, 2006).

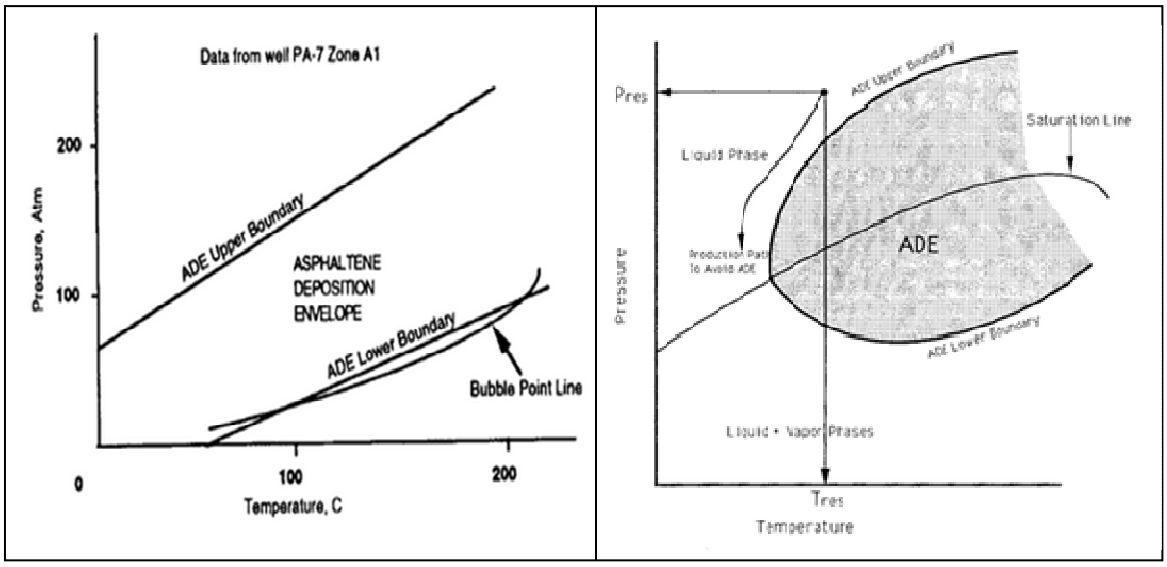


Figura 2.4. Diagramas de fases P-T empleados como apoyo en la descripción de las regiones termodinámicas donde hay precipitación de asfaltenos. (Leontaritis *et al*, 1994).

- Métodos que emplean ondas ultrasónicas: básicamente la técnica consiste en la instalación de dispositivos generadores de ondas ultrasónicas (que se caracterizan por una elevada amplitud y baja frecuencia), adyacentes al oleoducto y en varios puntos del trayecto, con la finalidad de minimizar o incluso inhibir la precipitación de asfaltenos y parafinas en los crudos. A pesar de ser un método de reciente desarrollo, se han realizado investigaciones que han permitido identificar ciertas frecuencias de ondas con las cuales se logran objetivos específicos: evitar la adhesión de los sólidos en las líneas y con ello la generación de obstrucciones, disminuir la tasa de crecimiento de los agregados sólidos y hasta generar cambios estructurales, de morfología y composición. Otra de las variables principales sería el tipo de crudo, su composición y el tiempo de exposición a las ondas ultrasónicas.

- Aplicación de inhibidores y dispersantes: el empleo de estos aditivos tiene como objetivo estabilizar las moléculas de asfaltenos, de tal forma que se evite la asociación entre éstas con la consecuente formación de agregados sólidos. En dichos crudos inestables o con tendencia a precipitar asfaltenos, la aplicación de inhibidores o dispersantes busca reforzar la acción peptizante que naturalmente ejercen las resinas, por lo cual la composición en los productos comerciales está basada en la mayor parte de los casos en alquil fenoles, compuestos etoxilados, sulfonatos, aminas, amidas, en distintas combinaciones (Goual y Firoozabadi, 2004; Andersen y Speight, 2001). Por esta razón, la formulación de estos dispersantes e inhibidores un área muy compleja: cada crudo tiene características y propiedades distintas y además, el desempeño de estos aditivos es función de su composición, de las características y los parámetros estructurales del crudo y sus asfaltenos, de la tasa de adición, mas las variables operativas: temperatura, presión.

- Métodos combinados: en este caso, se trata de inyectar aditivos que cumplan con distintas acciones, por ejemplo un inhibidor de precipitación de

asfaltenos que se combina con agentes tensioactivos (surfactantes) y aditivos que controlen la precipitación de ceras. Básicamente los métodos combinados consisten en la formulación de agentes mixtos, o la combinación de sustancias que tengan efectos sinérgicos, para el control de distintos problemas operativos en el pozo y/o el sistema de transporte (Pinzón y Rojas, 2006).

2.2.5 Evaluación de aditivos dispersantes de asfaltenos

Dada la complejidad y el sistema único que representa cada uno de los crudos, tomando en cuenta las particularidades en su composición, pseudo familias y las características estructurales de éstas, resulta indispensable realizar una evaluación de los aditivos dispersantes y/o inhibidores de precipitación, previo a su inyección en el pozo o cualquier instalación de transporte. Existen varios métodos que examinan los comportamientos específicos de los aditivos, que aportan mucha utilidad acerca de sus propiedades; sin embargo, la industria se ha ido decantando hacia el desarrollo de una selección inicial de análisis que evalúan comportamientos integrales y permiten una mayor rapidez en la respuesta. Algunos de estos métodos se listan a continuación:

- Método de dispersión
- Evaluación del punto de floculación de asfaltenos (método de Oliensis)
- Empleo de herramientas de predicción de la precipitación de asfaltenos
- Análisis de sus propiedades interfaciales

La mayoría de los métodos disponibles para la evaluación de estos aditivos, se basan en generar las condiciones de aplicación que se tendrían en los pozos y/o el resto de las instalaciones usadas durante la extracción y el transporte del crudo, con la finalidad de observar y tomar nota de los cambios que los aditivos inducen en el sistema. El ensayo más antiguo es el método de Oliensis, o método de la mancha (Oliensis, 1933), que consiste en la medición del punto de precipitación de los

asfaltenos de un crudo, al ser titulados con una parafina lineal; su interpretación se basa en la comparación del punto de precipitación de los asfaltenos cuando se adiciona un dispersante, con respecto al mismo punto de precipitación en los asfaltenos sin inhibir. Comúnmente este método se emplea para comparar el desempeño de distintos inhibidores y/o dispersantes, o también para comparar los resultados con distintas tasas de aplicación del mismo producto, sirviendo como herramienta en la optimización de las dosis de aditivos dispersantes.

En la actualidad, se han desarrollado varios métodos que ayudan a mejorar la identificación del punto final de la titulación en el ensayo de Oliensis, debido a que lo hacen a través de distintas variables, como absorción de luz por parte de la muestra, conductividad eléctrica, viscosidad, tensión interfacial, entre otras, disminuyendo el margen de error visual que puede presentarse en el método de la mancha (Asomaning, 2003).

El método de dispersión se basa en inducir la precipitación de los asfaltenos de un crudo, al que se han inyectado distintas proporciones de aditivos inhibidores y/o dispersantes, por la adición de un exceso de n-heptano, con la finalidad de cuantificar la capacidad dispersante de los aditivos y aportar resultados rápidos que ayuden a seleccionar las mejores tasas de aplicación de los mismos en el área operativa. Este método tiene bastante versatilidad y es ampliamente aplicado en la industria petrolera, complementado con otros ensayos para hacer la selección más asertiva del tipo y dosis de aditivo dispersante.

Por otra parte, como se ha señalado en la sección 2.2.3, con el crecimiento de la investigación petrolera y la incorporación de nuevos avances tecnológicos, se han desarrollado metodologías, ecuaciones y demás herramientas que permiten, hasta cierto punto, predecir el comportamiento de un crudo, en términos de su estabilidad, en función de una combinación de variables que deberán ser alimentadas a la herramienta de cálculo en cuestión.

2.2.6 Mejoramiento de crudos por hidrotratamiento (HT)

El hidrotratamiento (HT) de un crudo constituye una etapa compleja dentro de su procesamiento, la cual incluye un conjunto de reacciones que ocurren entre las moléculas del crudo y el hidrógeno, generalmente bajo condiciones severas de presión y temperatura. El mejoramiento por HT se emplea frecuentemente en crudos pesados y extra pesados, con la finalidad de modificar varias de sus propiedades, como por ejemplo disminuir su densidad y viscosidad, su masa molecular promedio, el contenido en S, N, O y metales (Ni y V principalmente), su contenido de asfaltenos, además de aumentar la composición de las fracciones de mayor rentabilidad (saturados y aromáticos) y con todos estos cambios, hacerlos aptos para ingresar al resto de procesos de refinación que dispone la industria. Es importante destacar que la presencia de S, N, O y metales afecta negativamente los equipos a lo largo del complejo refinador, debido a varias razones:

- Los átomos de S, se dirigen hacia los centros activos de los catalizadores y se adsorben sobre éstos, obstruyéndolos y generando el llamado *envenenamiento con azufre* (Absi-Halabi *et al.*, 1991; Ancheyta *et al.*, 2003).
- En general los heteroátomos están relacionados con la generación de corrosión en equipos y líneas de proceso.

Por otra parte, la presencia de un alto contenido de asfaltenos, condición típica en los crudos pesados, se traduce en otros problemas operativos, aparte de agravar las fallas mencionadas anteriormente.

- La fracción de asfaltenos en un crudo, guarda una estrecha relación con la formación de coque durante el HT (Absi-Halabi *et al.*, 1991).
- La alta composición de asfaltenos favorece la formación de lodos durante procesos como el HT (Ancheyta *et al.*, 2003).
- Disminuyen la velocidad de reacción del HT (Ancheyta *et al.*, 2003).

De esta forma, la mejora en la calidad del crudo no sólo se traduce en la obtención de productos de mayor valor agregado, sino también en el cumplimiento de normas y requerimientos de tipo ambiental, además de la prolongación de la vida útil de equipos, líneas y catalizadores aguas abajo en el proceso de refinación.

La complejidad en la composición del crudo, además de la cantidad, el tipo y la geometría de compuestos que en él se encuentran, -especialmente en los crudos más pesados- mas los posibles efectos de interferencia entre reacciones, hacen que diferenciar la totalidad de mecanismos en que ocurre el HT sea una tarea extremadamente compleja (Ancheyta y Speight, 2007); sin embargo, el proceso se puede abordar partiendo de las reacciones principales que ocurren, algunas más favorecidas por condiciones específicas de presión, temperatura, catalizadores y flujo de hidrógeno.

2.2.7 Reacciones principales en el HT

Como se ha indicado anteriormente, la cantidad y tipo de reacciones que pueden ocurrir entre los distintos compuestos que se alimentan al proceso y el hidrógeno, es muy amplio. Sin embargo, este conjunto de reacciones puede estudiarse y ponerse bajo análisis, en términos de sus procesos principales:

- Hidrodesulfurización (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesmetalización o remoción de Ni y V (HDM)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrogenación
- Hidrocraqueo catalítico (HC)

La distinción entre estos tipos de reacciones, así como la ubicación de las condiciones del sistema que más favorecen a una u otra, se explican debido a la reactividad de los distintos tipos de moléculas y en éstas, debido a la fortaleza

relativa del enlace carbono-azufre, carbono-nitrógeno, carbono-oxígeno, para sistemas alifáticos y también cíclicos (Ancheyta y Speight, 2007).

La hidrodesulfurización (HDS) es nombre que recibe el conjunto de reacciones donde se elimina el azufre (S) presente en la carga de hidrocarburos, en forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S). La ecuación 2.2 muestra de forma general, la reacción más simple que puede ocurrir en este proceso.

$$C_xH_yS + nH_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} C_xH_{y+n} + H_2S_{(g)} \quad (2.2)$$

Donde:

C_xH_yS: Compuesto orgánico que pasa por el HDS

C_xH_{y+n}: Compuesto orgánico desulfurado

Los mecanismos de reacción que se siguen en el HDS han sido estudiados ampliamente, en especial con el uso de los llamados compuestos modelo, como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, entre otras sustancias, las cuales son muy reactivas y además permiten seguir las reacciones sin requerir la consideración de los efectos estéricos y fenómenos de interferencia que suelen darse cuando los reactivos son muy complejos, como en el caso del crudo (Berestneva, 2006, citado por Toffolo, 2008).

Dentro de estas moléculas ideales, frecuentemente se usa el tiofeno como molécula de estudio para describir la cinética del HDS en crudos, debido a que ésta es la forma más refractaria en que puede encontrarse el S dentro de los compuestos orgánicos, siendo su energía de activación la mayor con respecto a la que tiene cada uno de los demás tipos de compuestos azufrados (Ancheyta y Speight, 2007).

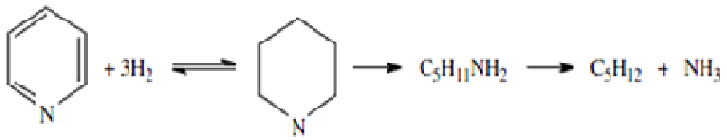
Por otra parte, las condiciones más severas de presión y temperatura, promueven una mayor remoción de S, punto importante para diseñar los procesos de mejoramiento de crudos pesados y/o residuos de vacío. Para la variable presión, se

recomienda un intervalo de 500 a 2000 psig, mientras que para la temperatura del sistema, se precisa un intervalo de 375 a 420 ºC (Absi-Halabi *et al.*, 1991).

Ahora bien, la hidrodesnitrogenación (HDN) corresponde al conjunto de reacciones donde se elimina el nitrógeno (N) presente en las moléculas de hidrocarburos. Los compuestos nitrogenados se identifican con la disminución de la calidad de los productos petroleros de valor agregado, adicional a su participación en el envenenamiento de catalizadores durante los procesos de refinación del crudo. A pesar de que en los crudos tradicionales, su composición de N no es significativa, en los crudos pesados, extra pesados y residuos de vacío, sí se hace apreciable, generando la necesidad de remover el N asociado, por medio del HDN.

En los hidrocarburos, el N puede encontrarse fundamentalmente bajo la forma de compuestos heterocíclicos, como piridinas, quinolinas, carbazoles, pirroles y los derivados de éstos; además existen pequeñas cantidades en forma de aminas alifáticas, amidas y nitrilos. Cochetto y Satterfield (1976) señalan que el HDN tiene mejores resultados en la remoción del último grupo de compuestos, debido a que los heterociclos tienen una menor reactividad y con ello, una mayor energía de activación requerida. Sin embargo, los compuestos nitrogenados tienen en común que sus requerimientos del sistema (presión, temperatura, flujo de H_2) son más severos que en el HDS (Schwartz, 2000).

En el HDN, frecuentemente se emplea la molécula de piridina para representar y estudiar el mecanismo fundamental que sigue la remoción de N. La reacción general de HDN con esta molécula es representada por Ancheyta y Speight (2007), de acuerdo a la ecuación 2.3.



(2.3)

Otra de las reacciones principales que conforman el HT es la remoción de metales o HDM, expresada comúnmente en términos de la eliminación de Ni y V. En los crudos normalmente se encuentran distintos tipos de metales: níquel (Ni), vanadio (V), hierro (Fe), aluminio (Al), sodio (Na), calcio (Ca), magnesio (Mg); éstos normalmente se encuentran en forma de trazas en los crudos tradicionales, pero su composición aumenta sensiblemente para un crudo pesado, extra pesado y un residuo de vacío (Ancheyta y Speight, 2007). Además, la forma más común en que se encuentran estos metales en el petróleo, es en forma de compuesto organometálico: una porfirina metálica, unida a cadenas de hidrocarburos, que en conjunto generan moléculas muy complejas.

La ecuación 2.4 presenta la reacción general de remoción de metales, planteada por Absi-Halabi *et al.* (1991).

$$R\,R'M\,R''_{(soluble)} + H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} RH + HR'M\,R''_{(s)} \quad (2.4)$$

Tal y como se plantea en la ecuación 2.4, el HDM incluye la acumulación de los compuestos metálicos insolubles sobre los catalizadores, los cuales se depositan principalmente en forma de sulfuros. A partir de este comportamiento, las investigaciones ubican a los metales y el azufre como responsables principales de la desactivación en el tiempo de los catalizadores usados en el HT (Absi-Halabi *et al.* 1991).

Por otra parte, la hidrodesoxigenación (HDO) consiste en la eliminación del oxígeno presente en las moléculas del crudo, por acción del hidrógeno (H_2). Como se ha indicado anteriormente, dentro de los heteroátomos que están presentes en el petróleo, se encuentra también el oxígeno, el cual suele encontrarse en forma de ácidos carboxílicos, fenoles y otros sustituyentes del grupo carbonilo.

En el caso de la hidrogenación, la misma inyección de H_2 bajo distintas condiciones de proceso, es clasificada por Ancheyta y Speight (2007) como un proceso que

puede aplicarse de forma destructiva o no destructiva, según los cambios que se requiera lograr en la carga. La llamada forma destructiva, es el hidrocraqueo catalítico (HC) o hidrogenólisis, en el cual bajo condiciones severas de presión y temperatura, las moléculas más pesadas son fracturadas por la ruptura de los enlaces carbono-carbono, para luego ser saturadas y formar hidrocarburos de cadena corta, con bajos puntos de ebullición. En el HC es muy importante mantener altas presiones con la inyección de H_2, con la finalidad de evitar la formación de coque; las condiciones de operación recomendadas estarían sobre los 350ºC, con presiones de 1000 hasta 2000 psig (Ancheyta y Speight, 2007; Absi-Halabi *et al.* 1991).

Ahora bien, la forma no destructiva de la hidrogenación no plantea cambios tan apreciables en la estructura de las moléculas tratadas, sino más bien una operación de pulido, a condiciones menos severas, destinada a disminuir los contenidos de heteroátomos en la carga de hidrocarburos.

Otro uso importante que da la industria a la hidrogenación, también de vital importancia en la generación de productos de valor agregado, es con la finalidad de mejorar la relación H/C de la carga, hidrogenando estructuras aromáticas y convirtiendo olefinas en cadenas de alcanos, de forma controlada. Ancheyta y Speight (2007) también ubican un intervalo de trabajo para esta operación, al disponer de temperaturas por debajo de los 500ºC cuando se manejan presiones muy bajas, pero aumentando la presión, disminuye la energía necesaria para inducir estos cambios en las moléculas. Como se sabe, un aumento en la relación H/C se traduce en mejoras para la calidad del combustible que se está tratando en el proceso.

2.2.8 Catalizadores en el HT

Como se ha evidenciado en secciones anteriores, el HT con sus distintas variantes y reacciones específicas, es un proceso muy dependiente de las condiciones de

operación del sistema, para lograr los cambios y mejoras requeridos en las moléculas a tratar; además, el HT está identificado con altos requerimientos de energía, para poner en marcha estos cambios. Por esta razón es muy frecuente incluir la catálisis, homogénea o heterogénea, con la finalidad de diseñar procesos con menores requerimientos energéticos, mayor eficiencia en las reacciones y el manejo de la energía, menores daños debido a la posible naturaleza corrosiva de las sustancias, entre otras ventajas.

Existe una gran variedad de catalizadores en la industria, para los distintos patrones de operación en el HT; muchos de éstos son de base metálica, usando níquel (Ni), platino (Pt), cobalto (Co), hierro (Fe), paladio (Pd), cobre (Cu), mientras otros tienen procesos de síntesis destinados a mejorar algunas de sus propiedades, desempeño (remoción de contaminantes) y resistencia, empleando varios metales, usándolos como promotores, aplicando pre tratamientos para la protección de los sitios activos del catalizador, entre otras estrategias (Topsøe *et al.* 2004). Frecuentemente, los catalizadores reciben pre tratamientos donde se someten a oxidación o bien pasan por una etapa de sulfurización, con la finalidad de hacerlos más resistentes a los procesos de HT (Ancheyta y Speight, 2007). La mayoría de los catalizadores empleados en la industria para el HT de crudos, se encuentran en forma soportada. Particularmente, los soportes más comunes son α-alúmina (α-Al_2O_3), γ-alúmina (γ-Al_2O_3).

CAPÍTULO III
MARCO METODOLÓGICO

Esta sección detalla el tipo de investigación llevada a cabo y desarrolla las distintas fases que la componen; además menciona todos los crudos, reactivos y disolventes que fueron empleados en la parte experimental de este trabajo. También se detallan los distintos equipos empleados para llevar a cabo todos los ensayos realizados.
De igual manera se precisan los pasos de cada uno de los métodos que se siguieron para completar dichos análisis.

El presente trabajo corresponde a una investigación de tipo experimental, de acuerdo a su nivel o modalidad, debido a que en su planificación se fijaron distintas variables de proceso y varias condiciones de operación, a fin de obtener las distintas resinas (I) asociadas al crudo y realizar las evaluaciones respectivas, con métodos que posteriormente serán desarrollados. Por otra parte, la investigación también contiene una parte descriptiva, puesto que a la luz de los datos y los resultados, se logró profundizar acerca de la capacidad de dispersión de las resinas sobre los asfaltenos, en las muestras de crudo seleccionadas y comparar con los resultados de un producto comercial.

Ahora bien, en cuanto a su nivel, la investigación corresponde a una escala de laboratorio, donde se realizó la totalidad de la parte experimental. Adicionalmente, el desarrollo del trabajo se dividió en fases, con las cuales se garantizó el cumplimiento de los distintos objetivos específicos planteados. Dichas fases fueron las siguientes:

1. Planificación y aplicación de los experimentos de hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora.
2. Fraccionamiento del crudo Mora, antes y después de las reacciones de HT.

3. Cálculo del porcentaje de conversión de los asfaltenos en el HT.
4. Caracterización de las resinas I, del crudo Mora hidrotratado y no hidrotratado, con métodos espectrométricos de análisis.
5. Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas obtenidas en las reacciones de HT.
6. Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas.
7. Comparación del poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto comercial.

Por otra parte, para el cumplimiento de las etapas mencionadas anteriormente, se requirió el empleo de un conjunto de: reactivos, materiales, disolventes, insumos y equipos, además de la aplicación de metodologías específicas para cada actividad y análisis que incluyó la investigación. Todos estos puntos serán detallados en las distintas secciones del presente capítulo.

3.1 Materiales, reactivos y equipos empleados

3.1.1 Crudos:

- Mora, crudo principal usado en la investigación; hidrocarburo extra pesado, colombiano, cuyas muestras de trabajo pertenecen al Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD - FACYT).
- Furrial y Musipán, crudos venezolanos donados por Petróleos de Venezuela, Sociedad Anónima (PDVSA), a través del Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP). Los campos El Furrial y Musipán pertenecen a la cuenca oriental de Venezuela, específicamente la sub cuenca de Maturín, ubicados a 35 km al suroeste de Maturín, estado Monagas (Venezuela). Estos crudos medianos presentan densidades promedio de 22 ºAPI (Almarza, 1998), lo cual los convierte en productos de alta rentabilidad para la industria petrolera venezolana, si bien a lo largo de

su explotación han presentado problemas de precipitación de asfaltenos (Villard *et al.* 2016).

- Carabobo, crudo extra pesado venezolano, donado por Petróleos de Venezuela, Sociedad Anónima (PDVSA), a través del Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP). El crudo Carabobo proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) y tiene una gravedad API de 8 a 10 ºAPI (Palencia *et al.* 2012).
- Guafita *blend*, donado por la Refinería El Palito (REP), el cual constituye una mezcla de los crudos provenientes de campos de Apure y Barinas. Su gravedad API es de 28-30 ºAPI (Alarcón *et al.* 2010).

3.1.2 Reactivos e insumos:

- Borhidruro de Sodio ($NaBH_4$) al 99,9% de pureza.
- Nitrato de Níquel [$Ni(NO_3)_2$].
- Boehmita.
- Hidrógeno (H_2).
- Nitrógeno (N_2).
- Sílice gel (SiO_2).

Todos los reactivos son de grado analítico.

3.1.3 Disolventes:

- n-hexano (nC_6H_{14}), 99% m/v.
- n-heptano (nC_7H_{16}), 99% m/v.
- Tolueno (C_7H_8), 99% m/v.
- Metanol (CH_3OH), 99,5% v/v.
- Etanol (CH_3CH_2OH), 99,5% v/v.
- Diclorometano (CH_2Cl_2) al 99,8% m/v.
- Diclorometano deuterado (CD_2Cl_2).

3.1.4 Equipos:

En la presente sección se detallan los equipos empleados en las distintas etapas de este trabajo. Los mismos se encuentran ubicados en el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (Lab. PHD) y en el Laboratorio de Metales de Transición y Catálisis, ambos pertenecientes al Departamento de Química de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACYT – UC).

- **Reactor Parr, modelo 4843:** Consiste en un reactor por lotes, de 100 mL de capacidad, fabricado en acero inoxidable, con agitación mecánica y sistema de control de calentamiento por resistencias eléctricas; su presión de diseño es de 200 bar y fue empleado para realizar todas las reacciones de HT del crudo Mora. Sus elementos generales se muestran en la Figura 3.1.

Figura 3.1. Elementos del reactor Parr 4843, empleado para las reacciones de mejoramiento del crudo. Izq. Superior: controlador de temperatura. Izq. Inferior: vista de las chaquetas de calentamiento. Derecha: vista del reactor y sus válvulas.
(Fuente: propia)

- **Horno mufla Barnstead Thermoline 6000:** Dicho equipo se empleó para los procesos de calcinación, durante la síntesis de catalizadores para el hidrotratamiento.

- **Extractor Soxhlet:** Este equipo se empleó para realizar las extracciones de la sub fracción de resinas I, en caliente sobre los sólidos asfalténicos, durante el fraccionamiento de las muestras de crudo. Básicamente el sistema consiste en un balón donde se alimenta el disolvente de extracción, el cual es calentado a través de una manta, por medio de resistencias eléctricas; este disolvente se vaporiza y pasa al condensador que se encuentra en la parte superior, para caer como líquido sobre la cámara de extracción, sitio en el cual se encuentra dispuesto el filtro con el sólido que se desea purificar, en este caso los sólidos asfalténicos. La Figura 3.2 muestra una imagen de las unidades de extracción Soxhlet que se emplearon durante el curso de la investigación.

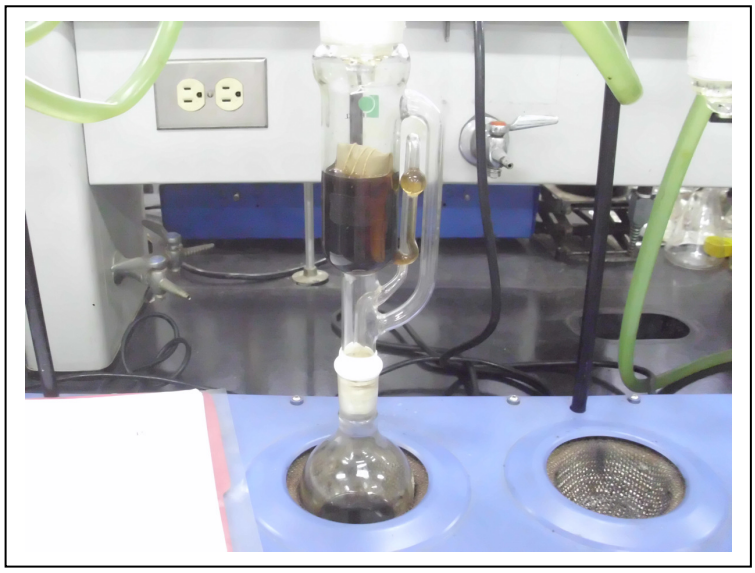


Figura 3.2. Extractor Soxhlet durante la extracción en caliente de resinas I a partir de sólidos asfalténicos.
(Fuente: propia)

- **Rotoevaporador Yamato, modelo 8M100:** Los procesos de concentración de muestras y eliminación de disolventes, así como la recuperación final de los mismos, fueron llevadas a cabo en este equipo. La Figura 3.3 muestra una imagen del sistema rotoevaporador que se empleó en este trabajo.

Figura 3.3. Rotoevaporador durante la concentración de muestras de maltenos. (Fuente: propia)

- **Aparato de ultrasonidos Fisher, modelo FS110H:** La homogeneización de las disoluciones de asfaltenos empleadas en los ensayos de umbral de floculación, se pudo realizar en este equipo, el cual genera vibraciones de alta intensidad, para producir ondas de ultrasonido.

- **Balanza analítica digital *Sartorius*:** Equipo empleado para medir la masa de todas las muestras en los distintos ensayos, con apreciación de 0,1 mg.

- **Sistema de reflujo:** Dicho sistema fue empleado como última parte de la purificación de los distintos asfaltenos, eliminando cualquier remanente de

sus resinas en el sólido. Está formado por un balón, su sistema de calentamiento y un condensador de reflujo.

- **Columna cromatográfica:** Empleada como recipiente para realizar la cromatografía de adsorción en columna, albergando la fase estacionaria (sílice gel), a través de la cual se produjo la separación de las distintas muestras en sus fracciones respectivas. En esta investigación se emplearon columnas de 860 mm de longitud y un diámetro interno de 14 mm.

- **Equipo de análisis elemental, *Elementar Vario Macro Cube*:** En este equipo fueron realizados todos los ensayos de análisis elemental que se muestran en esta investigación. El sistema en cuestión permite cuantificar nitrógeno (N), carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S); además, cuenta con un software que permite realizar un seguimiento completo de todas las etapas de los análisis y realiza los cálculos de forma automática, mostrando los resultados finales de porcentajes másicos por átomo. La Figura 3.4 presenta una vista de sus elementos principales.

Figura 3.4. Elementos del equipo *Elementar Vario Macro Cube.*
(Fuente: propia)

- **Tensiómetro de gota colgante:** En este sistema se realizaron las mediciones de tensión interfacial para todas las muestras de Resinas I, evaluando disoluciones de éstas en tolueno saturado, a distintas concentraciones. El equipo consta de un sistema donde se forman las gotas, acoplado a un computador, donde se lleva a cabo el procesamiento de las imágenes y la resolución de los sistemas de ecuaciones para arrojar finalmente los resultados de tensión interfacial y variables relacionadas, en cada caso. En el caso de esta investigación, el equipo empleado fue construido en la Universidad Central de Venezuela y cuenta con un software para procesamiento de imágenes y resolución de los cálculos correspondientes. La Figura 3.5 muestra los elementos generales que conforman dicho equipo.

Figura 3.5. Tensiómetro de gota colgante empleado durante la investigación.
Izq.: Tensiómetro y computador acoplado. Der: Detalles del sistema de formación de gotas del equipo. (Fuente: propia)

El procedimiento general para medir la tensión interfacial de una muestra en este equipo, incluye los pasos siguientes:

1. En el caso de la tensión interfacial en medio acuoso, el proceso inició con el llenado de la celda de vidrio que contiene en este caso al medio acuoso, el cual rodea a la inyectadora donde se forman las gotas; para ello se empleó agua destilada, previamente saturada en tolueno.
2. Se colocó la muestra en la jeringa de vidrio, que tiene 2 mL de capacidad, para luego ajustar la aguja metálica correspondiente: en la tensión superficial se emplea una aguja recta, mientras que para la tensión interfacial, que fue el caso de esta investigación, se usó una aguja curva en “U”, cuyo diámetro interno es de 0,090 cm.
3. Se encendió la fuente de luz del equipo y el computador con el programa correspondiente. En este programa, se colocaron los ajustes correspondientes para medir tensión interfacial, junto con algunos datos adicionales como densidad del medio, densidad de la muestra, diámetro de la aguja.
4. Posterior a ello, se formó la gota por medio de la manipulación del émbolo de la inyectadora en el equipo y ésta se visualizó directamente en el programa de cómputo. Finalmente, el equipo resolvió el conjunto de ecuaciones correspondientes y arrojó el valor de tensión interfacial asociado a la muestra. Por cada punto, se tomó una cantidad de repeticiones de acuerdo a criterios estadísticos.

El siguiente equipo se encuentra ubicado en el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Facultad de Ingeniería (Ing. – UC).

- Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier: A través de dicho equipo se pudieron procesar las muestras de las distintas resinas y obtener

sus espectros FTIR; el principio de funcionamiento es la absorción o transmisión de luz, por parte de la muestra de trabajo, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, con el consecuente estiramiento y/u oscilación de los enlaces de las moléculas, permitiendo la identificación de grupos funcionales. El sistema consta del espectrómetro, donde se encuentra la fuente de luz, el compartimiento para la muestra, el sistema de detección, que está acoplado a un computador e impresora, donde se realizan los cálculos usando la Transformada de Fourier, para finalmente obtener los espectros de las muestras correspondientes.

El siguiente equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

- **Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear *Jeol Eclipse 270*:** A través de este equipo pudieron realizarse los ensayos de RMN de protones (RMN ^{+}H) y de Carbono 13 (RMN ^{13}C) para las muestras correspondientes de resinas. Dicho equipo cuenta con magnetos superconductores de 6,34 Tesla (Secuiu, 2008).

3.2 Metodología de la investigación

3.2.1 Planificación y aplicación de los experimentos de hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora

La etapa inicial de esta investigación incluyó la planificación de las distintas reacciones de HT, de acuerdo a los objetivos planteados y a la delimitación que se ha detallado en el capítulo I. El caso principal de estudio fue la reacción a 270ºC, variando los catalizadores usados en los distintos experimentos: HT no catalizado,

HT con un catalizador comercial (Ni-Mo/γAl_2O_3) y HT con un catalizador sintetizado en laboratorio, tanto en su forma másica, como soportado sobre (γ-Al_2O_3). Adicional a este caso principal, también se estudió el HT del crudo, con el catalizador sintetizado (en su forma soportada), a otras temperaturas.

El resumen de las condiciones seleccionadas para cada uno de los experimentos, mencionadas anteriormente, se ha detallado en la Tabla 3.1, junto con la identificación que llevan las muestras correspondientes a lo largo de este trabajo.

Tabla 3.1. Condiciones de operación para las reacciones de HT

Identificación experimento	Temperatura de reacción (ºC)	Presión del sistema (psig)	Catalizador empleado
0	Muestra sin HT (patrón)		
1	230	1000	Catalizador a sintetizar (A), en forma soportada
2	270		
3	310		
4	270		Catalizador a sintetizar (A) en forma másica
5	270		Ni-Mo/ γAl_2O_3
6	270		s/c

De acuerdo a la delimitación y alcances de esta investigación, el HT se aplicó con la finalidad de analizar los cambios específicos sobre la fracción de resinas I presentes en el crudo, en su composición, estructura y carácter dispersante; es por esta razón que uno de los criterios para fijar las condiciones de reacción, ha sido justamente evitar que la reacción principal sea el craqueo térmico (HC), el cual ocurre a temperaturas mayores a 350ºC (Ancheyta y Speight, 2007), con la consecuente fractura de las moléculas en fracciones más pesadas: asfaltenos y resinas. De esta

forma, se aprecia que el intervalo de temperaturas para aplicar las reacciones se estableció entre 230 y 310ºC.

3.2.1.1 Síntesis de los catalizadores de Ni_2B para el HT del crudo Mora

En este trabajo se realizó la síntesis de dos tipos de catalizadores: el boruro de níquel (Ni_2B) másico y el catalizador de boruro de níquel soportado sobre alúmina ($Ni_2B/\gamma Al_2O_3$). Ambos catalizadores se obtuvieron por el método de reducción química; los reactivos empleados para tal reacción fueron nitrato de níquel [$Ni(NO_3)_2$] y borhidruro de sodio ($NaBH_4$). La síntesis es descrita en la literatura de acuerdo a la ecuación 3.1, propuesta por Brown (1969):

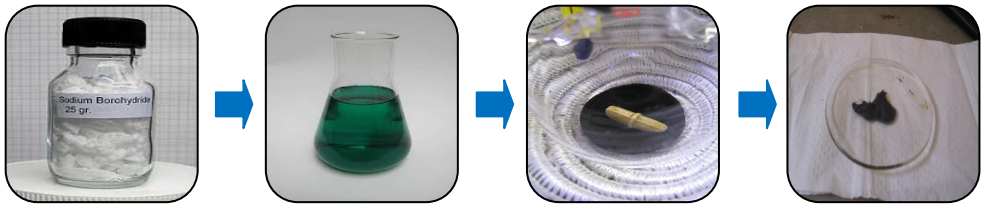
$$2 \cdot Ni(NO_3)_2 + 4 \cdot NaH_4B + 9 \cdot H_2O \rightarrow Ni_2B + 4 \cdot NaNO_3 + 12{,}5 \cdot H_2 + 3 \cdot B(OH)_3 \quad (3.1)$$

Es importante señalar que la estequiometria de la reacción descrita en 3.1 no es exacta, por su complejidad, sino que se trabaja con la suposición de que los reactivos se consumen de acuerdo a la ecuación planteada; adicionalmente, la fórmula Ni_2B se ha supuesto, con base en los resultados de la espectrometría de absorción atómica, espectrometría de rayos X y análisis químicos, disponibles en investigaciones que han profundizado la síntesis y evaluación de estos catalizadores (Brown, 1969 y referencias citadas allí). En base a ello, a continuación se muestran los pasos que permitieron realizar ambas síntesis.

Catalizador másico de Ni_2B

1. Inicialmente se procedió a preparar la solución de borhidruro de sodio ($NaBH_4$) por pesada, en agua destilada.
2. Seguidamente se procedió a pesar el nitrato de níquel [$Ni(NO_3)_2$] en solución y se ajustó su pH hasta 3.

3. Se realizó un montaje de un sistema de reacción formado por un balón de vidrio, con agitación magnética, inyección de nitrógeno (N_2), para garantizar la inertización de la atmósfera, además de un baño térmico frío, para mantener la temperatura del medio a 0ºC durante el proceso.
4. El $NaBH_4$ se ubicó en el balón bajo agitación y atmósfera inerte, sometiéndolo a un pretratamiento de 15 minutos antes de la reacción.
5. Se realizó la adición gota a gota de la solución de $Ni(NO_3)_2$, apreciando instantáneamente la formación de un sólido negro, con apariencia de partículas finas (polvo): el boruro de níquel (Ni_2B). Este proceso se siguió hasta adicionar la totalidad de $Ni(NO_3)_2$.
6. Al culminar la reacción, el producto se llevó a una etapa de filtración de vacío y lavado con etanol, con la finalidad de eliminar los otros productos de reacción y remanentes de reactivos, para finalmente ser almacenado bajo n-heptano, evitando la oxidación del mismo, hasta su uso. La Figura 3.6 presenta un esquema general de los pasos seguidos para la síntesis de este catalizador.



Preparación de la disolución de $NaBH_4$

Preparación de la disolución de $Ni(NO_3)_2$

Reacción:
-Endotérmica
-Atmósfera inerte
-Agitación constante

Purificación del producto:
-Filtración y lavado con etanol
-Almacenamiento bajo n-heptano

Figura 3.6. Esquema general de la secuencia de actividades seguida para la síntesis del catalizador de (Ni_2B) másico.

Catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$

1. Inicialmente se generó el soporte de γ-alúmina (γAl_2O_3), partiendo de la calcinación de boehmita a 550ºC, durante 4h, en el horno mufla (Sección 3.1.4).
2. Una vez obtenido el soporte, se evaluó su humedad incipiente, con agua destilada, pesando 1 g del mismo, e impregnando con agua destilada; se tomó nota del volumen empleado. Posteriormente, el soporte volvió a calcinarse, a 450ºC durante 4h, para eliminar la humedad.
3. Seguidamente se procedió a pesar el Nitrato de Níquel [$Ni(NO_3)_2$] en disolución y se ajustó su pH hasta 3. Con esta disolución se procedió a impregnar el soporte, de acuerdo al volumen obtenido anteriormente. Luego de la impregnación, dicho soporte pasó a una sucesiva etapa de calcinación en la muffla, por 4h a 450ºC, obteniendo $Ni(NO_3)_2/\ \gamma Al_2O_3$.
4. Se procedió a preparar la solución de borhidruro de sodio ($NaBH_4$) por pesada, en agua destilada.
5. Se realizó un montaje de un sistema de reacción formado por un balón de vidrio, con agitación magnética, inyección de nitrógeno (N_2), para garantizar la inertización de la atmósfera, además de un baño térmico frío, para mantener la temperatura del medio a 0ºC durante el proceso.
6. En esta ocasión, el $Ni(NO_3)_2/\ \gamma Al_2O_3$ se ubicó en el balón y se adicionó gota a gota el $NaBH_4$, hasta concluir la reacción. Al igual que en el catalizador másico, de forma instantánea se comenzó a acumular en el balón, un sólido negro, con apariencia de partículas finas: el boruro de níquel soportado sobre alúmina ($Ni_2B/\gamma Al_2O_3$).
7. Al culminar la reacción, el producto se llevó a una etapa de filtración de vacío y lavado con etanol, con la finalidad de eliminar los otros productos de reacción y remanentes de reactivos, para finalmente ser almacenado bajo n-heptano, evitando la oxidación del mismo, hasta su uso. El esquema general de la secuencia de actividades seguida para la síntesis de este catalizador, se presenta en la Figura 3.7.

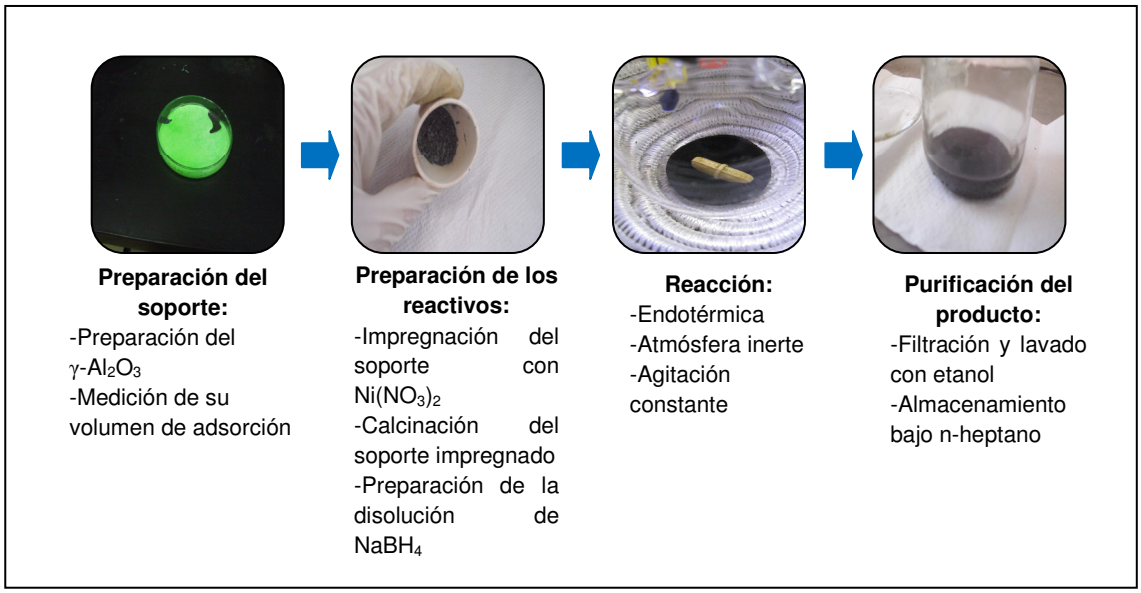


Figura 3.7. Esquema general de la secuencia de actividades seguida para la síntesis del catalizador de ($Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$).

3.2.1.2 Aplicación de las reacciones de hidrotratamiento

Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por carga, descrito anteriormente (sección 3.1.4). A continuación se muestra la secuencia de pasos para la realización de las reacciones de mejoramiento del crudo, la cual se estableció de acuerdo a las condiciones de operación empleadas en las investigaciones de Villasana *et al.* (2014) y Palencia *et al.* (2012).

1. Inicialmente se verificó la disponibilidad de todos los servicios e insumos requeridos por el sistema, así como el buen funcionamiento de los mismos para proceder a realizar las reacciones.
2. se pesó 50 g de crudo en la balanza analítica. Por tratarse de un crudo pesado, la muestra se sometió a calentamiento hasta aproximadamente 50ºC, para mejorar su fluidez y minimizar las pérdidas durante la carga del reactor.

3. Se cargó el reactor con la muestra de crudo. En las reacciones catalizadas, se añadió la masa de catalizador, de 1.000 mg.
4. Se aseguró la tapa del reactor y se selló con las bridas correspondientes. Se encendió el sistema de control de temperaturas y se fijó la temperatura de reacción correspondiente, para iniciar el calentamiento del sistema. Se encendió la agitación del reactor.
5. Se realizaron dos purgas sucesivas inyectando nitrógeno, para eliminar del sistema el aire remanente. Posterior a esto se procedió a inyectar hidrógeno, hasta lograr una presión en el sistema de 650 psig.
6. Cuando el sistema alcanzó la temperatura de reacción, se tomó lectura de la presión en el interior del reactor; si el valor era menor que 1000 psig, se alimentó más Hidrógeno hasta alcanzar dicha presión en el sistema.
7. A partir de este momento, se mantuvieron las condiciones de presión, temperatura y agitación durante 4 horas, luego de las cuales se procedió al enfriamiento del sistema y descarga del reactor.

Este esquema se mantuvo para las 6 reacciones de mejoramiento realizadas, variando de un caso a otro las condiciones de operación fijadas.

3.2.2 Fraccionamiento del crudo Mora, antes y después de las reacciones de HT

El fraccionamiento de crudos cuenta con numerosas metodologías, de acuerdo a las fracciones que se desee obtener; en el presente caso, los objetivos de esta investigación apuntan hacia la separación del crudo en maltenos, asfaltenos y resinas I, por lo cual se requirió la aplicación de metodologías combinadas para cada caso, las cuales se detallan en esta sección.

3.2.2.1 Separación de las fracciones de resinas I y asfaltenos a partir de las muestras de crudo

Este fraccionamiento se realizó partiendo de los ensayos estandarizados IP-143 (ASTM D-6560-12) y ASTM D-2007-12, pero realizando algunos cambios en el disolvente parafínico de separación, ya que en este caso se empleó n-hexano. A continuación se lista la secuencia de pasos empleados para separar las distintas muestras de crudo, obteniendo así fracciones de resinas I y asfaltenos en cada caso.

1. Inicialmente se midió en la balanza analítica la masa de crudo a fraccionar. En todos los casos se trabajó con 20g y para las muestras de crudo pesado, se realizó un precalentamiento a 50ºC para mejorar su fluidez y minimizar las pérdidas por trasiego.
2. Se midió el volumen de n-hexano a emplear, en una relación crudo:disolvente de 1:30. Para fraccionar 20g de crudo fue requerido 600 mL del disolvente en cuestión.
3. Posteriormente se añadieron el crudo y el disolvente parafínico a un recipiente cerrado, donde la mezcla crudo / n-hexano se mantuvo bajo agitación durante 6 h. Seguidamente se dejó en reposo para favorecer la decantación, durante otras 12 h.
4. El sistema anterior pasó a una etapa de filtración por gravedad, empleando papel filtro de 40 µm. Seguidamente se evaluó la masa del sólido obtenido en esta primera separación.
5. El filtrado de la etapa anterior pasó al rotoevaporador, para recuperar el disolvente empleado y concentrar la fracción de maltenos. Posterior a esto, medir la masa de maltenos en la balanza analítica.
6. El sólido asfalténico proveniente de la filtración pasó a una etapa de extracción en caliente Soxhlet, empleando n-hexano como disolvente, con la finalidad de remover la sub fracción de resinas I, que coprecipitaron con los asfaltenos. El proceso culminó al observar la transparencia del disolvente en la cámara de extracción de la unidad Soxhlet.

7. Los sólidos asfalténicos provenientes de la extracción Soxhlet pasaron posteriormente a un condensador con reflujo, durante aproximadamente 24 h, a objeto de eliminar cualquier traza de resinas I que aún se encontrase asociada al sólido. Seguidamente estos sólidos pasaron a secado, pesada y almacenamiento en frascos ámbar, para prevenir su fotooxidación.
8. El disolvente de extracción Soxhlet y el de la etapa de reflujo pasaron al rotoevaporador, con la finalidad de recuperar el n-hexano usado y concentrar la muestra de resinas I. Posteriormente, se cuantificó la masa de resinas I obtenida en el proceso y se almacenó la muestra en frascos ámbar, para prevenir su fotooxidación.

El esquema presentado en la Figura 3.8, muestra la secuencia de actividades descrita anteriormente.

3.2.2.2 Separación del catalizador a partir de los sólidos asfalténicos en el fraccionamiento

Este procedimiento se siguió debido a que los catalizadores empleados en las reacciones de HT se encontraban en polvo, con lo cual, durante el proceso de fraccionamiento éstos se incluirían en la cuantificación del sólido asfalténico, incurriendo en un error. Por esta razón, se llevó a cabo una separación por microfiltración, de acuerdo a los siguientes pasos.

1. Una vez extraída cualquier traza de resinas I presente en el sólido asfalténico en el proceso de fraccionamiento, se pesó en la balanza analítica una muestra del sólido asfalténico obtenido. A este sólido se agregó un exceso de tolueno, hasta la disolución total del mismo.
2. Posteriormente, la disolución se hizo pasar por un filtro *millipore*, para atrapar los sólidos (el catalizador).

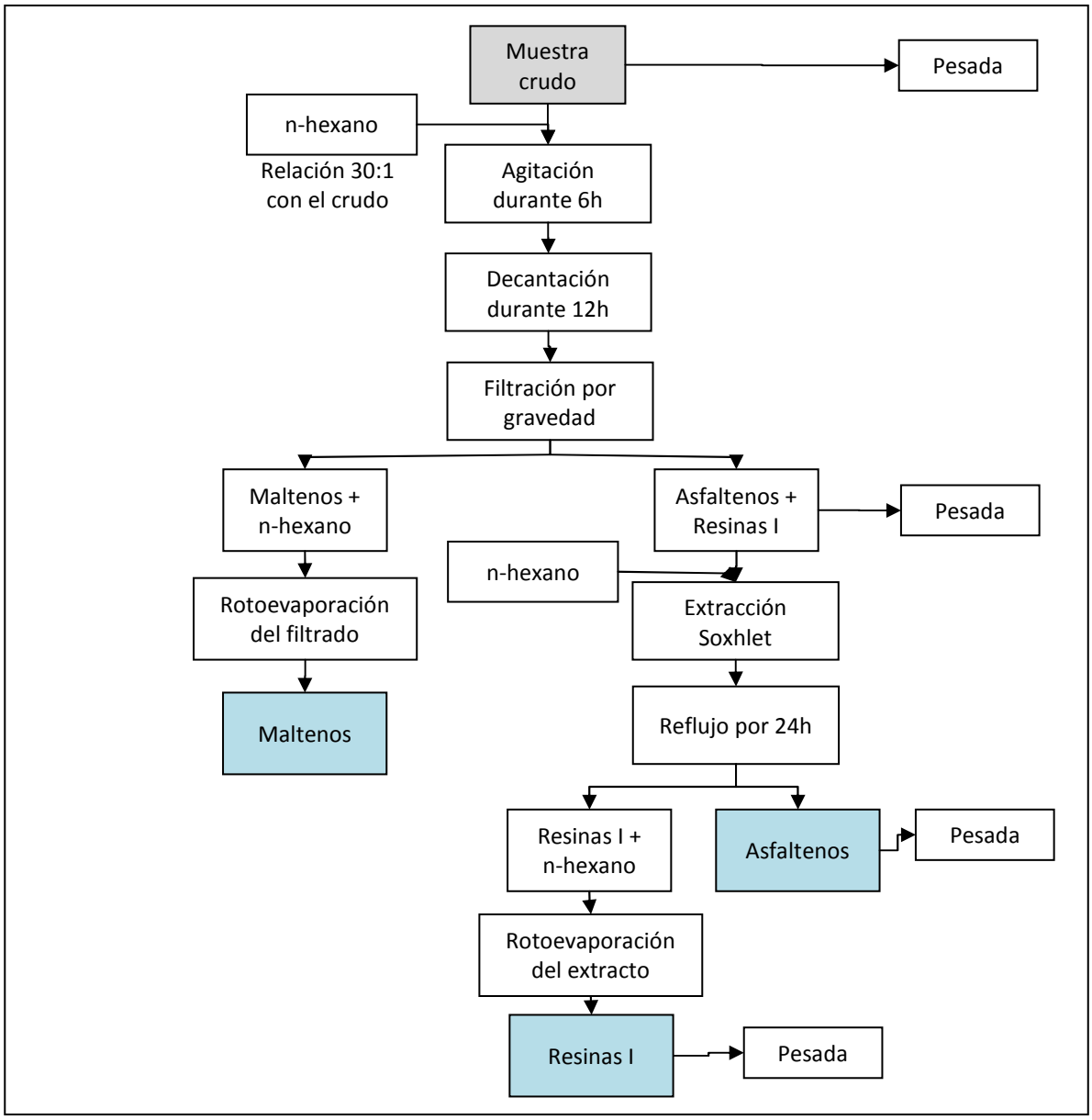


Figura 3.8. Esquema de fraccionamiento de las muestras del crudo, según la norma IP-143 modificada.

3. Finalmente, el filtrado se sometió a evaporación hasta sequedad y se midió la masa del asfalteno purificado.

La Figura 3.9 muestra esta secuencia de pasos, que permitió separar el catalizador de los sólidos asfalténicos, evitando el consecuente error en su cuantificación.

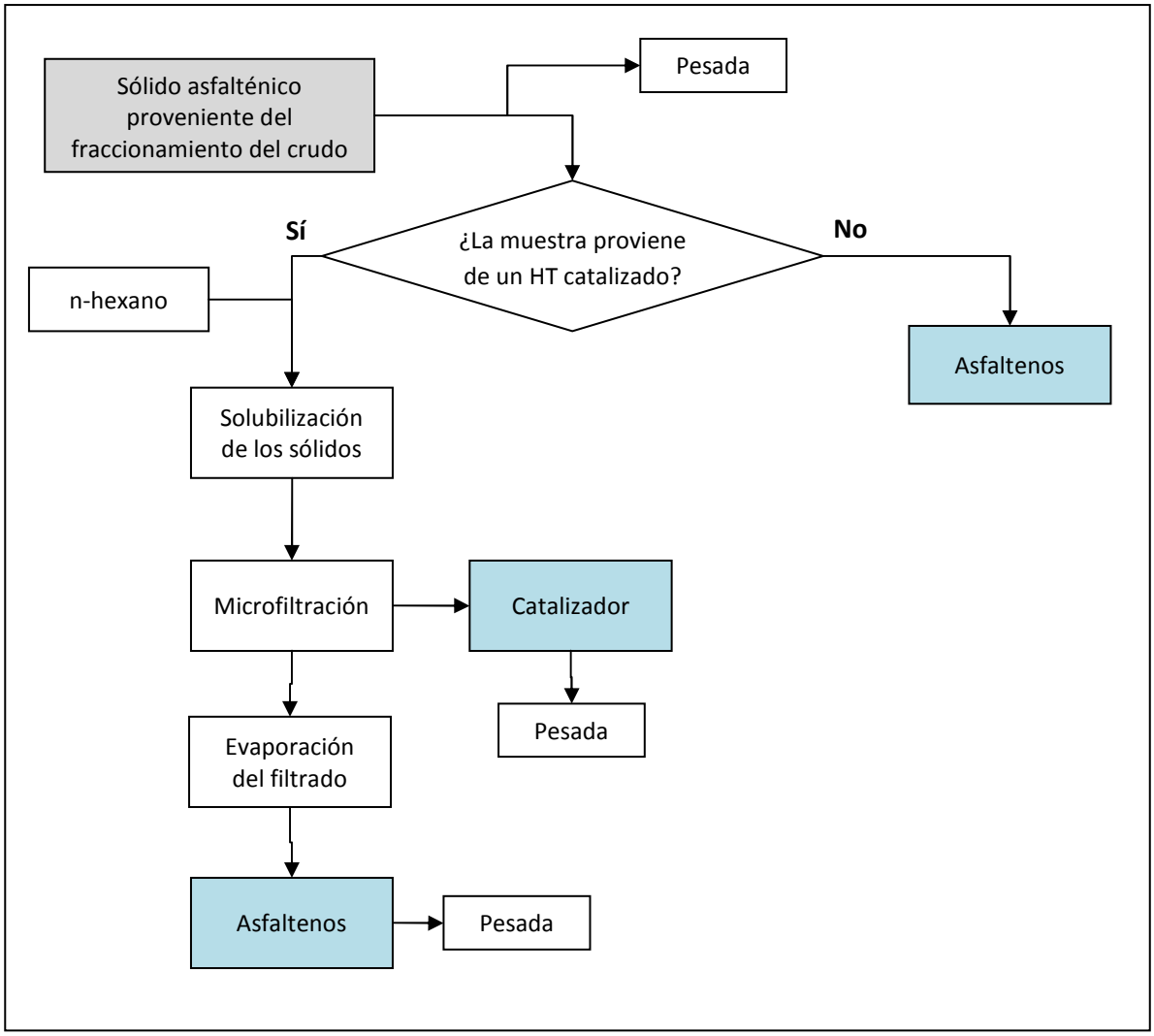


Figura 3.9. Esquema de la cuantificación del catalizador en los sólidos asfalténicos del fraccionamiento.

3.2.2.3 Purificación de las muestras de resinas I por cromatografía de elución en columna

La cromatografía de elución en columna se llevó a cabo usando una columna cromatográfica (sección 3.1.4) y sílice gel como fase estacionaria, en una relación másica sílice gel/muestra de 40:1, de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM D-2007-12, modificada por Labrador *et al* (1995).

1. Inicialmente, el sílice gel fue activado en la estufa durante 24 h, a 140ºC; posteriormente, se llenó cuidadosamente la columna cromatográfica con la fase estacionaria, acompañada de n-hexano, eliminando burbujas y posibles espacios vacíos, para evitar fenómenos de canalización, que entorpecerían el fenómeno de transferencia de masa en este proceso. Durante este paso, la válvula de descarga de la columna cromatográfica se mantuvo ligeramente abierta y se recirculó el disolvente, manteniendo cubierto el relleno de sílice gel, para evitar que adsorbiese humedad del entorno.
2. Se pesó en la balanza analítica una cantidad de (0,5000±0,0001) g de muestra de resinas I, proveniente del fraccionamiento de las distintas muestras de crudo; las resinas I presentan una alta viscosidad, por lo cual se procedió a solubilizar la muestra en n-hexano.
3. Cuando el nivel de n-hexano alcanzó el tope del relleno, se inyectó la muestra y se añadió más disolvente; posteriormente se ubicó un beaker en la descarga de la columna y la válvula se mantuvo abierta aproximadamente un 50%, para permitir un tiempo de residencia tal que ocurra la transferencia de masa y se inicie la elución de la fracción de saturados. Durante este proceso se continuó alimentando n-hexano en el tope de la columna, manteniendo el nivel del mismo sobre el relleno de gel de sílice.
4. Posteriormente, se empleó una lámpara de rayos UV-vis para detectar el cambio entre la fracción de saturados y la de aromáticos, y poder empezar la recolección de éstos; esta distinción entre las fracciones se pudo hacer empleando la capacidad de absorción de luz en el espectro de UV-vis que poseen los aromáticos. En este momento, se comenzó a alimentar al tope de

la columna cromatográfica una mezcla de n-hexano/tolueno en una relación 2:1, a objeto de no generar un cambio brusco de disolvente en el interior de la misma.

5. La fracción de aromáticos incluye desde compuestos incoloros hasta compuestos con coloración marrón ámbar, dificultando la distinción entre esta familia y las resinas. A medida que fue avanzando la elución de aromáticos, se incrementó la relación tolueno/n-hexano, hasta alimentar únicamente tolueno en el tope de la columna cromatográfica.
6. A través del cambio de coloración en el líquido a la descarga de la columna, se inició la recolección de la última sub fracción de la muestra: resinas. En este momento, se comenzó a añadir una mezcla tolueno/metanol en relación 2:1.
7. A partir de la adición de las mezclas tolueno/metanol, comenzó a apreciarse un cambio de coloración en el relleno de la columna cromatográfica, indicando el inicio de la desorción de la sub fracción de resinas, que se iban recolectando a la descarga de la misma. Posteriormente, se comenzó a aumentar la relación metanol/tolueno, hasta culminar en la inyección de Metanol puro, para culminar el proceso de fraccionamiento de la muestra.
8. Finalmente, todas las fracciones separadas fueron rotoevaporadas para realizar la recuperación de disolventes correspondientes y la posterior cuantificación y almacenamiento de dichas familias, especialmente las resinas purificadas.

La Figura 3.10 resume el procedimiento descrito anteriormente para las muestras seleccionadas de resinas I. Es importante destacar que estos mismos pasos se siguieron para fraccionar los maltenos del crudo Musipán, también empleado en esta investigación.

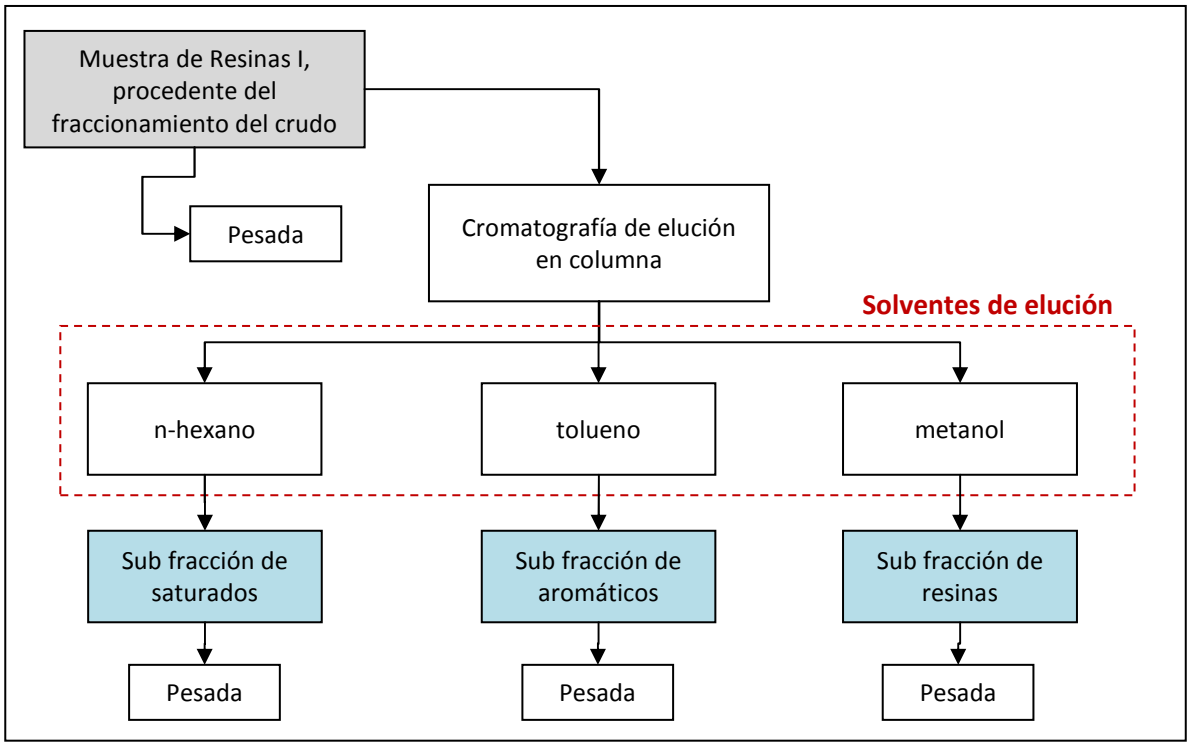


Figura 3.10. Esquema del subfraccionamiento o purificación de las muestras de Resinas I por cromatografía de elución en columna.

3.2.3 Cálculo del porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT

A partir de la cuantificación de las fracciones considerada en la fase anterior, se determinó el porcentaje que representan los asfaltenos en cada una de las muestras, empleando la ecuación 3.2.

$$\%Asfaltenos = \frac{m_{asfaltenos}}{m_{muestra-crudo}} * 100 \quad (3.2)$$

Donde:

$\%Asfaltenos$: Fracción másica de los asfaltenos en la muestra (%)

$m_{asfaltenos}$: Masa de la fracción de asfaltenos (g)

$m_{muestra-crudo}$: Masa de crudo fraccionada (g)

3.2.4 Caracterización de las muestras de resinas I obtenidas en el fraccionamiento

Una vez separada la fracción de resinas I, correspondiente a cada una de las muestras de crudo, se procedió a caracterizarlas aplicando algunas técnicas instrumentales, con la finalidad principal de identificar los posibles cambios en sus estructuras moleculares, debido a los procesos de HT llevados a cabo previamente, que a su vez sirven de apoyo para explicar ciertos comportamientos, dentro de la evaluación de su acción dispersante de asfaltenos.

3.2.4.1 Análisis elemental

Este análisis se realizó en muestras seleccionadas de las resinas I obtenidas, por medio del equipo *Elementar Vario Macro Cube*, descrito en la sección 3.1.4, con los ensayos correspondientes a la determinación de N/C/H/S. En este caso, se empleó el protocolo para muestras sólidas, ya que las resinas, con su alta viscosidad y dificultad de manipulación, hicieron imposible emplear la técnica para ingresar muestras de líquidos. Los resultados obtenidos en este análisis se emplearon para establecer comparaciones entre muestras, posibles variaciones estructurales en las resinas I y además permitieron el cálculo de otros parámetros de interés.

3.2.4.2 Espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT IR)

Este análisis se realizó en el equipo descrito en la sección 3.1.4, siguiendo el protocolo para muestras líquidas. Dicho procedimiento consistió en colocar una gota de muestra, libre de cualquier disolvente, sobre una celda rectangular de KBr y formar una película uniforme sobre la misma, para poder introducirla en el equipo y tomar la lectura correspondiente. El empleo de dicha celda de KBr se debe a que este compuesto no absorbe luz en el intervalo de trabajo del equipo, por lo cual no constituye interferencias en el espectro reportado (González y Martínez, 2008, citado por Secuiu, 2008). A través de la lectura e interpretación de estos resultados

se pudo concluir sobre la presencia de ciertos grupos funcionales en las distintas muestras de resinas I, obtenidas en la presente investigación.

3.2.4.3 Resonancia magnética nuclear

En este caso, se realizaron los análisis siguiendo las técnicas de RMN ^{+}H y RMN ^{13}C, en el equipo descrito en la sección 3.1.4.

3.2.5 Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas I, obtenidas en las reacciones de HT

Todas las mediciones se llevaron a cabo en el tensiómetro de gota colgante descrito en l sección 3.1.4 de este capítulo, de acuerdo a los pasos listados a continuación.

1. Inicialmente, se prepararon disoluciones madre, partiendo de las distintas muestras de resinas I obtenidas, en tolueno previamente saturado con agua destilada, a una concentración de 4000 mg/L (4 g/L).
2. Seguidamente se hizo un barrido preliminar de concentraciones para las medidas piloto, con las cuales se quería ubicar el intervalo de concentraciones donde se pudiesen apreciar los cambios en la tensión interfacial de las distintas muestras. Para ello, se prepararon 2 disoluciones, partiendo de la inicial a 4 g/L, en cada caso se midió su densidad, usando un picnómetro y finalmente se procedió a medir su tensión interfacial, en medio acuoso, de acuerdo al procedimiento del equipo.
3. Con los resultados de las mediciones preliminares de tensión interfacial, se fijaron las concentraciones intermedias de disoluciones a preparar, partiendo de la disolución madre. A cada una se le evaluó también su densidad.
4. Al igual que en el caso de las mediciones piloto, la tensión interfacial de cada una de las disoluciones, en medio acuoso, fue evaluada siguiendo el procedimiento del equipo, obteniendo con ello un conjunto de datos por cada

muestra de resinas I obtenida en este trabajo, que permitieron realizar los cálculos correspondientes a la concentración micelar crítica (CMC).

La presente secuencia de pasos se muestra de forma resumida en la Figura 3.11.

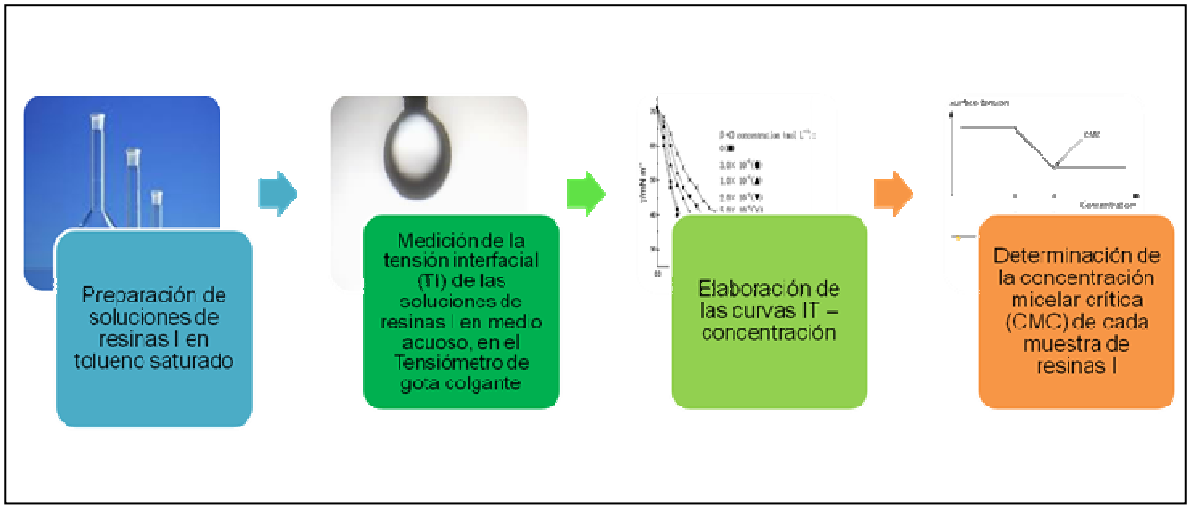


Figura 3.11. Procedimiento seguido para las mediciones de tensión interfacial en medio acuoso, de las muestras de resinas I.

3.2.6 Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas

En esta fase, una vez caracterizadas las resinas I obtenidas, se evaluó su capacidad dispersante en varios crudos, los cuales están típicamente asociados a problemas de precipitación de asfaltenos. Para ello, se aplicaron varios ensayos, con los cuales se establecen análisis sobre las distintas muestras y su comportamiento.

3.2.6.1 Método de dispersión

Esta metodología se basa en inducir la precipitación de los asfaltenos de un crudo, al que se han inyectado distintas proporciones de aditivos inhibidores y/o dispersantes, por la adición de un exceso de n-heptano, con la finalidad de cuantificar la capacidad dispersante de los aditivos y aportar resultados rápidos que ayuden a seleccionar las mejores tasas de aplicación de los mismos en el área operativa.

Inicialmente fue necesario establecer un blanco, para todos los crudos seleccionados: Furrial, Musipan, Guafita y Carabobo. A continuación se listan los pasos individuales, que se repitieron para cada uno de los crudos evaluados:

1. Se prepararon disoluciones crudo-Tolueno en relación 1:1 másica.
2. Se dispuso de 6 tubos de centrífuga graduados, debidamente identificados y se vertió en cada uno un volumen de 10 mL de n-heptano.
3. Usando una micropipeta, se añadieron diferentes cantidades de las soluciones crudo-tolueno en cada uno de los tubos de centrífuga: (50, 100, 200, 300, 400 y 500) µL, respectivamente.
4. Una vez tapados cada uno de los tubos, se agitó vigorosamente, durante 1 minuto.
5. El sistema se dejó en reposo durante 2 horas. Al culminar este período, se anotaron las lecturas de cada uno de los precipitados formados en los tubos. Para determinar los porcentajes de precipitado, dicha lectura se multiplicó por diez (10), tomando en cuenta el factor de dilución.
6. Se seleccionó la tasa de adición de la disolución crudo-tolueno que generaba de un 6 a 10 % de precipitado asfalténico.

Seguidamente, se continuaron los ensayos usando las distintas muestras de resinas I, obtenidas previamente. En el caso de esta investigación, se evaluó la actividad dispersante de 7 muestras de resinas I y un dispersante comercial, por cada uno de

los 4 crudos seleccionados. A continuación se muestran los pasos por muestra de resinas.

7. Se preparó una solución de 10.000 mg/L de resinas I en gasoil filtrado, por pesada, a partir de 0,10 g de muestra de resinas en 10 mL de disolución.
8. Se dispuso de 5 tubos de centrífuga graduados, debidamente identificados y se vertió en cada uno un volumen de 10 mL de n-heptano.
9. Usando una micropipeta, se añadió a cada tubo la dosis de disolución crudo-tolueno seleccionada en el paso Nº6 de este apartado.
10. Usando una micropipeta, se añadieron distintas cantidades de la disolución correspondiente de resinas: (100, 200, 300, 400 y 500) µL, respectivamente.
11. Una vez tapados cada uno de los tubos, se agitó vigorosamente, durante 1 minuto.
12. El sistema se dejó en reposo durante 2 horas. Al culminar este período, se anotaron las lecturas de cada uno de los precipitados formados en los tubos. Para determinar los porcentajes de precipitado, dicha lectura se multiplicó por diez (10), tomando en cuenta el factor de dilución.
13. Se determinó en cada caso, el porcentaje de dispersión logrado.

A la luz de los resultados obtenidos con este método, se plantearon comparaciones para un mismo crudo, con las distintas muestras de resinas I y el producto comercial, así como comparaciones de los comportamientos observados en los diferentes crudos tratados. El procedimiento anterior, se muestra de forma resumida en la Figura 3.12.

3.2.6.2 Umbral de floculación de asfaltenos (método de Oliensis)

El método de Oliensis, o método de la mancha, es la medición del punto de precipitación de los asfaltenos de un crudo, al ser titulados con una parafina lineal; su interpretación se basa en la comparación del punto de precipitación de asfaltenos cuando se adiciona un dispersante, con respecto al mismo punto de precipitación en

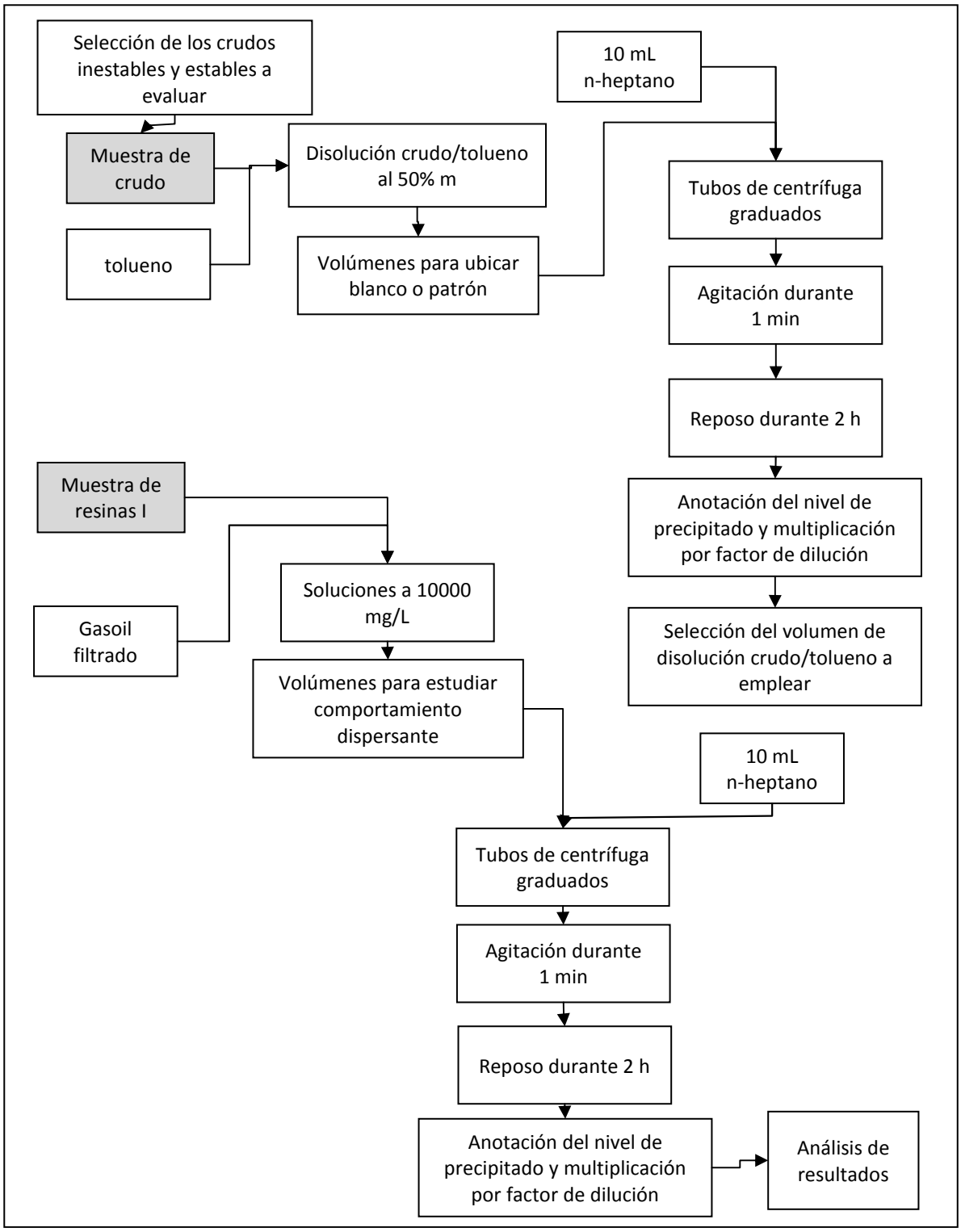


Figura 3.12. Procedimiento seguido en el método de dispersión.

los asfaltenos sin inhibir. Comúnmente este método se emplea para comparar el desempeño de distintos inhibidores y/o dispersantes, o también para comparar los resultados con distintas tasas de aplicación del mismo producto, sirviendo como herramienta en la optimización de las dosis de aditivos dispersantes. La Figura 3.13 presenta un esquema general con la secuencia de pasos para aplicar el presente ensayo en las muestras de trabajo.

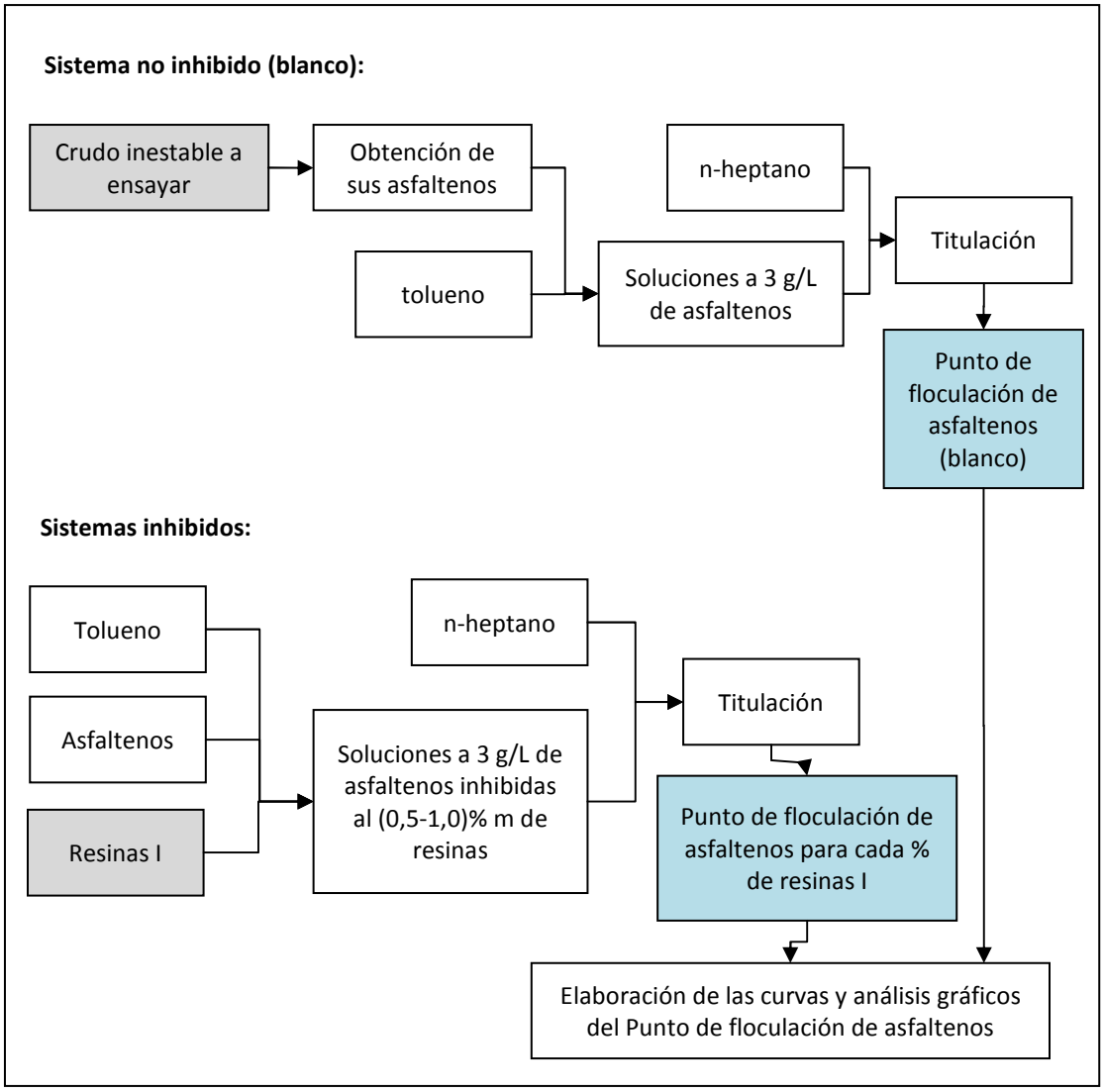


Figura 3.13. Esquema de aplicación del método de Oliensis o método de la mancha.

3.2.7 Comparación del poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto comercial

En esta fase, se realizaron comparaciones entre el comportamiento dispersante de las distintas muestras de resinas I sobre los crudos ensayados, con respecto al obtenido al aplicar un producto comercial. Con tales comparaciones se generaron conclusiones preliminares, sobre las interacciones de estabilización que ocurren entre las resinas I y los asfaltenos, lo cual podría ser un primer paso en el desarrollo de alguna de dichas muestras como dispersante comercial en el futuro.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente capítulo detalla cada uno de los resultados obtenidos en los distintos análisis que se aplicaron durante la fase experimental de la investigación, relacionándolos con los principios y los fenómenos fisicoquímicos que describen el comportamiento de los crudos y sus pseudo familias de componentes. Inicialmente se aborda todo lo correspondiente al mejoramiento del crudo a través del hidrotratamiento (HT), su posterior separación en familias, para aislar las resinas I en cada uno de los casos y realizar los ensayos que aportan datos sobre su estructura: espectrometría de infrarrojo (FT IR), espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis elemental.
En cuanto a su comportamiento dispersante, se planteó el estudio de sus propiedades interfaciales, por medio de la tensión interfacial, en conjunto con otros métodos para evaluar sus propiedades sobre los asfaltenos de varios crudos: dispersión, y umbral de floculación (método de Oliensis).

Tal como se ha indicado en secciones anteriores, el marco principal de esta investigación es el aplicar reacciones de hidrotratamiento (HT) a un crudo pesado, -el Mora-, el cual está asociado con un alto contenido en resinas naturales (Llanos y Pirona, 2014), con la finalidad de evaluar los cambios estructurales sobre la fracción de resinas I, así como el comportamiento dispersante que presentan dichas resinas sobre diferentes crudos y sus asfaltenos, que corresponde al objetivo general fijado.

En relación a ello, se sabe que el HT de un crudo representa la aplicación de un conjunto de reacciones complejas, tendientes básicamente a mejorar propiedades físicas como densidad, viscosidad y otras, así como disminuir su contenido de azufre (S), nitrógeno (N), metales (Ni, V principalmente), aumentar las composiciones de las corrientes de alta rentabilidad (saturados, aromáticos)

mientras se disminuye el contenido de asfaltenos y resinas, pues resultan problemáticos durante el procesamiento del crudo. Así, este mejoramiento tiene resultados apreciables, cuando se aplica bajo condiciones severas de presión y temperatura, a pesar de que existen intervalos que favorecen específicamente algunas de las reacciones en el HT, como es el caso de la hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesulfuración (HDS), hidrocraqueo térmico (HC), tal como se abordó en la sección 2.2.7.

4.1 Aplicación de los experimentos de Hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora, a distintas condiciones y fraccionamiento de todas las muestras

Previo a la aplicación y análisis del conjunto de reacciones de HT sobre el crudo Mora y de acuerdo a la metodología detallada en la sección 3.2.1, se realizó la síntesis de catalizadores de boruro de níquel, tanto en su forma másica (Ni_2B) como soportado sobre γ-alúmina ($Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$), como actividad adicional a los objetivos propuestos en esta investigación, aprovechando la disponibilidad de reactivos en el laboratorio y también la oportunidad de probar dichos catalizadores, cuya aplicación ha sido documentada fundamentalmente sobre moléculas puras (C. Linares, comunicación personal, 15 de julio de 2015; Skrabalak y Suslick, 2006; Wu *et al.* 2007), en el mejoramiento de crudos, lo cual ofrecería resultados innovadores y en caso favorable, constituiría un punto de partida para continuar desarrollando estos catalizadores hacia un posible empleo industrial.

Adicionalmente, el criterio de selección de catalizadores metálicos de níquel (Ni) en esta investigación, fue principalmente por la necesidad de evaluar la remoción de asfaltenos debido a los procesos de HT sobre el crudo Mora. Particularmente en el caso de los catalizadores de Ni_2B, éstos son señalados en la bibliografía (Schwarzkopf *et al*, 1953; Cusumano *et al*, 1978; Bartholomew y Uken, 1982; citados por Skrabalak y Suslick, 2006) como materiales que poseen propiedades

refractarias, que los hacen resistentes al envenenamiento con azufre; por esta razón, se encuentran en desarrollo para procesos de HDS, tanto en forma másica, como usando distintos materiales para soportarlos. Los casos principales donde se ha estudiado la aplicación de estos catalizadores ha sido con moléculas de tiofeno (Skrabalak y Suslick, 2006), dibenzotiofeno (Linares, 2015), sulfoleno y acetofenona (Wu *et al*, 2007), la hidrogenación de varios tipos de alquenos (Okamoto *et al*, 1978; Brown, 1969), hidrogenación selectiva de olefinas (Choi y Yoon, 1996), entre otros.

Debido a lo expuesto anteriormente, y como se ha indicado al inicio de esta sección, su empleo en el mejoramiento de crudos, particularmente de un crudo pesado como el caso del crudo Mora, constituye un escenario más complejo para un análisis detallado de este tipo de catalizadores y su incidencia sobre el proceso de HT; adicionalmente, la delimitación de la investigación no incluyó una caracterización completa o ensayos específicos para medir su actividad, sin embargo, por medio de las reacciones de HT, la posterior separación y cuantificación de las resinas I y asfaltenos, adicional a los ensayos aplicados sobre éstas, se pudieron identificar varios patrones de comparación, los cuales permitieron identificar de forma indirecta, la ocurrencia y cuantificación de algunas de las reacciones que conforman el proceso de HT, al emplear Ni_2B como catalizador.

De esta forma, pasada la síntesis se realizó el ensayo de difracción de rayos X (DRX), sobre cada uno de los catalizadores obtenidos, análisis que se emplea en el estudio y evaluación de catalizadores para ayudar en la identificación de las distintas fases, pero que en este caso se empleó para identificar la presencia de la especie activa en cada caso. Los difractogramas obtenidos para cada tipo de catalizador se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2, para el catalizador de Ni_2B másico y $Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$, respectivamente.

El difractograma de rayos X correspondiente al catalizador de Ni_2B másico no presentó los picos apreciables de difracción que corresponden al compuesto sintetizado; sin embargo, la muestra de catalizador $Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$, sí presentó algunos

picos en la región de 40 a 60º (2θ), indicando la presencia de posibles fases en el catalizador y pudiendo identificar cualitativamente, la presencia de su especie activa metálica (Ni), cuando se compara con un difractograma del metal puro y con difractogramas patrón del compuesto Ni_2B (Legrand *et al.* 2002).

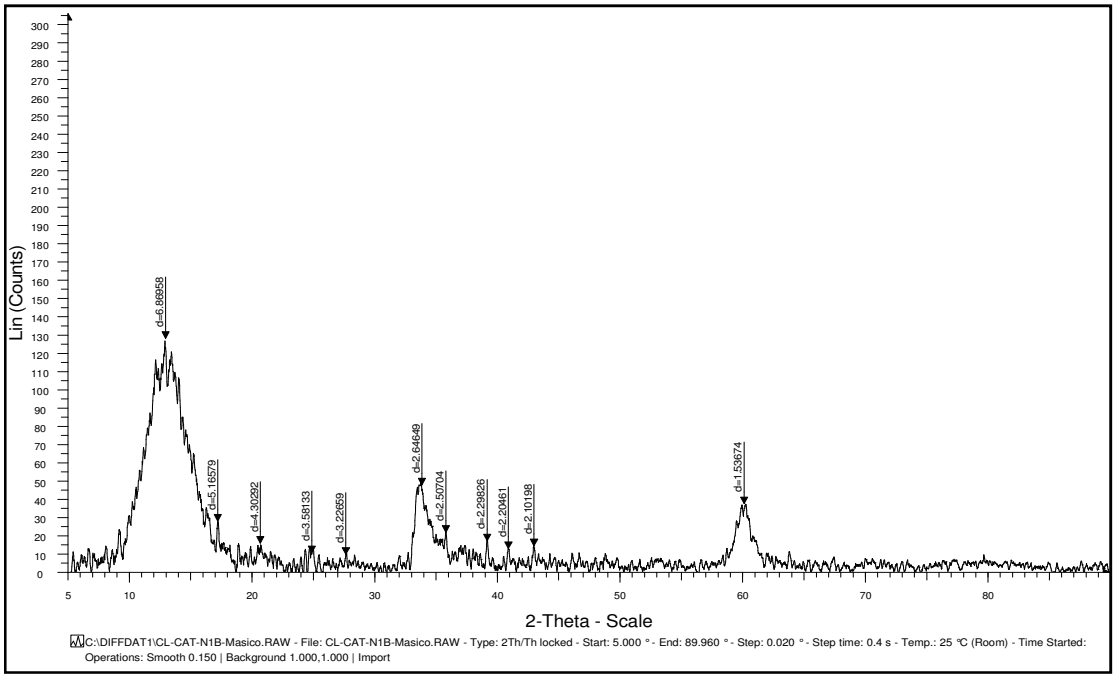


Figura 4.1. Difractograma de rayos X del catalizador másico de Ni_2B.

Una vez disponible la totalidad de los catalizadores sintetizados anteriormente, se realizaron las reacciones de mejoramiento del crudo Mora, con las condiciones señaladas en la tabla 3.1, en un reactor por carga, de acero inoxidable, descrito en la sección 3.1.4, empleando en todos los casos 50 g de muestra, con 1000 mg del catalizador correspondiente. El procedimiento seguido durante el HT del crudo Mora, planteado en esta investigación, fue el descrito en la sección 3.2.1.2.

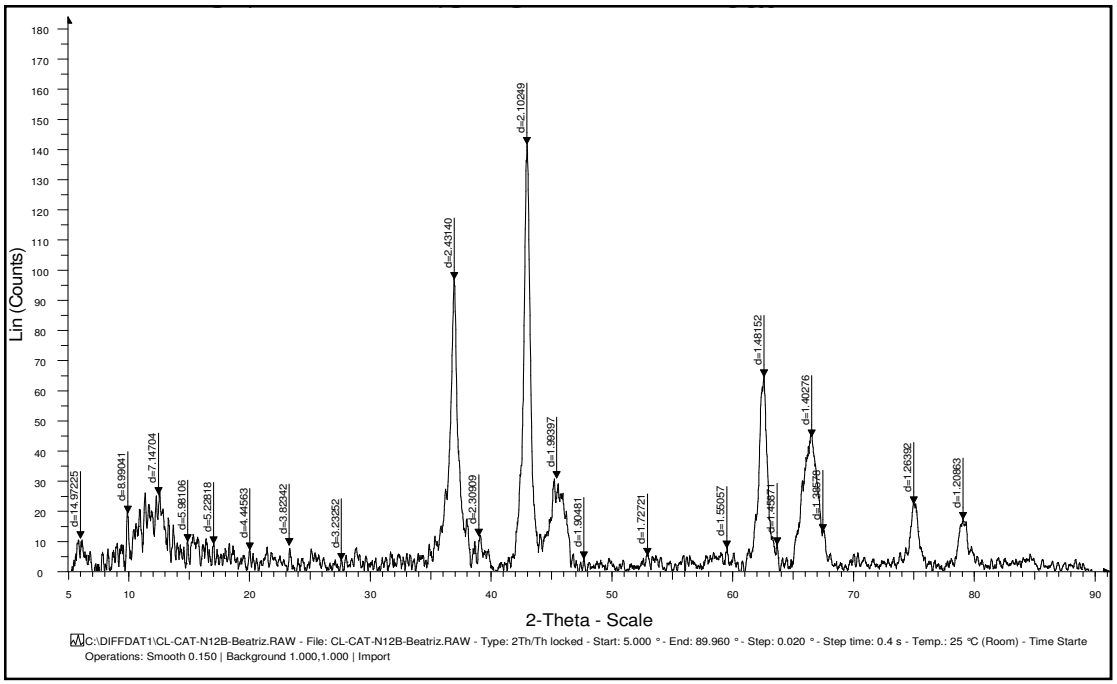


Figura 4.2. Difractograma de rayos X del catalizador de $Ni_2B/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Posterior al HT, se realizó el fraccionamiento de todas las muestras de crudo identificadas en la Tabla 3.1, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.2, con la finalidad de separar las pseudo familias de asfaltenos y resinas I, de los maltenos en cada uno de los casos. Los resultados obtenidos en esta sección, se muestran en la Tabla 4.1.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.1, en todos los procesos de mejoramiento por HT realizados sobre el crudo (muestras 1 al 6), se logró una disminución en la composición de los asfaltenos, hasta alcanzar su menor valor, de 3,735% m/m, en la muestra 4, donde fue utilizado el catalizador de Ni_2B másico, y una temperatura de 270ºC; posiblemente en este caso ocurrió la hidrogenación de los centros aromáticos y la ruptura de los enlaces carbono-carbono en el interior de las moléculas asfalténicas, hacia compuestos de menor masa molecular, pasando éstos a formar parte de los maltenos.

Tabla 4.1. Resultados del fraccionamiento de las muestras de crudo Mora

Muestra	Descripción	Composiciones másicas (%m ± 0,002) %		
		Asfaltenos	Resinas I	Maltenos: saturados + aromáticos + resinas II
0	Patrón (sin HT)	7,376	14,332	78,292
1	230ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	5,582	24,390	70,028
2	270ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	4,720	18,375	76,905
3	310ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	4,760	28,639	66,602
4	270ºC, cat. Ni_2B másico	3,735	12,327	83,939
5	270ºC, cat. Ni-Mo/γAl_2O_3	4,023	10,507	85,470
6	270ºC, sin cat.	5,763	16,485	77,752

En el caso de las resinas I, su composición en el crudo Mora fue afectada debido a los procesos de HT, en algunos casos registró aumento y en otros disminuyó: en el HT catalizado con $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestras 1, 2 y 3), se obtuvieron mayores composiciones de resinas I, en especial a la temperatura de 310ºC (muestra 3); por el contrario, con el catalizador másico de Ni_2B y con el catalizador comercial (muestras 4 y 5), a las condiciones correspondientes, se observó una disminución en dicha fracción. Para visualizar mejor estos cambios de composición, se presenta la Figura 4.3.

Como se ha afirmado anteriormente, uno de los objetivos del HT es enriquecer las fracciones livianas de mayor valor comercial en el crudo (los aromáticos y saturados), mientras disminuye los asfaltenos y las resinas, componentes que por su estructura y propiedades, resultan en perjuicio para los procesos de refinación aguas abajo. Si bien en la presente investigación se separaron únicamente la fracción de resinas I y la de asfaltenos, quedando los maltenos como un todo, a través de la disminución en la composición de las pseudo familias cuantificadas, puede afirmarse que los procesos de mejoramiento de crudo por HT, implicaron cambios y redistribución en las moléculas, de la forma esperada.

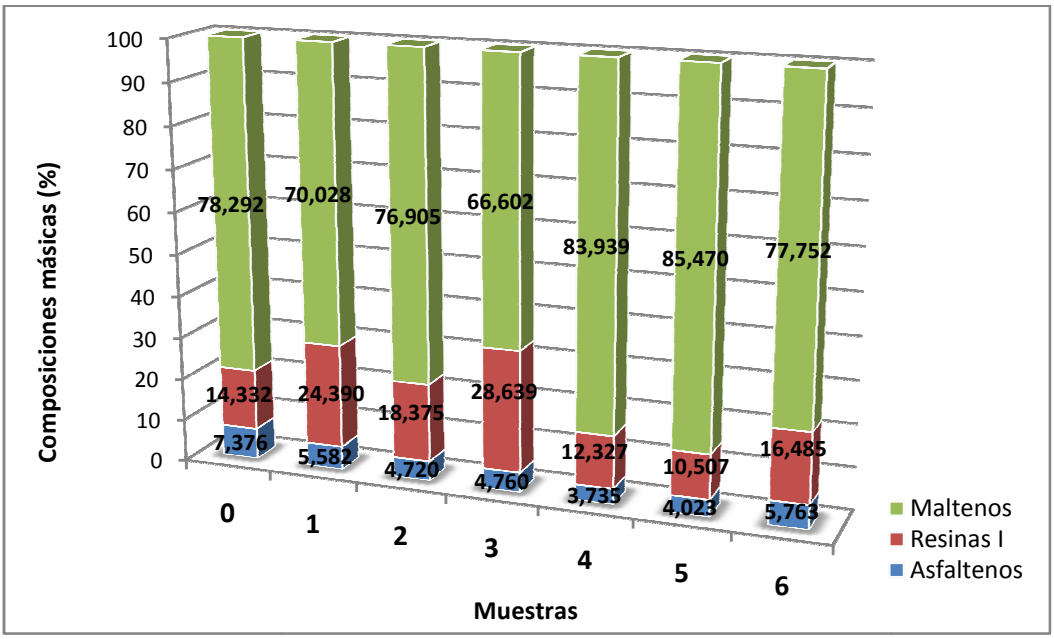


Figura 4.3. Cambios en las composiciones másicas en el HT del crudo Mora.

Por otra parte, debido al empleo de definiciones operacionales para fracciones como las resinas I en el crudo, es necesario distinguir que, a partir de la naturaleza física del fraccionamiento planteado en esta investigación (donde se induce la precipitación por aumento súbito de un disolvente parafínico, de acuerdo a la norma IP-143), las resinas I constituyen en sí una mezcla de saturados, aromáticos y resinas, en la cual predominan estas últimas.

En cuanto a la composición de resinas I, se evaluaron los distintos escenarios de catálisis, a una misma temperatura (270ºC), es decir, las muestras 2, 4, 5 y 6, obteniendo que el mayor valor se registró con el empleo del catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestra 2). Con este mismo catalizador, se comparó la composición de dicha familia, a las distintas temperaturas del HT, obteniendo que en todos los casos hubo un aumento, tal como se ha mencionado anteriormente; a partir de estos resultados puede aseverarse que, dentro del conjunto de experimentos de HT desarrollados en

esta investigación, el empleo de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ en el HT del crudo Mora, garantiza un mayor rendimiento en la sub fracción de resinas I.

Para continuar con el análisis comparativo de las muestras 1, 2 y 3, a las condiciones más severas del sistema, se favorece la reacción de HC, por lo cual se esperaba que a mayores temperaturas de HT, se obtuviese una menor composición en la pseudo familia de resinas I. Según los resultados presentados, esta tendencia sólo se cumplió en las muestras 1 y 2.

4.2 Porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT

A fin de visualizar mejor los cambios en la composición de asfaltenos, se plantea el cálculo de la conversión en dicha familia, el cual se presenta en la Tabla 4.2, en forma de porcentaje, para cada una de las condiciones de reacción tomadas en la investigación.

Tabla 4.2. Conversión de asfaltenos en el HT del crudo Mora

Muestra	Descripción	Composición de asfaltenos ($Comp_A$ ± 0,002) % m/m	Conversión de asfaltenos en el HT ($Conv_A$ ± 0,05) %)
0	Patrón (sin HT)	7,376	-
1	230ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	5,582	24,32
2	270ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	4,720	36,01
3	310ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$	4,760	35,47
4	270ºC, cat. Ni_2B másico	3,735	49,37
5	270ºC, cat. Ni-Mo/γAl_2O_3	4,023	45,46
6	270ºC, sin cat.	5,763	21,87

Con estos resultados, se planteó una comparación entre las muestras 1, 2 y 3, que representan el uso del mismo catalizador ($Ni_2B/\gamma Al_2O_3$) a temperaturas distintas: la mayor conversión de asfaltenos se logró a 270ºC, teniendo además un valor muy cercano al obtenido a las condiciones más severas (310ºC). De forma general, las condiciones más severas del HT tienden a generar una mejor conversión de asfaltenos, puesto que se aumenta significativamente la reacción del hidrocraqueo térmico (HC), en el cual ocurre la fractura de las moléculas asfalténicas (comparativamente las más pesadas en el crudo), hacia moléculas más livianas, lo que también se evidenciaría al monitorear de forma complementaria el rendimiento de las reacciones de HDS y HDM (Ancheyta *et al*, 2003); por esta razón, el comportamiento que tuvo la conversión de asfaltenos en la muestra 3 resulta inesperado, al compararse con las conversiones de las muestras 1 y 2, que sí siguieron esta tendencia. Sin embargo, al analizar dicha discrepancia en conjunto con el aumento que hubo en la composición de resinas I de la misma muestra, este comportamiento se puede asignar a un posible efecto específico del catalizador, selectividad con respecto a alguna de las reacciones, o a interferencias entre las reacciones complejas del HT del crudo Mora a 310ºC.

Por otra parte, se realizaron comparaciones entre las muestras 2, 4, 5 y 6, que se llevaron a cabo a idénticas condiciones de proceso, variando la presencia y tipo de catalizadores, con la finalidad de evaluar el posible impacto de cada uno de éstos sobre la eliminación de asfaltenos debido al HT del crudo. Así, se muestra la Figura 4.4, con un análisis de estas comparaciones.

Los resultados de conversión presentados en la Tabla 4.2 muestran que el HT sin la presencia de catalizadores, logró la conversión del 21,87% de los asfaltenos (efecto térmico), mientras que los catalizadores probados de forma individual, lograron elevar este porcentaje de conversión hasta un máximo de 49,37%, en el caso específico del Ni_2B másico (muestra 4). Estos resultados en la remoción de asfaltenos concuerdan con la acción catalítica esperada en el HT, donde la intervención de éstos se traduce en la disminución de la energía de activación de las

distintas reacciones, por esta razón a las mismas condiciones de operación, la presencia de catalizadores resulta en una mayor conversión.

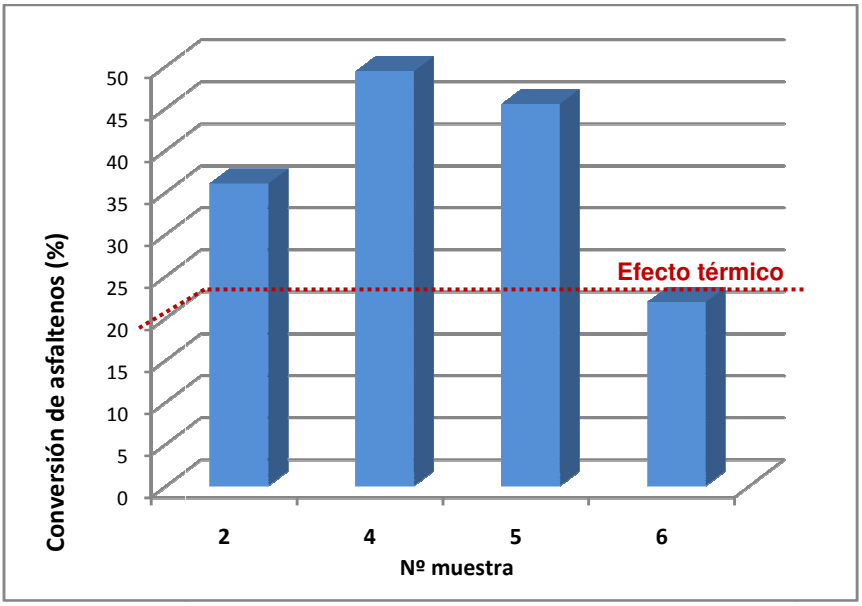


Figura 4.4. Comparación de la conversión de asfaltenos en el HT a 270ºC, empleando distintos catalizadores.

Evidentemente, en el caso del catalizador comercial (Ni-Mo/γAl_2O_3), ampliamente probado y usado en la industria, este resultado no es extraño, pero en el caso del Ni_2B másico y el $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestras 2 y 4, respectivamente), donde se alcanzaron conversiones apreciables en la remoción de asfaltenos, aporta algunos datos favorables, que podrían servir como un antecedente, para proponer un conjunto de experimentos de HT empleando dicho catalizador, como inicio de su eventual desarrollo sobre crudos.

Otro de los puntos de análisis que surgió a partir de estas comparaciones, fue que la conversión de asfaltenos lograda con uno de los catalizadores de prueba (muestra 4), a bajas temperaturas, resultó la mayor del conjunto, con lo cual puede deberse a

la acción sobre los centros aromáticos de los asfaltenos, modificando su estructura; tal resultado sugiere además que el Ni_2B másico tuvo una mayor resistencia al envenenamiento o desactivación, con respecto al catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$, efecto que regularmente ejercen los metales y/o el azufre presente en las estructuras de los asfaltenos, sobre los centros activos (centros ácidos) de los catalizadores en el HT (Absi-Halabi *et al.* 1991 y referencias citadas allí), con lo cual pudieron favorecerse las reacciones de HC. Adicionalmente, una mayor conversión de asfaltenos lograda en las muestras 4 y 5, estuvo acompañada de una menor composición en la sub fracción de resinas I, -segunda fracción más pesada, después de éstos-, con lo cual se corrobora en parte que, a tales condiciones, el HC fue una reacción favorecida.

4.3 Caracterización de las resinas I del crudo Mora HT y no HT, empleando métodos espectrométricos de análisis

Una vez separada la fracción de resinas I, correspondiente a cada una de las muestras de crudo (identificadas según la Tabla 4.1), se procedió a caracterizarlas aplicando algunas técnicas instrumentales, con la finalidad principal de identificar los posibles cambios en sus estructuras moleculares, debido a los procesos de HT llevados a cabo, que a su vez sirven de apoyo para explicar y en algunos casos predecir ciertos comportamientos, dentro de la evaluación de su acción dispersante de asfaltenos.

4.3.1 Espectros de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En el caso de los espectros de infrarrojo, se evaluaron muestras seleccionadas, las cuales están listadas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Muestras de resinas I seleccionadas para evaluar sus espectros IR

Nº de muestra	Descripción
0	Patrón (sin HT)
2	270ºC, cat. $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$
4	270ºC, cat. Ni_2B másico
5	270ºC, cat. $Ni\text{-}Mo/\gamma Al_2O_3$

Así, la Figura 4.5 presenta el espectro infrarrojo de la fracción de resinas I, correspondiente al crudo sin HT (muestra 0), donde además se indican sus principales bandas de absorción.

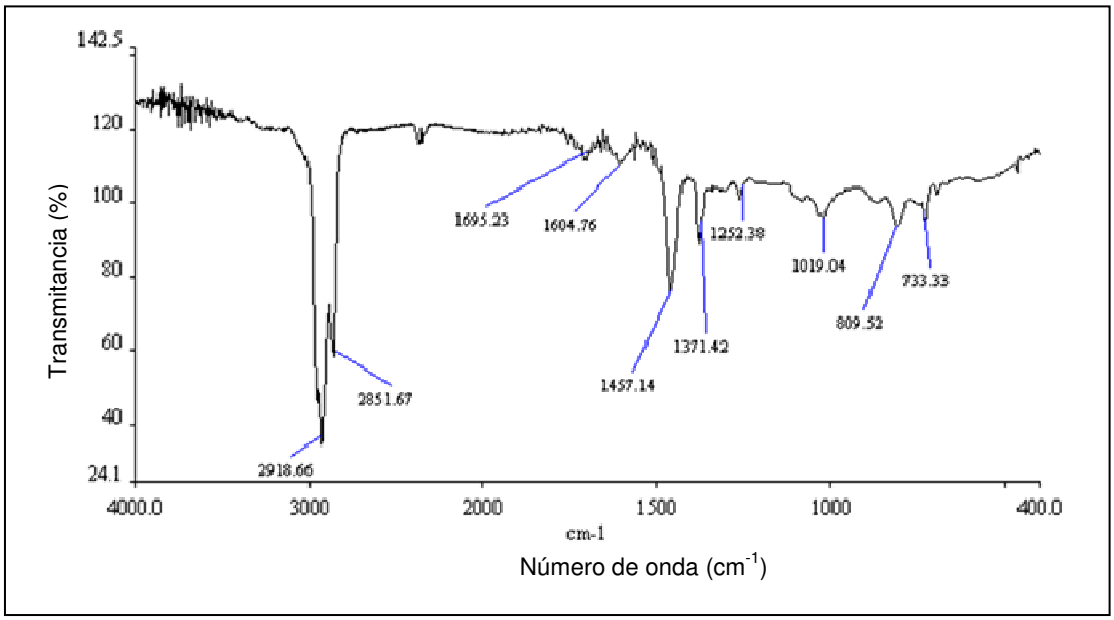


Figura 4.5. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 0: crudo Mora sin HT.

En la Figura 4.5 se puede identificar la presencia de las bandas características de ciertos grupos funcionales, como es el caso de las señales a 2918 y 2851 cm^{-1}, correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos Csp^3-H; una banda a

1695 cm^{-1}, indicando estiramiento C=O, del grupo carbonilo (ésteres, ácidos carboxílicos). En este mismo espectro, las señales cercanas a 1604 cm^{-1}, correspondientes a la tensión C=C, son atribuibles a aromáticos, que normalmente forman parte de las moléculas de las resinas asociadas al crudo; las señales de 1457 y 1371 cm^{-1} se identifican como la deformación angular típica de los grupos alcanos, mientras que las señales entre 1252 y 1000 cm^{-1} pueden asociarse con una tensión C-O, típica de grupos fenoles, que también se encuentran con frecuencia en estas moléculas. Finalmente, las señales entre 850 y 750 cm^{-1}, corresponderían a los hidrógenos fuera del plano aromático y la señal entre 740 y 730 cm^{-1}, corresponde a los movimientos de desplazamiento angular (rocking) en los carbonos sp^3, comprobando la presencia de cadenas alquílicas.

Adicionalmente, con la finalidad de esquematizar estas señales principales, registradas en el espectro FT-IR correspondiente a la muestra 0, asociarlas a los posibles grupos funcionales presentes y aplicar dicho análisis sobre las demás muestras de resinas I analizadas, se presenta la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Señales principales y grupos funcionales correspondientes según la interpretación de los espectros FT-IR de resinas asociadas al crudo

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Grupo funcional asociado
3400-3200	Estiramientos O-H Estiramientos N-H	Ácidos carboxílicos, fenol, pirrol
2970-2865	Estiramientos (tensión) C-H en carbonos sp^3	Alcanos, naftenos
1750-1630	Estiramiento C=O	Grupo carbonilo: ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas,
~1600	Estiramiento C=C	Aromáticos

Tabla 4.4. Señales principales y grupos funcionales correspondientes según la interpretación de los espectros FT-IR de resinas asociadas al crudo (Cont.)

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Grupo funcional asociado
1470-1370	Deformación angular CH_2, CH_3	Alcanos, naftenos
1300-1000	Estiramiento C-O	Fenol, éteres, ácidos carboxílicos
900-670	Deformación angular Csp^2-H	Hidrógeno fuera del plano en sistemas aromáticos
900-670	*Rocking* C-H en carbonos sp^3	Alcanos
1050	Estiramiento R-SO-R	Sulfóxidos

(Coates, 2000)

Con base a la posible identificación de grupos funcionales que aportan los espectros de FT-IR en la muestra 0 y la información de la Tabla 4.4, se puede apreciar una mezcla de compuestos, donde se encuentran cadenas alifáticas (indicada por las señales características de los alcanos y/o sustituyentes parafínicos), unidas a centros aromáticos, junto con la presencia de algunos grupos funcionales que poseen heteroátomos: ácidos carboxílicos, ésteres, fenoles, sulfóxidos. Estos resultados corresponden a la estructura que se atribuye típicamente a las resinas naturales de los crudos (Wu *et al.*, 1998; Firoozabadi, 1999; citados por Goual y Firoozabadi, 2004), donde de forma básica se asigna una región alifática o poco polar, unida a una región altamente polar, de naturaleza aromática, donde estarían ubicados los heteroátomos: azufre en estructuras tiofénicas, nitrógeno en forma de pirrol y/o piridinas, oxígeno en forma de cetonas, fenoles, así como metales atrapados en estructuras de porfirina (Absi-Halabi *et al*, 1991 y referencias citadas allí).

Las Figuras 4.6, a la 4.8 presentan los espectros correspondientes a las fracciones de resinas I que fueron separadas partiendo de las muestras de crudo HT: 2, 4 y 5, con la finalidad de hacer la identificación de bandas de absorción y la asignación a posibles grupos funcionales, así como las posibles comparaciones estructurales, para ayudar a identificar los cambios a nivel molecular que hayan tenido lugar en las resinas I.

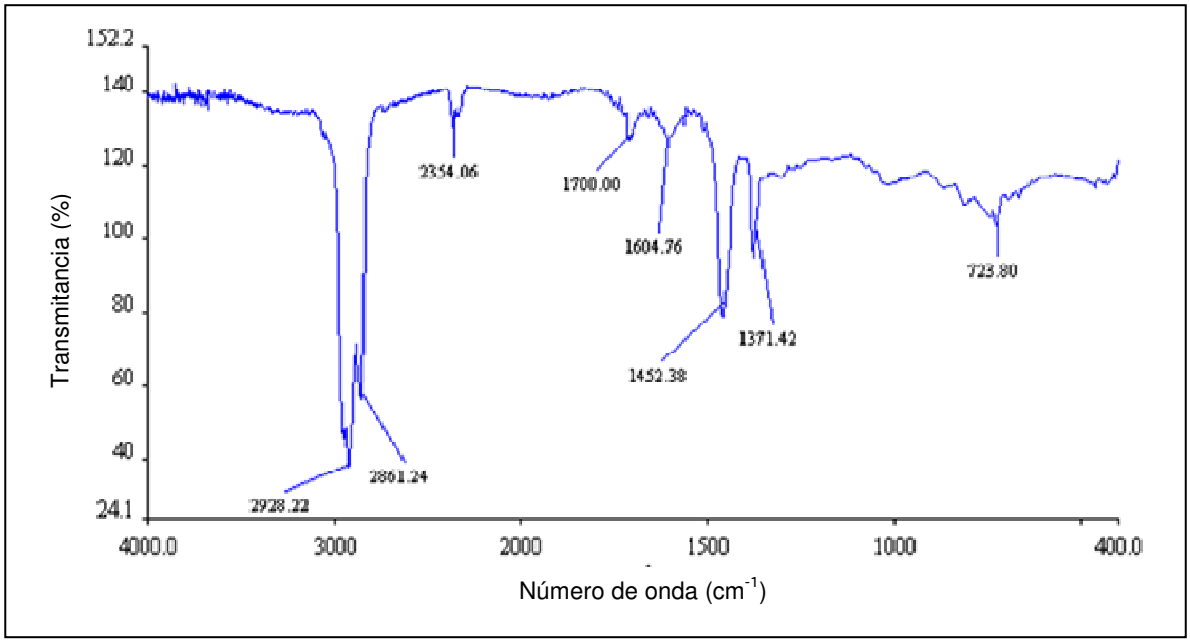


Figura 4.6. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 2: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$.

En forma general, las muestras mantuvieron las bandas típicas de tensión Csp^3-H, con señales a 2928 y 2861 cm^{-1} en las muestras 2 y 4, y con 2918 y 2861 cm^{-1} en el caso de la muestra 5. Otra banda que se presentó en todas las muestras analizadas fue la correspondiente a las deformaciones angulares de los alcanos, con señales en el intervalo de 1452 a 1371 cm^{-1}. En el caso de la tensión C=O típica del carbonilo, sólo la muestra 2 tuvo una señal apreciable a 1700 cm^{-1}; similar caso para la señal de tensión C=C aromática, que se apreció a 1604 cm^{-1} únicamente en la muestra 2.

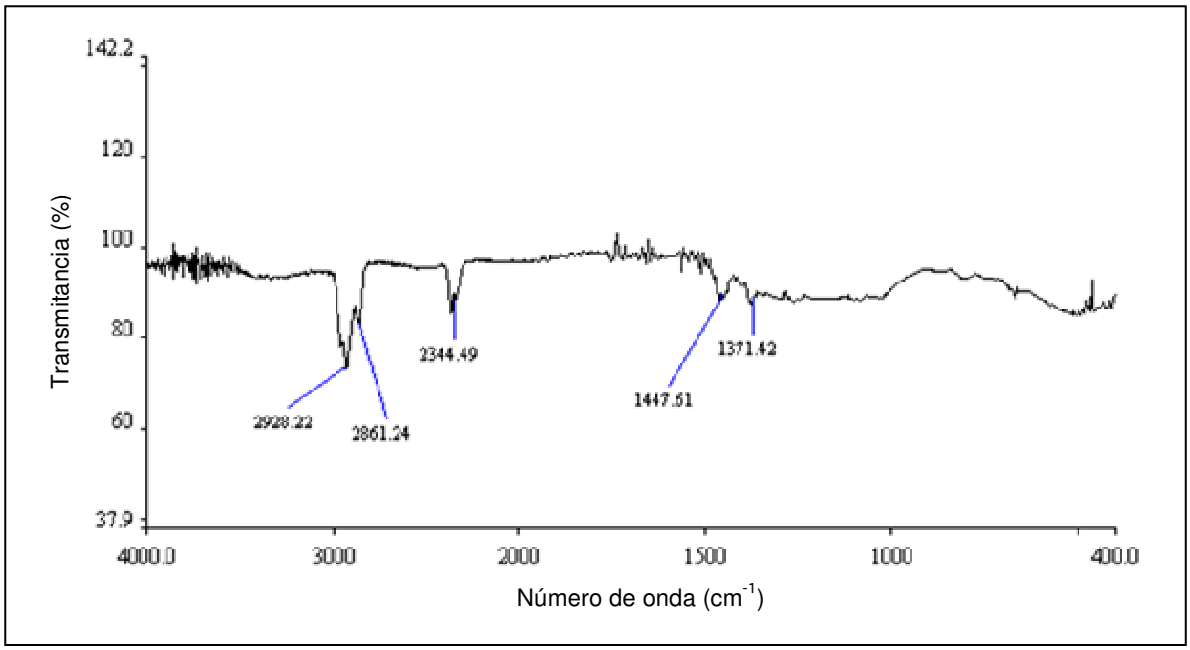


Figura 4.7. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 4: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de Ni_2B másico.

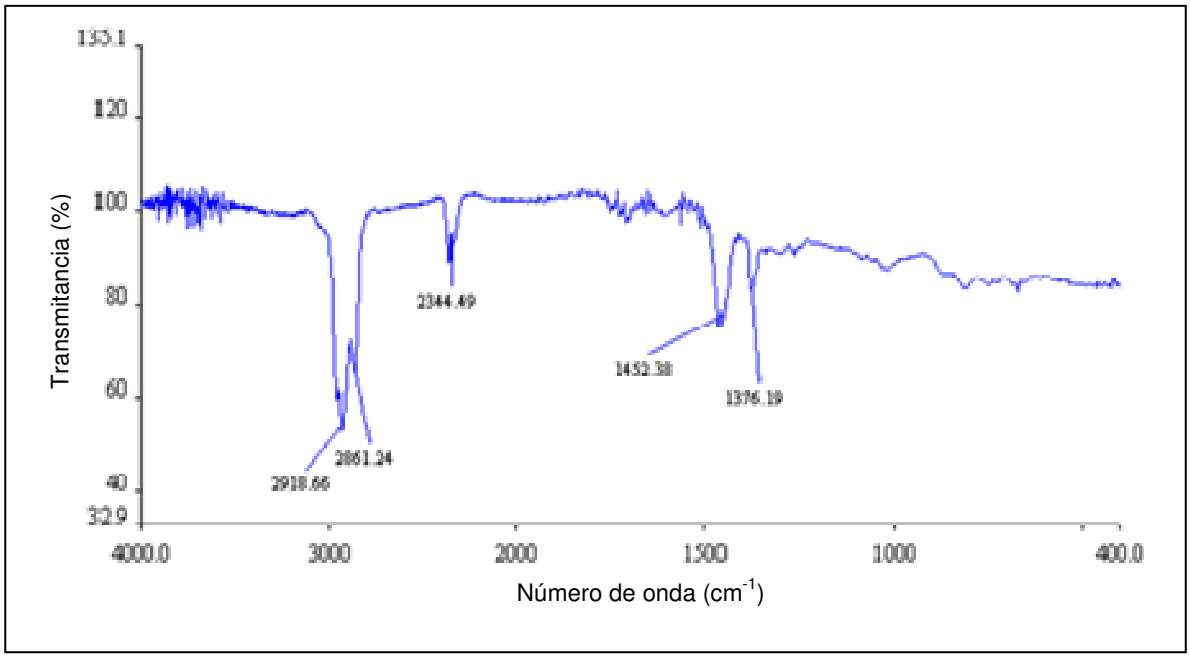


Figura 4.8. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 5: crudo Mora HT 270ºC, con catalizador de Ni-Mo/γAl_2O_3.

En atención a las estructuras típicas, que asigna la literatura para la fracción de resinas de un crudo, puede apreciarse que dentro del conjunto estudiado, la muestras 0 y 2 presentaron mayor cantidad de señales identificadas con este tipo de moléculas complejas: sistemas aromáticos, sustituyentes de grupo carbonilo, sustituyentes de grupo OH, aparte de sus cadenas alifáticas.

La tendencia descrita anteriormente, correspondiente a sus espectros de FTIR, fue disminuyendo en la muestra 5, hasta distorsionarse completamente en la muestra 4, donde se aprecian señales de poca intensidad y se pudo identificar solamente la presencia de las bandas de los sustituyentes alifáticos (cadenas de alcanos). Al observar las señales entre 1400 y 700 cm-1, correspondiente a la zona dactilar, se puede concluir que las resinas I presentan diferencias en esta zona, indicando que las estructuras promedio de estas fracciones del crudo, fueron modificadas debido a los procesos de HT.

4.3.2 Ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN^{1}H y RMN^{13}C)

La Figura 4.9 presenta el espectro RMN^{1}H correspondiente a la muestra de resinas I en el crudo Mora sin HT (muestra 0). Al observar este espectro pudo identificarse la presencia de señales características de protones aromáticos, como también la presencia de los distintos tipos de hidrógenos alifáticos. Al tratarse de una mezcla de compuestos, la interpretación de sus espectros de RMN^{1}H ayuda al cálculo de algunos parámetros estructurales que, en conjunto con otras técnicas espectrométricas, ayudan a describir mejor e incluso estimar posibles estructuras para las moléculas relacionadas. Por su parte, la Figura 4.10 presenta una ampliación del espectro RMN^{1}H, correspondiente a la muestra de resinas I sin HT (muestra 0), con la finalidad de apreciar mejor la región de 0 a 9 ppm, ayudando también a la identificación de las señales correspondientes a protones en las posiciones α, β y γ.

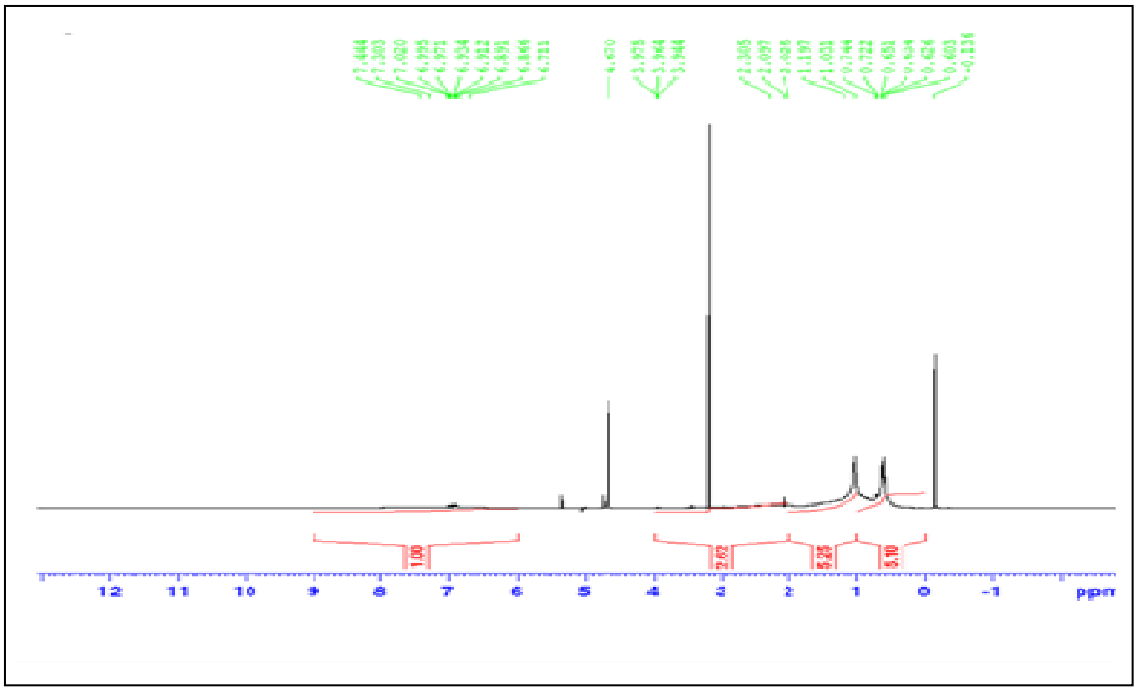


Figura 4.9. Espectro RMN^{1}H de la muestra 0: crudo Mora sin HT.

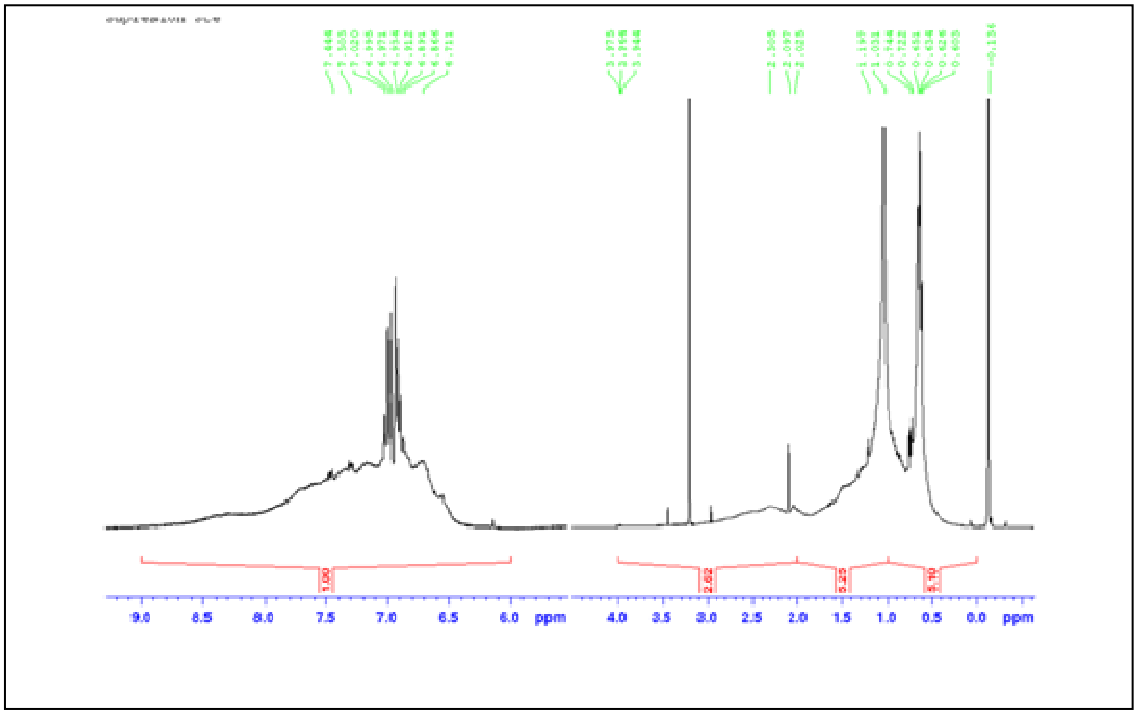


Figura 4.10. Espectro RMN^{1}H de la muestra 0: ampliación de la zona de 0 a 9 ppm.

Es importante destacar que dada la complejidad que representan los cortes y pseudo familias de compuestos procedentes del crudo, la utilidad principal del espectro de RMN^{1}H fue estimar las longitudes laterales de cadenas alifáticas y evaluar la relación de átomos de hidrógeno alifático, en relación al hidrógeno en sistemas aromáticos.

En el caso del ensayo RMN^{13}C, la Figura 4.11 muestra el espectro obtenido para la muestra 0; aquí se aprecian señales en las regiones de carbonos aromáticos y también en la región de sustituyentes alifáticos. Adicionalmente, para efectos de visualizar y diferenciar mejor las señales y poder tomarlas en cuenta en los cálculos efectuados, las Figuras 4.12 y 4.13 presentan la ampliación de las zonas de 65 a 180 ppm, y de 0 a 50 ppm.

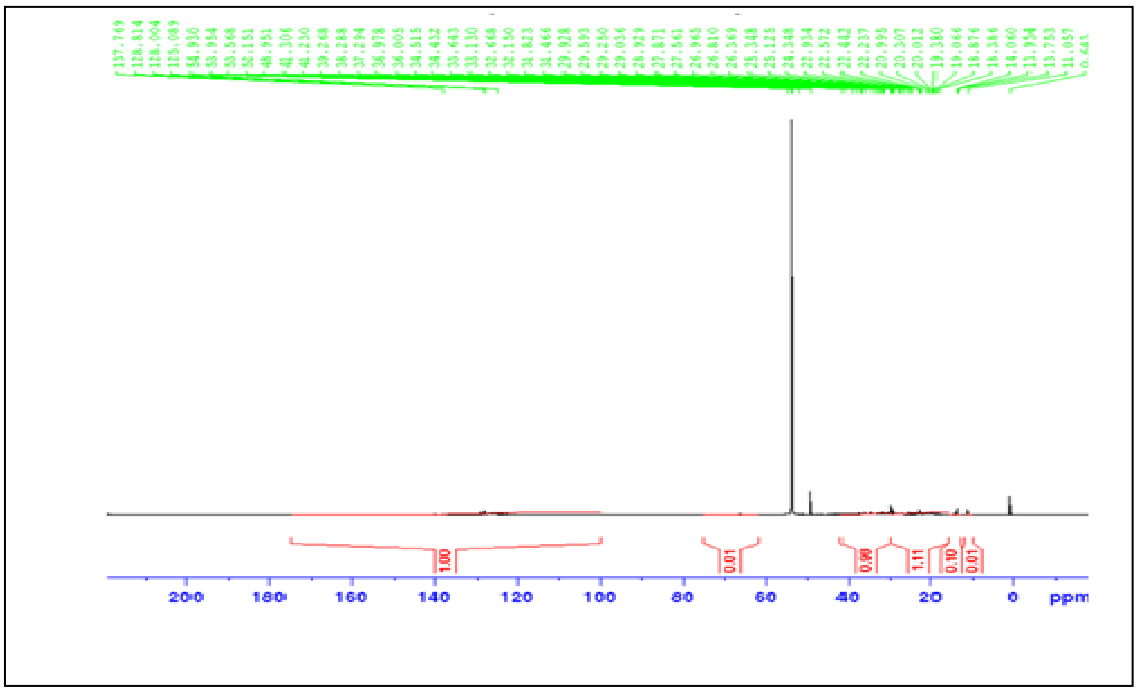


Figura 4.11. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: crudo Mora sin HT.

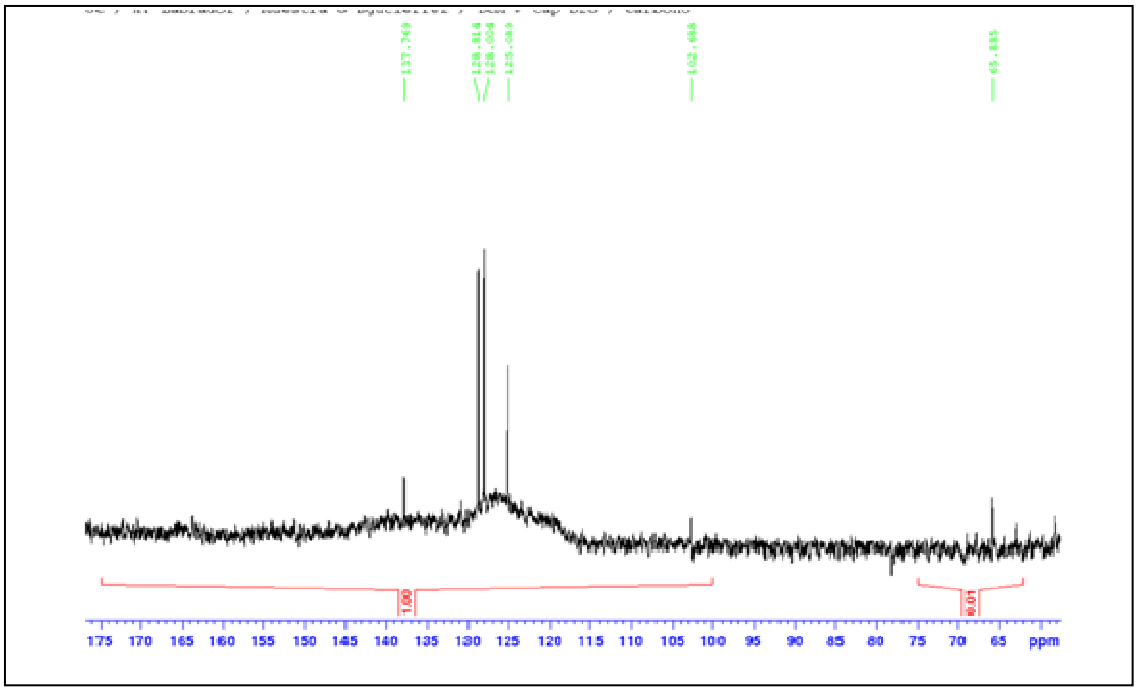


Figura 4.12. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 65 a 180ppm.

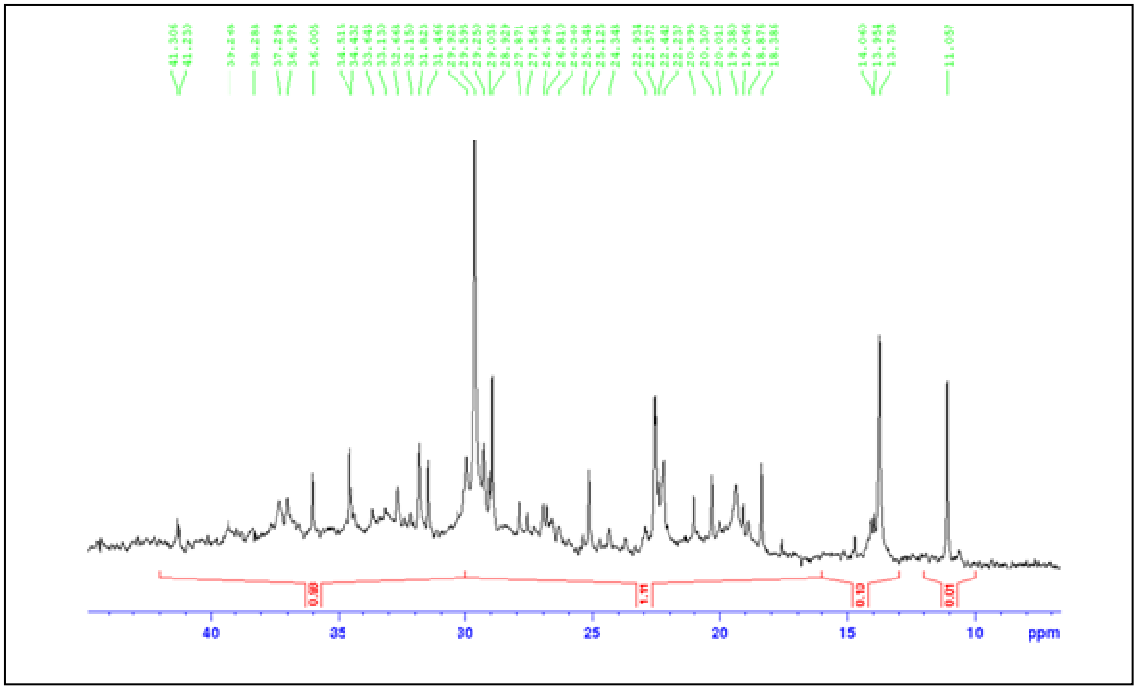


Figura 4.13. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 0 a 50ppm.

En el caso de las muestras 2, 4 y 5, para ambos tipos de espectros se reportaron diferencias en la ubicación e intensidad de las señales al comparar con el blanco o muestra 0, demostrando con ello las diferencias estructurales que supuso el HT del crudo y que pudieran afectar su comportamiento como dispersante de asfaltenos. Todos los espectros RMN^{1}H y RMN^{13}C correspondientes a las muestras 2, 4 y 5, se presentan en el apéndice C.

A partir de la información aportada por los espectros de RMN^{1}H y RMN^{13}C, se determinaron parámetros estructurales relativos a los protones en las estructuras de las resinas: factor de aromaticidad (Fa), porcentaje de hidrógeno alifático (% de H_{alif}) y longitud aproximada de las cadenas alifáticas laterales (n); los resultados de esta etapa están asentados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Parámetros estructurales de muestras seleccionadas de resinas I de acuerdo a los espectros de RMN^{+}H

Muestra	Fa (adim)	% de H_{alif}	n
0	0,072	92,842	4,95
2	0,081	91,909	6,24
4	0,060	93,990	5,71
5	0,060	94,005	6,27

En base a los resultados de la Tabla 4.5, se evidencia que los procesos de HT del crudo, en sus distintas condiciones de operación, determinaron cambios sobre la estructura promedio de las muestras de resinas I, al modificar su factor de aromaticidad: hubo una disminución para las muestras 4 y 5, mientras que la muestra 2 fue la única del conjunto en presentar una tendencia contraria, incrementando su aromaticidad, sin que este resultado haya podido ser corroborado por los otros análisis estructurales realizados. El análisis del factor de aromaticidad indica que la preferencia en las reacciones de HT fue hacia la hidrogenación de

centros aromáticos, evidenciado por la tendencia descendente en este parámetro, lo cual es un resultado esperado en el caso de las muestras 2 y 4, ya que el catalizador de Ni_2B se ha desarrollado y probado su efectividad (Choi y Yoon, 1996) fundamentalmente en este tipo de reacción dentro del HT; adicionalmente, la combinación de variables presión y temperatura de reacción, que no alcanzaron en ningún caso condiciones severas, pudieron haber facilitado la ocurrencia de reacciones de hidrogenación, las cuales no generaron grandes cambios estructurales a nivel de la fracción de resinas I en las distintas muestras estudiadas.

En cuanto al número de carbonos por cadenas alifáticas laterales, todas las resinas I procedentes del HT mostraron un aumento, ubicándose en el intervalo de 5,71 a 6,27, correspondiendo todos estos resultados a lo esperado para el HT, donde al ocurrir reacciones como la hidrogenación y el craqueo catalítico, ocurre la modificación de la estructura promedio de las resinas I, previamente indicado por los espectros FTIR; se comprueba por esta vía que dentro de los procesos de HT se ha favorecido la hidrogenación.

Otras investigaciones (Trejo *et al.* 2007; Seki y Kumata, 2000), hallaron que, para una misma presión de operación y variando únicamente la temperatura del HT, las estructuras de los asfaltenos y las resinas I del crudo mejorado, su factor de aromaticidad y la longitud de las cadenas alifáticas laterales, no varían significativamente, hasta 400ºC; en este caso, todas las muestras HT se mejoraron a las mismas condiciones de presión (1000 psig) y temperatura (270ºC), por lo cual se obtuvo el comportamiento esperado y además, las ligeras variaciones entre sus parámetros estructurales se pueden asignar a la incidencia de los distintos catalizadores que se emplearon en cada experimento.

4.3.3 Análisis elemental (CHNS)

Los resultados de este ensayo se presentan en la Tabla 4.6, en los cuales el porcentaje de oxígeno (O) en las distintas muestras, se obtuvo por diferencia.

Tabla 4.6. Resultados del análisis elemental en muestras seleccionadas de resinas I

Muestra	Composición elemental (%)				
	C	**H**	**N**	**S**	**O**
0 (patrón)	76,970	9,461	0,210	3,836	9,523
2	73,310	9,406	0,120	3,337	13,827
4	74,300	9,994	0,150	3,492	12,064
5	74,950	9,653	0,150	3,495	11,752
6	75,250	9,175	0,180	3,401	11,994

Los resultados planteados en la Tabla 4.6 muestran que en la fracción de resinas I, la composición de carbono (C) disminuyó en todos los experimentos de HT llevados a cabo, obteniendo un menor descenso en el caso de la muestra 6, correspondiente al HT sin catalizador; por otra parte, el análisis elemental también muestra que tuvo lugar la reacción de hidrodesulfuración (HDS) en todos los casos, pues se aprecia la disminución del azufre (S) en todos los escenarios de HT (muestras 2, 4, 5 y 6). A través de este ensayo puede evidenciarse que dentro del proceso de mejoramiento por HT ocurrió también la reacción de hidrodesnitrogenación (HDN), que se evidencia en la disminución del porcentaje de nitrógeno (N).

Particularmente, los resultados de la Tabla 4.6 permiten analizar que, si bien ocurrió HDN en todas las muestras de resinas I, esta reacción tuvo mayor medida cuando se empleó el catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$, convirtiendo el N presente en forma de pirrol y/o piridina, con lo cual se indica que tal catalizador es principalmente hidrogenante.

En el caso del HDS se obtuvo el mismo resultado: el catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ logró la mayor remoción de S en la fracción de resinas I.

En la Tabla 4.7, se calcularon las relaciones atómicas H/C, S/C, N/C y O/C, en las cuales tiene particular importancia la relación H/C, pues a partir de ésta puede estimarse la condición alifática de las moléculas que conforman esta pseudo familia.

Tabla 4.7. Relaciones atómicas en las muestras de resinas I analizadas

Muestra	**H/C**	**S/C**	**N/C**	**O/C**
0 (patrón)	1,465	0,0187	0,0023	0,0929
2	1,529	0,0171	0,0014	0,1416
4	1,603	0,0176	0,0017	0,1219
5	1,535	0,0175	0,0017	0,1177
6	1,453	0,0169	0,0021	0,1197

Los resultados de la Tabla 4.7 evidencian que la relación H/C, aumentó en todos los experimentos del HT; el mayor valor obtenido, correspondió a las muestras 4 y 5, mientras que el menor repunte se encontró en la muestra 6 (HT sin catalizador). Frecuentemente, el incremento de la relación H/C en los productos de HT, es un indicador de que han ocurrido reacciones de hidrogenación, sobre los centros aromáticos de las moléculas. En el presente caso, donde la fracción caracterizada por el análisis elemental fue específicamente la correspondiente a las resinas I, la interpretación de este parámetro se orienta más hacia identificar los posibles cambios estructurales, a nivel de las moléculas dentro de la propia pseudo familia, puesto que a nivel macro, el posible enriquecimiento en moléculas más livianas (saturados y aromáticos), en conjunto con el hidrocraqueo (HC) de las moléculas más pesadas y complejas, ya se ha evidenciado, por medio del análisis de la composición másica que presentaron tales fracciones en las distintas muestras de crudo.

En el caso de las reacciones de HDS y HDN, los cambios debido a éstas en crudos y sus derivados, sometidos a procesos de HT, han sido tradicionalmente objeto de investigación, obteniendo resultados que muestran una disminución en S y N en los productos del HT. En la presente investigación se caracterizó específicamente la familia de resinas I, pero a través de los resultados reflejados en la Tabla 4.8, se puede apreciar que se siguió la tendencia general de las fracciones más livianas del crudo, con la eliminación de S y N.

Por otra parte, a pesar de que la mayoría de los procesos de HT desarrollados en la industria, no están específicamente orientados hacia la reacción de HDO (Mochida y Choi, 2004), durante el HT suele registrarse una migración del O hacia las fracciones más pesadas del crudo, como lo demuestran los resultados obtenidos por Ancheyta *et al.* (2003); esta misma tendencia fue la que se observó en la fracción de resinas I de las distintas muestras de crudo HT, manejadas en esta investigación, donde la composición porcentual de O, así como la relación O/C presentan un aumento. Tal cambio posiblemente apunta hacia la formación de grupos funcionales con este heteroátomo, a partir del oxígeno proveniente de los asfaltenos y que debido a la ruptura de enlaces en tales compuestos durante el HT, pasa a formar parte de la fracción de resinas I. Otra de las posibilidades para el aumento en la composición del O, sería como resultado de procesos de oxidación en la pseudo familia de resinas I, las cuales presentan sensibilidad a la oxidación y fotooxidación.

4.4 Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas obtenidas en las reacciones de HT

Una vez caracterizadas las muestras de resinas I, para precisar sus principales parámetros estructurales, se planteó la evaluación de su capacidad dispersante. Tal como se ha desarrollado en la sección 2.2.5 del marco teórico en esta investigación,

existen distintas formas de analizar el poder dispersante de una sustancia; una de estas consiste en evaluar sus propiedades interfaciales.

Es así como, en la presente investigación se evaluó la tensión interfacial de las muestras en un tensiómetro de gota colgante (apartado 3.1.4), de acuerdo al procedimiento detallado en la sección 3.2.5. En cada caso, se realizaron disoluciones de las resinas I en tolueno saturado, para registrar su tensión interfacial en el medio acuoso. Las mediciones obtenidas para cada una de las disoluciones de todas las muestras, se encuentran reportadas en el apéndice D.

Adicionalmente, por muestra, se realizaron las curvas de la tensión interfacial obtenida, en función de la concentración de las distintas disoluciones de resinas I, para observar la tendencia de la variable en estudio. La Figura 4.14 presenta el comportamiento de las disoluciones de resinas I que pasaron por el HT, bajo distintas condiciones (muestras 1 al 6), junto con las resinas I del crudo sin HT (muestra 0).

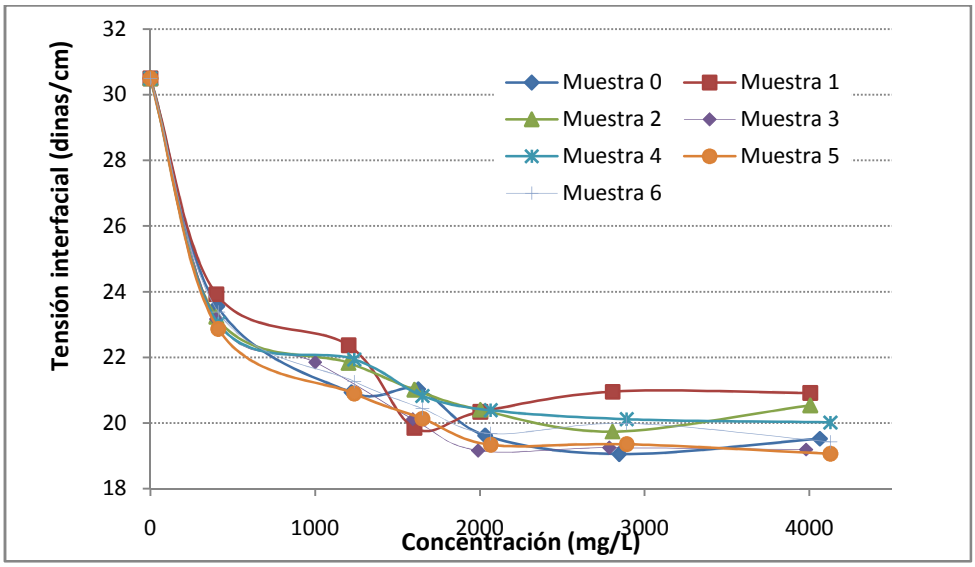


Figura 4.14. Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de su concentración.

De forma general, en la Figura 4.14 se aprecia que las distintas curvas siguen tendencias muy similares: tienen una disminución de la tensión interfacial, a medida que aumentó la concentración de las disoluciones, hasta alcanzar mínimos constantes, en torno a los 19 dinas/cm, indicando así que todas las muestras de resinas I presentan propiedades interfaciales en la fase agua-tolueno. De manera específica, el menor valor experimental de tensión interfacial se obtuvo con la muestra 5, correspondiente al crudo HT usando el catalizador comercial de Ni-Mo/γAl_2O_3.

El objetivo de la generación de estas curvas de tensión interfacial, fue disponer de una herramienta, con la cual determinar la concentración micelar crítica (CMC) de las diferentes muestras de resinas I y a través de esta variable, se puede evidenciar y cuantificar el carácter surfactante presente en las mismas, además de establecer las diferencias en su posible actividad dispersante. De esta forma, la Tabla 4.8 presenta los resultados del CMC calculado, junto con la tensión interfacial estimada en dicho punto, para todas las disoluciones de resinas I analizadas.

Tabla 4.8. Concentración micelar crítica (CMC) en las disoluciones de resinas I

Muestra	**CMC (mg/L)**	**Tensión interfacial (dinas/cm)**
0	6488	19,2942
1	2579	20,6590
2	3682	20,2761
3	5481	19,2202
4	4621	19,9299
5	4841	19,0406
6	4963	19,4793

A partir del análisis de las curvas de la Figura 4.14, además de la Tabla 4.8, puede apreciarse claramente que, las tensiones interfaciales resultaron muy parecidas entre las distintas muestras, encontrando entonces que el HT no afectó significativamente esta propiedad y que la diferencia se encontró en el valor de la concentración micelar crítica (CMC), donde las resinas I provenientes del crudo HT, obtuvieron valores menores. Este resultado puede deberse a que las micelas formadas por dichas resinas presenten menor tamaño, requiriendo así mayor cantidad para saturar la interfase.

Por otra parte, tomando en cuenta que un menor CMC sería un indicador de una mejor actividad surfactante para realizar las comparaciones entre los analitos, se puede observar que la muestra 1 tuvo un menor CMC (2579 mg/L), mientras que el patrón o muestra 0 reflejó el mayor valor del conjunto (6488 mg/L). Sin embargo, las concentraciones de CMC obtenidas en este caso, pueden considerarse elevadas frente a los resultados de otras investigaciones similares, como la realizada por Secuiu (2008), donde los valores de CMC en disoluciones de resinas II provenientes del crudo Carabobo HT, fueron en todos los casos menores a 1000 mg/L, lo que sugiere que las muestras analizadas en este trabajo, podrían no tener una actividad surfactante suficientemente apreciable, o que dentro de las mismas podría haber presencia de especies que interfieren con las propiedades surfactantes esperadas en las resinas asociadas al crudo.

Para brindar una posible explicación de este fenómeno, se inicia con un análisis de la naturaleza y definición de las llamadas *resinas I*: éstas representan la fracción que queda atrapada en el precipitado asfalténico cuando se agrega un exceso de parafina al crudo (Carnahan *et al.* 1999), mientras que las llamadas *resinas II*, constituyen la fracción de resinas que está presente en los maltenos separados por esta precipitación inducida (Medina, 2009). De esta forma, de acuerdo a la definición anterior, las *resinas I* son esencialmente maltenos que quedan atrapados dentro de los sólidos asfalténicos, en el fraccionamiento primario del crudo, debido a la precipitación súbita, por lo cual esta fracción contendría internamente las mismas

pseudo familias de compuestos que se asocian a los maltenos: saturados, aromáticos y resinas. La presencia de sub fracciones de saturados y aromáticos en las muestras de resinas I separadas, podría ser entonces un posible factor clave, que afecte negativamente las propiedades surfactantes encontradas en dichas muestras, lo que se apreció en los valores determinados de sus CMC.

Es entonces como, con la finalidad de determinar si la hipótesis anterior se cumple para las resinas I empleadas en la presente investigación, se realizó una purificación o sub fraccionamiento en muestras seleccionadas como representativas: el blanco o muestra patrón (muestra 0), la muestra proveniente del HT con catalizador comercial (muestra 5) y una de las muestras provenientes del HT con catalizador experimental (muestra 2), de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 3.2.2.3, en el cual se llevó a cabo una cromatografía de elución en columna, que permitió separar las muestras internamente en saturados, aromáticos y resinas, siendo esta última sub fracción objeto de varios análisis: cuantificación de su composición másica, medición de sus propiedades interfaciales y evaluación de su carácter dispersante. La Tabla 4.9 muestra las composiciones obtenidas en cada uno de los casos.

Tabla 4.9. Resultados del sub fraccionamiento en muestras seleccionadas de resinas I, al aplicar cromatografía de elución en columna

Muestra	**Composición másica (Comp ± 1) % m/m**		
	Saturados	Aromáticos	Resinas
0	10	58	32
2	18	32	50
5	24	47	29

En la Tabla 4.9 puede apreciarse que en todas las muestras analizadas, correspondientes a las llamadas *resinas I*, están presentes los saturados y los

aromáticos, además de que estas composiciones, para los casos seleccionados resultaron apreciables: la fracción de resinas en ninguna de las muestras excedió un 50% másico, mientras que en el caso de los aromáticos se alcanzó un máximo de 58% en la muestra 0. A la luz de estos resultados, mas la definición y la naturaleza de las fracciones de saturados y aromáticos, puede inferirse que las complejas interacciones de estas pseudo familias en las muestras de resinas I afectarían el comportamiento surfactante natural que presentan las resinas en un crudo.

Las mediciones de tensión interfacial de las resinas sub fraccionadas se llevaron a curvas en función de la concentración de las disoluciones, con el objeto de calcular nuevamente el CMC. La Figura 4.15 presenta la variación de la tensión interfacial en las muestras analizadas: patrón (muestra 0), HT con catalizador $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (muestra 2) y HT con catalizador comercial $Ni\text{-}Mo/\gamma Al_2O_3$ (muestra 5).

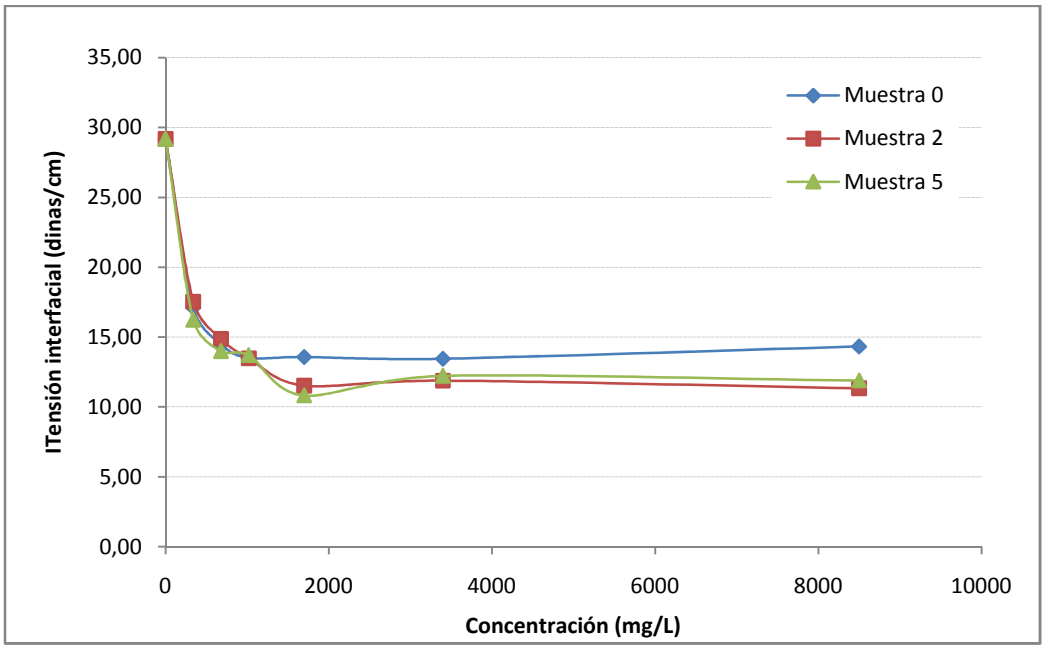


Figura 4.15. Variación de la tensión interfacial de las disoluciones de resinas I en función de la concentración, para las muestras sub fraccionadas 0, 2 y 5.

En la Figura 4.15 puede observarse que en todas las curvas hay un descenso de la tensión interfacial a concentraciones más bajas que el registrado en las curvas de la Figura 4.14, con lo cual se alcanzan valores continuos de tensión, que en este caso se ubican en el intervalo de 10 a 15 dinas/cm. Ambos hechos son indicadores de cambios en la naturaleza surfactante de las muestras de resinas, debido al proceso de purificación o sub fraccionamiento al que fueron sometidas; el cambio de pendiente en la recta a concentraciones más bajas ayuda a inferir menores valores de CMC, lo cual se asocia a un mayor comportamiento dispersante.

De esta forma, con la finalidad de cuantificar y visualizar mejor los cambios en las distintas muestras, producto de su purificación, se presentan las Figuras 4.16, a la 4.18, con las curvas de tensión interfacial como función de las concentraciones de las disoluciones, para las muestras 0, 2 y 5, respectivamente, manejando en cada caso las dos mediciones: resina original (sin purificar) y muestra sub fraccionada.

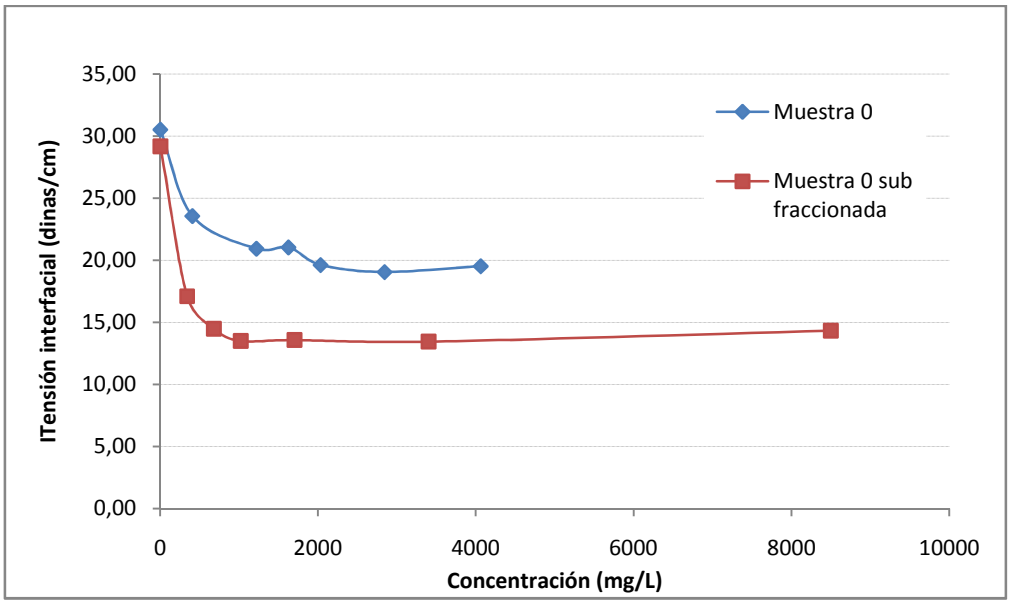


Figura 4.16. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 0 (patrón) antes y después del sub fraccionamiento.

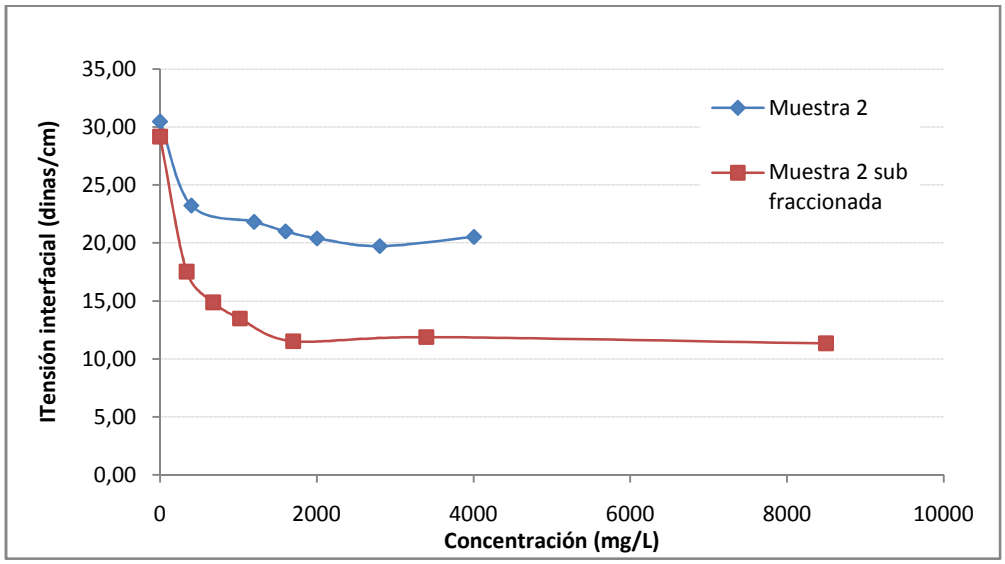


Figura 4.17. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 2 antes y después del sub fraccionamiento.

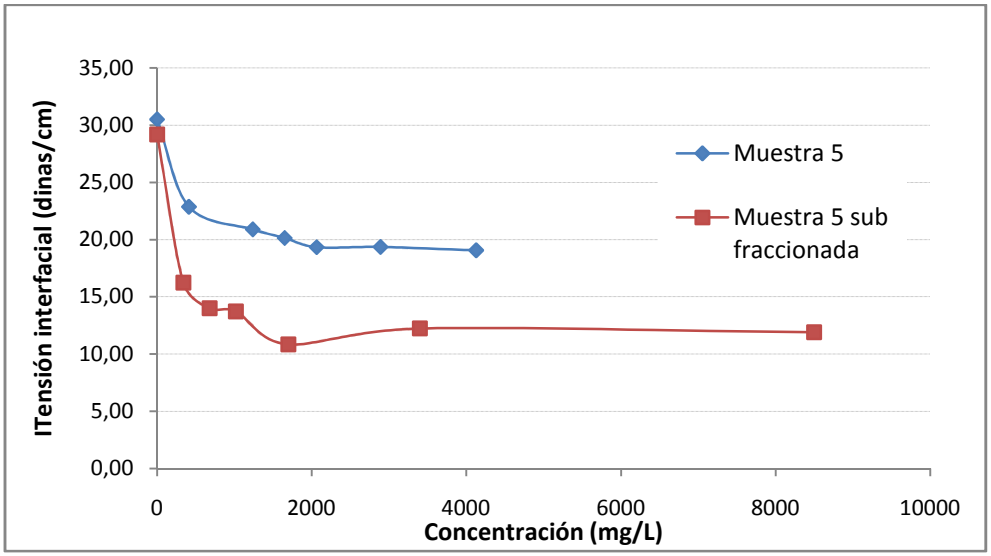


Figura 4.18. Variación de la tensión interfacial en función de la concentración para la muestra 5 antes y después del sub fraccionamiento.

En las Figuras 4.16 a la 4.18 se puede observar la variación apreciable que ocurre en cada uno de los sistemas, debido al sub fraccionamiento; en términos de los valores de su tensión interfacial y el descenso de las curvas, el mayor cambio lo reflejaron las muestras 2 y 5, con diferencias de hasta 10 dinas/cm entre ambas curvas, para una misma concentración de disoluciones. Adicionalmente, las muestras 2 y 5 alcanzaron el equilibrio en valores muy similares de tensión interfacial, los cuales además resultaron más bajos que los alcanzados por estos mismos sistemas en las resinas I sin purificar.

Otro punto de observación fue el hecho de que la tensión interfacial en el equilibrio, para las muestras 2 y 5 sub fraccionadas, resultó menor que para la muestra patrón (muestra 0) purificada, hecho que indica entonces, que el mejoramiento por HT modificó las propiedades tensoactivas de las resinas I sub fraccionadas, mejorándolas, con respecto a las resinas I sin purificar.

Posterior al análisis comparativo de las curvas de tensión interfacial, realizado anteriormente, se procedió a calcular el CMC de las muestras purificadas, el cual se refleja en la Tabla 4.10, para realizar posteriormente el análisis comparativo con respecto al CMC de las resinas I sin sub fraccionar.

Tabla 4.10. Concentración micelar crítica para las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra	**CMC (mg/L)**	**Tensión interfacial (dinas/cm)**
0	1335	13,2819
2	3280	11,5909
5	2559	11,4239

En la Tabla 4.10, los resultados muestran una disminución en todos los casos, al ser comparados con sus correspondientes en la Tabla 4.8; de esta forma, se refuerza el comportamiento observado en las curvas de tensión interfacial en función de la concentración, donde la purificación de las resinas significó una mejora en las propiedades surfactantes observadas por medio de este ensayo, debido a que fueron separados los saturados y aromáticos.

Con estos resultados se comprueba entonces que, para el crudo Mora, la pseudo familia de resinas I, de acuerdo a las condiciones que la originan y a su definición operacional como tal, presenta un comportamiento similar al de los maltenos, pues contiene en sí a las sub fracciones de saturados, aromáticos y resinas, las cuales modifican sensiblemente sus propiedades interfaciales, punto que se ha evidenciado a través de la medición y análisis de su tensión interfacial y el cálculo de su CMC. Además, se puede indicar que por medio de la tensión interfacial de las resinas I purificadas, éstas presentan excelentes propiedades interfaciales y una menor concentración requerida.

4.5 Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas

Una vez caracterizadas las propiedades surfactantes de las distintas muestras de resinas I, correspondió el análisis de sus propiedades como posibles dispersantes de asfaltenos, lo cual es parte fundamental en su evaluación, objetivo central de esta investigación. En esta fase, se aplicaron 2 ensayos: método de dispersión y umbral de floculación (método de Oliensis).

4.5.1 Método de dispersión

Previo al análisis y resultados del método de dispersión, se presenta la Tabla 4.11, con las composiciones de los crudos empleados en esta sección experimental.

Tabla 4.11. Composiciones de los crudos a emplear en el método de dispersión

Crudo	**ºAPI**	Composición másica			**Estabilidad operacional**
		Saturados + Aromáticos	**Resinas I + Resinas II**	**Asfaltenos**	
Furrial*	27-29	80,1	14,5	5,4	Inestable
Musipán**	27-29	84,0	12,0	4,0	Inestable
Guafita**	28-30	82,0	11,0	7,0	Estable
Carabobo*	8-10	65,7	23,8	9,6	Estable

* Valbuena *et al.* (2012) // **Resultados experimentales

La Tabla 4.12 presenta los resultados del presente método sobre el crudo Furrial, para el análisis de la variación del porcentaje de dispersión de asfaltenos como función de la concentración de resinas I.

A través de los resultados de la Tabla 4.12 puede apreciarse que las resinas I provenientes del crudo sin HT (muestra 0), mantuvieron una dispersión de asfaltenos entre 40 y 80 %, para el intervalo de composiciones empleado, registrando diferencias con el comportamiento de las demás muestras probadas en el crudo Furrial; estos resultados refuerzan la aseveración de que los procesos de HT llevados a cabo, generaron algunas modificaciones estructurales en las resinas I, notándose específicamente en los cambios de su capacidad dispersante de asfaltenos, a distintas dosis de aplicación.

Tabla 4.12. Resultados del método de dispersión en el crudo Furrial

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**100 µL**	**200 µL**	**300 µL**	**400 µL**	**500 µL**
0 (sin HT)	77,78	44,44	44,44	66,67	77,78
1	44,44	55,56	44,44	55,56	55,56
2	44,44	44,44	66,67	77,78	55,56
3	66,67	55,56	66,67	77,78	55,56
4	44,44	44,44	55,56	55,56	66,67
5	44,44	88,89	88,89	66,67	88,89
6	88,89	88,89	77,78	55,56	77,78

Así, la mayor capacidad dispersante del conjunto ensayado fue de 88%, lograda por las muestras 5 y 6, en distintas dosis de adición. Particularmente en el caso de la muestra 5, la estabilización de los asfaltenos del crudo Furrial fue favorable a partir de dosis de 200µL, registrando una disminución a 400 µL, para volver al 88% de dispersión en 500 µL. Cabe destacar que estructuralmente, la muestra 5 fue la que registró el mayor porcentaje de hidrógeno alifático, entre todo el conjunto analizado, además de la mayor cantidad de carbonos en sus cadenas alifáticas laterales (n) y una relación H/C mayor que la correspondiente a las resinas del crudo Mora sin HT (muestra 0). Con esta posible estructura, la muestra 5 estaría cumpliendo los aspectos postulados por Mansoori (2010), así como por Goual y Firoozabadi (2004, 2002), donde se describen las interacciones entre los asfaltenos y las resinas en un crudo, en función a la polaridad que presentan estos compuestos, que a su vez culmina en la estabilización de los asfaltenos en el seno del crudo. Por el contrario, en la muestra 6, se observó que el comportamiento favorable, de dispersión de asfaltenos fue disminuyendo a partir de los 300 µL de resinas agregados al sistema.

La menor estabilización fue la lograda por la muestra 1, cuyo intervalo de dispersión fue de 44 a 55 %. Por otra parte, se observó que en el crudo Furrial, ninguna de las muestras incrementó la precipitación de asfaltenos, por lo que puede afirmarse que

a pesar de las diferencias en su capacidad de dispersión, estructuralmente, las resinas I asociadas al crudo Mora, tratadas en esta investigación, resultaron afines a las unidades asfalténicas del crudo Furrial, generando la estabilización de los mismos y comprobando los resultados y afirmaciones a las que han llegado otras investigaciones (Goual y Firoozabadi, 2004; León *et al.* 2001; Carnahan *et al.* 1999), donde se señala que resinas extraídas de un crudo, pueden ser empleadas para estabilizar los asfaltenos de otro crudo, dependiendo de la estructura y propiedades de éstas y la compatibilidad que tengan con las estructuras asfalténicas correspondientes.

El segundo de los crudos a los cuales se les aplicó el presente análisis fue el crudo Musipán; los resultados se presentan en la Tabla 4.13, que permitieron realizar un análisis semejante al del crudo Furrial.

Tabla 4.13. Resultados del método de dispersión en el crudo Musipán

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**100 µL**	**200 µL**	**300 µL**	**400 µL**	**500 µL**
0 (sin HT)	10,00	10,00	20,00	20,00	40,00
1	30,00	100,00	20,00	40,00	20,00
2	100,00	20,00	10,00	20,00	30,00
3	100,00	10,00	10,00	20,00	-20,00
4	50,00	10,00	40,00	30,00	20,00
5	20,00	20,00	20,00	30,00	30,00
6	0,00	20,00	10,00	20,00	30,00

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.13, se pudo verificar que la adición de las resinas I en la mayor parte de los casos logró baja estabilización, con máximo de 50%, representando una menor afinidad entre las resinas I del crudo Mora y los asfaltenos del crudo Musipán. Adicionalmente se observó que, en el caso

de las muestras 1, 2 y 3 de resinas, con bajas dosis de adición (hasta 200 µL), se lograron puntos de alta estabilización de los asfaltenos, pero al aumentar la composición de resinas, la dispersión bajó drásticamente e incluso en el caso de la muestra 3, la adición de 500 µL produjo mayor precipitación de asfaltenos, favoreciendo la agregación. Por otra parte, las muestras 0 y 5 mostraron una tendencia de aumento en la dispersión de asfaltenos con la concentración de resinas, pero alcanzando bajos porcentajes, de 40% y 30%, respectivamente.

A partir de los resultados parciales que ofrece el presente ensayo en el crudo Furrial y el Musipán, puede evidenciarse que, a pesar de tener orígenes, propiedades y composiciones de pseudo componentes similares debido a su ubicación, sus estructuras asfalténicas difieren, puesto que al tratar de estabilizarlas usando las mismas muestras de resinas I, en cada caso, han dado porcentajes de dispersión muy diferentes. En el caso de los crudos Guafita y Carabobo, sus resultados se presentan en las Tablas 4.14 y 4.15, respectivamente.

Tabla 4.14. Resultados del método de dispersión en el crudo Guafita

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ±0,01) (%)				
Dosis →	**100 µL**	**200 µL**	**300 µL**	**400 µL**	**500 µL**
0 (sin HT)	33,33	22,22	33,33	22,22	33,33
1	22,22	33,33	33,33	44,44	44,44
2	22,22	33,33	33,33	44,44	0,00
3	44,44	33,33	33,33	33,33	44,44
4	44,44	44,44	22,22	33,33	22,22
5	22,22	22,22	22,22	33,33	33,33
6	22,22	22,22	33,33	33,33	22,22

Tabla 4.15. Resultados del método de dispersión en el crudo Carabobo

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ±0,01) (%)				
Dosis →	**100 µL**	**200 µL**	**300 µL**	**400 µL**	**500 µL**
0 (sin HT)	33,33	44,44	11,11	22,22	22,22
1	11,11	33,33	22,22	11,11	11,11
2	11,11	-11,11	33,33	22,22	22,22
3	22,22	11,11	11,11	44,44	33,33
4	33,33	33,33	11,11	11,11	33,33
5	11,11	11,11	22,22	22,22	44,44
6	-33,33	11,11	-11,11	0,00	11,11

De forma general, las resinas ensayadas sobre el crudo Guafita, mostraron baja capacidad de estabilización de asfaltenos, con un intervalo de (20-44) % de dispersión, tal como puede apreciarse en la Tabla 4.14, con lo cual se evidenció de manera indirecta la escasa afinidad que existe entre las estructuras de las distintas muestras de resinas I, con respecto a los asfaltenos del crudo Guafita, a pesar de que dicho crudo se considera operacionalmente estable, en función del comportamiento y estabilidad de sus asfaltenos (León, 2016), lo que favorecería su compatibilidad, particularmente con las resinas naturales del crudo Mora (Llanos y Pirona, 2014).

En el crudo Carabobo, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.15, a pesar de tratarse de un hidrocarburo extra pesado, con el cual no se han reportado problemas operativos por precipitación asfalténica, se observó que las distintas muestras de resinas tuvieron bajos porcentajes de dispersión, e incluso en algunas dosis, incrementaron la precipitación, tal y como se presenta en la Tabla 4.15; los porcentajes de dispersión obtenidos sobre este crudo, se encontraron en un intervalo de 11 a 44 %, comprobando que las características estructurales de los compuestos surfactantes, capaces de estabilizar los asfaltenos de un crudo liviano, pueden tener efectos adversos cuando se trabaja con crudos pesados.

Ahora bien, como complemento a la investigación y en aras de avanzar más en el conocimiento de la posible capacidad dispersante de las resinas I sobre estos crudos, se realizaron sucesivos ciclos de corridas en el método de dispersión, empleando un nuevo rango de concentraciones de trabajo para las disoluciones de resinas purificadas. En esta oportunidad se consideraron nuevamente los crudos Furrial, Musipán, Guafita y Carabobo. La Tabla 4.16 presenta los resultados finales de este ciclo de corridas, donde se comprueba que para algunas dosis particulares, identificadas como A, B, C, D y E (debido a acuerdos de confidencialidad dispuestos por la línea de investigación de Fisicoquímica del Petróleo - UC), de resinas purificadas, se obtuvo la dispersión total de los asfaltenos del crudo Furrial.

Tabla 4.16. Resultados del método de dispersión sobre el crudo Furrial empleando las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
0 (sin HT)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

A través de los resultados finales del segundo ciclo de pruebas con el método de dispersión, mostrados en la Tabla 4.16, puede observarse que la presencia o ausencia de las sub fracciones de saturados y aromáticos en la pseudo familia de compuestos conocida como *resinas I*, jugó un papel fundamental en las interacciones que ocurren entre las moléculas de resinas y las estructuras asfalténicas del crudo Furrial, lo que resultó en este caso, en la estabilización total de los mismos para ciertos casos; de esta forma, se puede concluir que la familia de *resinas I* asociadas al crudo, dada su definición netamente práctica, constituye en sí misma una fracción de maltenos, donde se encuentran compuestos saturados, aromáticos y resinas, que quedan atrapados en conjunto, en el sólido asfalténico,

debido al fenómeno de precipitación súbita que se produce al agregar un exceso de disolvente parafínico, tal como se ha referido en los fundamentos teóricos.

Esta situación de estabilización total, se repitió para los crudos Musipán, Guafita y Carabobo, cuyos resultados del método de dispersión, con las muestras de resinas purificadas o sub fraccionadas, se presentan en las Tablas 4.17 a la 4.19.

Tabla 4.17. Resultados del método de dispersión sobre el crudo Musipán empleando las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
0 (sin HT)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 4.18. Resultados del método de dispersión sobre el crudo Guafita empleando las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
0 (sin HT)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

En atención a estos resultados de estabilización total de los asfaltenos de todos los crudos ensayados en el presente método, puede concluirse que las muestras de resinas purificadas tuvieron la capacidad de estabilizar a asfaltenos de distinta naturaleza estructural, lo cual es un resultado muy positivo para un eventual desarrollo de estas resinas como productos dispersantes.

Tabla 4.19. Resultados del método de dispersión sobre el crudo Carabobo empleando las muestras de resinas sub fraccionadas

Muestra ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
0 (sin HT)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Por otra parte, la alta capacidad estabilizante que mostraron las resinas I sub fraccionadas, adicional al análisis de sus propiedades interfaciales, donde se evidenció una disminución sustancial en su tensión interfacial y la concentración micelar crítica (CMC), sirven para corroborar los resultados hallados en el método de dispersión y concluir sobre sus propiedades estabilizantes, en los asfaltenos de los crudos tratados en esta investigación. Se recomienda considerar en trabajos futuros, la aplicación de los mismos u otros análisis espectroscópicos sobre las resinas sub fraccionadas, a fin de establecer comparaciones a nivel estructural, con respecto a las *resinas I* y también plantear una descripción más específica del fenómeno de estabilización de éstas sobre los asfaltenos en cuestión. Además, los resultados arrojados por este análisis, particularmente sobre las resinas purificadas, donde se obtuvo 100% de dispersión en todas las muestras ensayadas, indican entonces que el HT no alteró significativamente sus estructuras responsables del comportamiento dispersante.

4.5.2 Umbral de floculación de asfaltenos

La evaluación del umbral de floculación de asfaltenos, ensayo conocido también como *onset point*, se realizó aplicando el método de Oliensis (1933) o método de la mancha, detallado en la sección 3.2.6.2. En este caso, se seleccionó el crudo

Musipán, ya que mostró el comportamiento más inestable, de acuerdo a los resultados del ensayo de dispersión, desarrollado anteriormente.

En cuanto a las resinas I empleadas, se emplearon las muestras 0, 2 y 5 (sin sub fraccionar), por considerarse que, a pesar de sus diferencias en actividad dispersante, tuvieron resultados positivos sobre los distintos crudos en el ensayo de dispersión; adicionalmente, cada muestra de resinas se probó a dos concentraciones distintas: 0,5% y 0,75% en masa. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 4.20 y la Figura 4.19.

Tabla 4.20. Resultados del umbral de floculación sobre los asfaltenos del crudo Musipán usando muestras seleccionadas de resinas I

Concentración (% másico)	**Porcentaje volumétrico de heptol (% v/v)**		
	Muestra 0	Muestra 2	Muestra 5
0,00	42,86	42,86	42,86
0,50	51,22	50,62	51,81
0,75	52,38	54,02	55,56

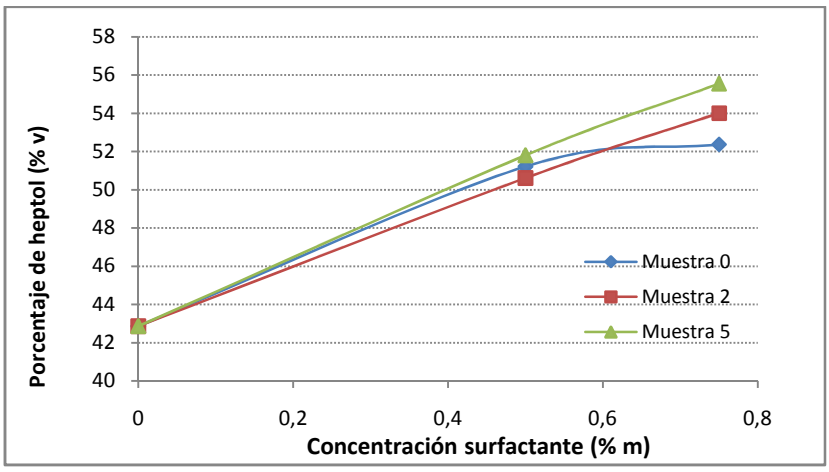


Figura 4.19. Porcentaje de heptol con respecto a la concentración de surfactante (resinas I) empleada.

Los resultados de este ensayo permiten evidenciar que, para el intervalo de concentraciones analizadas, las muestras seleccionadas de resinas I tuvieron comportamientos similares en la estabilización de los asfaltenos, expresado a través del porcentaje en volumen de n-heptano que acepta el sistema, antes de formar los agregados asfalténicos identificados con el método visual de la gota.

En este caso, la resina con mayor poder de estabilización fue la muestra 5, y la de menor poder estabilizante, la resina patrón sin HT (muestra 0). Con la finalidad de analizar este comportamiento, respecto a la composición interna que tuvo cada una de estas muestras de resinas I y evaluar posibles relaciones funcionales, se presenta la Figura 4.20, donde están esquematizadas las composiciones que aparecen en la Tabla 4.9.

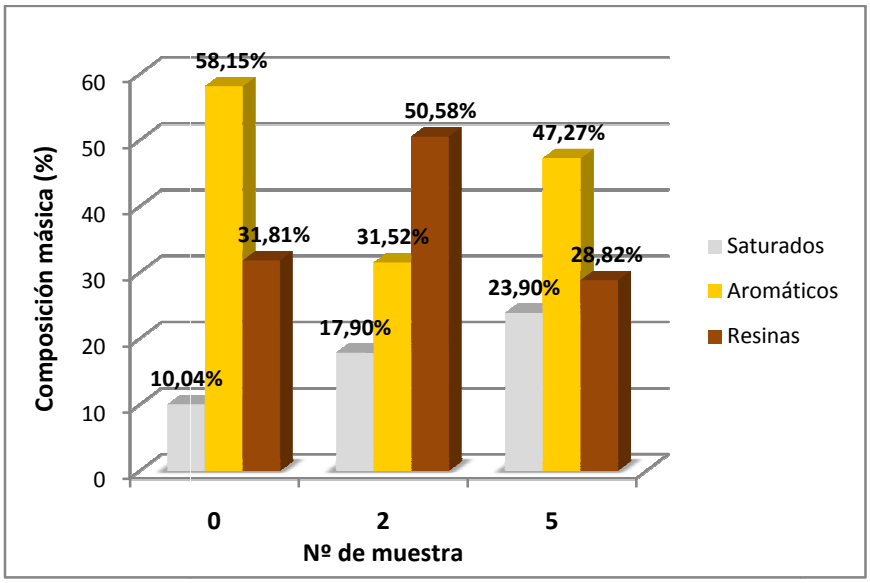


Figura 4.20. Fracciones de pseudo componentes presentes en las muestras de resinas I: 0,2 y 5.

En la figura 4.20 puede observarse la contribución de cada pseudo familia de compuestos a las distintas muestras de resinas I; a partir de las características estructurales y las propiedades de cada sub fracción, en conjunto con las distintas teorías que explican la estabilización de asfaltenos en el crudo (Aske, 2002; Eslava, 2000), se considera que los aromáticos y las resinas en el conjunto, serían los grupos que "solvatan" a las unidades asfalténicas, por lo cual la capacidad de estabilización experimental que se observó en cada muestra, podría compararse con el aporte que tienen estas dos sub fracciones, por caso.

Así, en la muestra 0, la suma de aromáticos y resinas representa el 89,96%, mientras que en las muestras 2 y 5, las sub fracciones estabilizantes aportan el 82,10% y 76,09%, respectivamente. A la luz de estos resultados cabría esperar que las resinas I en la muestra patrón (0), tuviesen mayor poder de estabilización que las modificadas, sin embargo, la muestra con mayor poder dispersante sobre los asfaltenos del crudo Musipán fue la 5, si bien todos los resultados tuvieron ligeras variaciones, lo cual podría deberse a que, aunque en menor proporción, las moléculas de resinas y aromáticos presentes en la muestra, tuvieron mayor afinidad con los asfaltenos del crudo Musipán; debido a este hecho, se considera necesario visualizar además, las diferencias que hay entre las muestras de resinas I ensayadas, en términos de sus parámetros estructurales disponibles.

La muestra 5 presentó la mayor proporción de hidrógeno alifático, la mayor longitud de cadenas laterales (n) y la mayor relación H/C, parámetros que indican la presencia de cadenas ramificadas y la capacidad de su parte poco polar, para relacionarse con los saturados en el seno del crudo (Wu *et al.*, 1998; Firoozabadi, 1999; citados por Goual y Firoozabadi, 2004); adicionalmente, la muestra 5 tuvo la mayor proporción de carbono aromático en el conjunto, junto con el mayor porcentaje de oxígeno atómico (O) en su composición elemental, el cual está relacionado con la presencia de grupos funcionales como oxígeno en forma de fenoles y ácidos carboxílicos, que, junto con otros heteroátomos y metales, le aportan polaridad a la molécula y con ello, capacidad para estabilizar las moléculas

asfalténicas (Absi-Halabi *et al.* 1991 y referencias citadas allí), al rodearlas y formar las estructuras o agregados, descritos en otras investigaciones (Alayón, 2004). Con base en este análisis, puede entonces establecerse que, la estructura de las resinas I en la muestra 5, fue la responsable de obtener una mejor estabilización de los asfaltenos en el crudo Musipán, comprobando también por esta vía, que los procesos de HT tuvieron influencia en la modificación de las propiedades dispersantes de estas resinas naturales asociadas al crudo Mora.

4.6 Comparación del poder dispersante de las resinas obtenidas, con un producto comercial

En esta sección se aplicó el método de dispersión sobre los crudos Furrial, Musipán, Guafita y Carabobo, empleando un dispersante comercial, recomendado para su aplicación en crudos medios con problemas de agregación asfalténica, con las mismas dosis consideradas para los ensayos con muestras de resinas I y siguiendo el procedimiento indicado en la sección 3.2.6.1. Los resultados correspondientes se presentan en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Resultados del método de dispersión empleando un producto comercial

Crudo ↓	Dispersión de asfaltenos (Disp ± 0,01) (%)				
Dosis →	**100 µL**	**200 µL**	**300 µL**	**400 µL**	**500 µL**
Furrial	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Musipán	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Guafita	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Carabobo	-11,11	100,00	100,00	100,00	100,00

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.21, el producto comercial logró una dispersión total para los asfaltenos correspondientes a crudos medianos, lo que indica sus excelentes propiedades dispersantes y que sirvió como referencia adicional para evaluar la capacidad estabilizante de las muestras de resinas ensayadas en la investigación, discutidas en la sección anterior. Para el caso del crudo Carabobo, al tratarse de un hidrocarburo extra pesado, se esperaba que las interacciones estructurales entre éste y los asfaltenos del crudo, resultarían en comportamientos adversos, incrementando la precipitación, hecho que ocurrió sólo a la menor concentración de este análisis (dosis de 100 µL).

A partir de estos resultados, se puede establecer que las muestras de resinas I de esta investigación, antes de la purificación, mostraron propiedades dispersantes que variaron de un caso a otro, pero que se mantuvieron menores que las del producto comercial de referencia; caso contrario con las resinas luego del sub fraccionamiento, donde se obtuvo dispersión del 100% de los asfaltenos en los crudos Furrial, Musipán, Guafita y Carabobo, con lo cual se comprobó un excelente carácter estabilizante de éstos.

CONCLUSIONES

1. El mejoramiento por HT logró una disminución en la composición de asfaltenos de todas las muestras de crudo Mora analizadas en esta investigación, obteniendo la mayor conversión al emplear el catalizador de Ni_2B másico y 270ºC (muestra 4).

2. Los procesos de HT en esta investigación, lograron cambios estructurales en la fracción de resinas I del crudo Mora, evidenciado a través de las diferencias entre sus espectros FTIR, específicamente en la región dactilar.

3. A través de los ensayos de $RMN^{13}C$ y $RMN^{+}H$, se evidenció que los procesos de HT generaron un aumento en el carácter alifático de las moléculas en la fracción de resinas I, notable en las variables: número de carbonos por cadenas alifáticas laterales, relación atómica H/C, factor de aromaticidad.

4. Las resinas I del crudo Mora, modificado por HT (antes de purificar), no presentaron cambios significativos en su tensión interfacial sobre medio acuoso, al ser comparadas con el comportamiento de la misma fracción en un crudo sin mejorar, registrando sin embargo, el menor CMC en el caso de la muestra 1 (230ºC y catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$).

5. Las muestras de resinas I sub fraccionadas, presentaron notables diferencias en su tensión interfacial y su CMC, con respecto a las mismas muestras antes de la purificación, lo cual comprueba el impacto que representan los compuestos saturados y aromáticos que forman parte de la fracción de resinas I del crudo Mora, sobre sus propiedades surfactantes.

6. El crudo Furrial presentó los mejores resultados en el método de dispersión, con la aplicación de las distintas muestras de resinas I, en comparación con los otros crudos probados.

7. Las muestras de resinas I sub fraccionadas generaron el 100% de dispersión de los asfaltenos en todos los crudos ensayados, a sus distintas dosis de aplicación.

8. Los asfaltenos del crudo Musipán, tratados con la muestra de resinas I, obtenida en el HT con catalizador comercial Ni-Mo/γAl_2O_3 (muestra 5 sin sub fraccionar), presentaron la mayor estabilidad, al aplicarse el método de Oliensis o umbral de floculación.

9. La presencia de compuestos saturados y aromáticos en la fracción de resinas I asociadas al crudo, incide significativamente en su comportamiento dispersante de los asfaltenos, en los crudos ensayados.

RECOMENDACIONES

1. Fraccionar los maltenos de las distintas muestras, para poder contabilizar las fracciones de resinas I y las resinas II como un todo, aparte de poder evaluar el impacto del HT sobre las composiciones de mayor valor agregado para la industria: saturados y aromáticos.

2. Purificar o sub fraccionar las muestras de resinas I y desarrollar una metodología que permita obtener mayores cantidades de las resinas purificadas, para poder aplicarles los análisis correspondientes, sobre sus propiedades surfactantes y sus propiedades dispersantes de asfaltenos.

3. Caracterizar las resinas sub fraccionadas usando métodos espectrométricos, en especial FTIR, RMN^{+}H y RMN^{13}C, a objeto de poder realizar comparaciones a nivel estructural, con respecto a las muestras correspondientes a las resinas I sin purificar.

4. Aplicar ensayos que permitan estimar la masa molecular promedio de las resinas I, que en conjunto con los métodos espectrométricos, permite hacer estimaciones más acertadas sobre sus posibles estructuras.

5. Realizar caracterizaciones amplias usando las resinas II, a objeto de poder establecer comparaciones entre las estructuras y propiedades que exhiben ambas sub fracciones del crudo.

6. Realizar el ensayo del umbral de floculación (Oliensis) con una variable cuantificable, preferiblemente UV-vis, lo cual le aporta mayor exactitud a los resultados del análisis, con respecto a las medidas visuales empleadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Absi-Halabi, M.; Stanislaus, A. y Trimm, D. (1991). Coke formation on catalyst during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis, 72, 193-215.*

2. Aguilera-Mercado, B.; Herdes, C.; Murgich, J. and Müller, A. (2006). Mesoscopic simulation of aggregation of asphaltene & resin molecules in crude oils. *Energy & Fuels, 2006, 20, 327-338*.

3. Akbarzadeh, K.; Hammami, A.; Kharrat, A.; Zhang, D. z; Allenson, S.; Creek, J. L.; Kabir, S.; Jamaluddin, A.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P.; Mullins, O. C.; Solbakken, T. (2007). Asphaltenes – problematic but rich in potential. *Oilfield review, 19 (summer), 22-43.*

4. Alarcón, K.; Muñoz, R.; Labrador, H. (2010). Análisis comparativo de los asfaltenos y sus fracciones obtenidas en ciclohexano procedentes del crudo Guafita y su residuo al vacío. *Faraute de Ciencias y Tecnología, 4 (1), 39-49.*

1. Alboudwarej, H.; Hammami, A.; Kharrat, A.; Zhan, D.; Allenson, S.; Creek, J.; Kabir, S.; Jamaluddin, A.; Marshall, A.; Rodgers, R.; Mullins, O. y Solbakken, T. (2006). Highlighting heavy oil. *Oilfield review, 18 (summer), 34-53.*

2. Alayón, M. (2004). *Asfaltenos, ocurrencia y floculación.* Universidad de los Andes; pp. 4-15.

3. Almarza, R. (1998). *El Furrial*. Código Geológico de Venezuela. PDVSA. [En línea]. Disponible en: http://www.pdvsa.com/lexico/camposp/cp051.htm. [Último acceso: 04 de agosto de 2016].

4. Al-Sahhaf, T.; Fahim, M. y Elkilani, A. (2002). Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid Phase Equilibria,194, 1047-1057.*

5. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F. y Marroquín, G. (2003). Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes. *Energy & Fuels, 17, 1233-1238*.

6. Ancheyta, J. y Speight, J. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. CRC Press.

7. Andersen, S. y Speight, J. (2001). Petroleum resins: separation, character and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology, 19, 1-34.*

8. Arias, F. (1999). *El proyecto de investigación.* Editorial Episteme.

9. Aske, N. (2002). *Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of Near Infrared Spectroscopy and multivariate analysis.* Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología (NTNU). Tesis doctoral no publicada.

10. Asomaning, S. (2003). Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Petroleum Science and Technology, 21, 581-590.*

11. ASTM International (2012). ASTM D-6560-12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. [En línea]. Disponible en: https://www.astm.org/Standards/D6560.htm. [Último acceso: 4 de agosto de 2016].

12. ASTM International (2011). ASTM D-2007-11. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other

petroleum-derived oils by the clay-gel adsorption chromatographic method. [En línea]. Disponible en: https://www.astm.org/Standards/D2007.htm. [Último acceso: 4 de agosto de 2016].

13. Beljah, H.; Khalifeh, H.; Al-Huraibi, N. (2013). Asphaltene stability in crude oil during production process. *J Pet Environ Biotechnol* 4 (3), 1-5.

14. Borges, B.; Acevedo, S. (2007). Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 27 (2), 83-94.*

15. Brown, C. (1969). The reaction of sodium borohydride with aqueous nickel salts. P-1 nickel boride, a convenient, highly active nickel hydrogenation catalyst. *Journal of Organic Chemistry, 32 (6), 1900-1904.*

16. Carnahan, N.; Salager, J.; Antón, R.; Dávila, A. (1999). Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. *Energy & Fuels, 13, 309-314.*

17. Choi, J. y Yoon, N. (1996). An excellent nickel boride catalyst for the selective hydrogenation of olefins. *Sinthesis, 1996(5), 597-599.*

18. Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. En Meyers, R. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 6-17), Chichester: John Wiley & Sons Ltd.

19. Cochetto, J. y Satterfield, C. (1976). Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives. *Industrial & Engineering chemistry process design and development, 15 (2) 272-277.*

20. Douda, J.; Llanos, M.; Alvarez, R.; Navarrete, J. (2004) Structure of Maya asphaltene-resin complexes through the analysis of Sohxlet extracted factions. *Energy Fuels, 18(3), 736-742.*

21. Eslava. G. (2000). *Análisis de la fractalidad de agregados asfalténicos vía simulación por computadora en ambientes paralelos*. Instituto Politécnico Nacional, México. Tesis de Maestría no publicada.

22. Figueroa, D; Ramírez, M. (2006). *Aplicación del concepto de compatibilidad para mejorar los esquemas de almacenamiento de crudos.* Universidad Industrial de Santander. Trabajo de grado no publicado.

23. Gafanhao, M.; Iglesias, E. y Delgado, J. (2008). Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Revista Ciencia e Ingeniería, 29 (3), 225-232*.

24. Ghloum, E.; Al-Qahtani, M. y Al-Rashid, A. (2010). Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 70, 99-106*.

25. Goual, L. (2012). Petroleum asphaltenes. En Prof. Abdul-Raouf (Ed.), Intech, Crude oil emulsions – Composition stability and characterization (p.p. 27-42). [En línea]. Disponible en: http://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsions-composition-stability-and-characterization/petroleum-asphaltenes. [Último acceso: 17 de julio 2016].

26. Goual, L. y Firoozabadi, A. (2004). Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. *American Institute of Chemical Engineers Journal, 50 (470-479).*

27. Goual, L. y Firoozabadi, A. (2002). Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in Petroleum fluids. *AIChE Journal, 48 (11), 2646-2663*.

28. Groenzin, H.; Mullins, O. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltene from Various Sources. *Energy Fuels*, *14* (*3), 677.*

29. Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry.* McGraw-Hill Higher Education; pp. 54-97.

30. Hashmi, S.; Firoozabadi, A. (2013). Self-assembly of resins and asphaltenes facilitates asphaltene dissolution by an organic acid. *Journal of Colloid and Interface Science, 394, 115-123.*

31. Hildebrand, J.; Scott, R. (1950). Solutions of non electrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry*, *1*(1), 75-92.

32. Hirschberg A.; DeJong, L.; Schipper, B.; Meijer, J. (1984). Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, *24*(03), 283-293.

33. Labrador, H.; López, L.; Galarraga, L. (1995). Estudio geoquímico de los crudos del campo Guafita. *Interciencia, 20 (1), 30-36.*

34. Legrand, J.; Taleb, A.; Gota, S.; Guittet, M.; Petit, C. (2002). Synthesis and XPS characterization of nickel boride nanoparticles. *Langmuir, 18 (10), 4131-4137.*

35. León, C. (2016). *Evaluación del residuo al vacío obtenido del crudo guafita por efecto de la variación de temperatura empleando reacciones de hidrotratamiento en un reactor por carga.* Universidad de Carabobo. Trabajo de grado no publicado.

36. León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Dambakli, G.; Espidel, J.; Acevedo, S. (2001). The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation. *Energy Fuels, 15(5), 1028-1032.*

37. Leontaritis, K.; Amaefule, J. y Charles, R. (1994). A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. *SPE production & Facilities, (August), 157-164.*

38. Lian, H.; Lin, J.; Yen, T. (1994). Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. *Fuel, 73, 423.*

39. Llanos, F. y Pirona, M. (2014). *Evaluación de los efectos dispersantes de las resinas modificadas obtenidas del crudo Ayacucho hidrotratado a diferentes temperaturas.* Universidad de Carabobo. Trabajo de grado no publicado.

40. Mansoori, G. (2010). Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil Wells and in pipelines. *Reservoir and Petroleum Engineering, 04-2010, 12-23.*

41. Medina, E. (2009). *Estudio del efecto de las resinas I y II como agente estabilizante de los asfaltenos en solución.* Universidad Central de Venezuela. Trabajo de grado no publicado.

42. Mochida, I.; Choi, K. (2004). An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute, 47 (3), 145-163.*

43. Murgich, J.; Rodríguez, J.; Aray, Y. (1996). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels, 10 (1), 68-76.*

44. Mutelet, F.; Ekulu, G.; Solimando, R.; Rogalski, M. (2004). Solubility parameters of crude oils and asphaltenes. *Energy Fuels, 18(3), 667-673.*

45. Navarro, L.; Alvarez, M.; Grosso, J. y Navarro, U. (2004). Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla.

Evaluación de su interacción molecular. *Ciencia, Tecnología y Futuro, 2 (5), 53-67.*

46. Okamoto, Y.; Nitta, Y.; Imanaka, T. (1978). Surface characterization of nickel boride and nickel phosphide catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy**.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**,** 1979**,**75, 2027-2039.*

47. Oliensis (1933). A quantitative test for determining of heterogeneity of asphalts. *ASTM Proceeding, 33, (715-728).*

48. Padilla, D. y Watt, K. (2015). Precipitación de asfaltenos: técnicas de predicción y control. [En línea]. Disponible en: http://bibliotecadigital.usbcali.edu.co/jspui/bitstream/10819/2612/1/Precipitaci%C3%B3n%20de%20asfaltenos_Dina%20Padilla_USBCTG_2015.pdf. [Último acceso: 15 de julio 2016].

49. Palencia, J.; Delgado, J.; Luis, M. y Labrador, H. (2012). Evaluación del crudo extra pesado Carabobo mediante hidrotratamiento con variación de la temperatura utilizando un catalizador mesoporoso MCM-41. *Revista Ingeniería UC, 19 (2), 69-75.*

50. Pinzón, S. y Rojas, J. (2006). *Evaluación de métodos convencionales y no convencionales para la remediación e inhibición de la precipitación de parafinas en pozos de petróleo.* Universidad Industrial de Santander. Trabajo de grado no publicado.

51. Rogel,E.; Carbognani, L. (2003). Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulation. *Energy Fuels*, *17 (2), 378–386.*

52. Schwartz, V. (2000). *Preparation and reactivity of niobium-containing hydrotreating catalysts*. Virginia Polytechnic Institute and State University. Tesis doctoral no publicada.

53. Secuiu, D. (2008). *Estudio de las resinas modificadas producto del hidrotratamiento del crudo Carabobo como posible dispersante de los asfaltenos.* Universidad de Carabobo. Trabajo de grado no publicado.

54. Seki, H; Kumata, F. (2000). Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy Fuels 2000, 14, 980–985.*

55. Skrabalak, S.; Suslick, K. (2006). On the possibility of metal borides for hydrodesulfurization. *Chemistry of Materials, 2006, 18 (13), 3103–3107.*

56. Speight, J. (2007). *The chemistry and technology of petroleum*. Fourth edition. Marcel Dekker; pp. 401-471.

57. Spiecker, P.; Gawrys, K.; Trail, C. y Kilpatrick, P. (2003). Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 220, 9-27.*

58. Storm, D.; Sheu, E. (1995). Characterization of the asphaltenic coloidal particle in heavy oil. *Fuel, 74 (8), 1140.*

59. Trejo, F.; Ancheyta, J.; Morgan, T.; Herod, A.; Kandiyoti, R. (2007). Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy Fuels*, 2007, 21 (4), 2121–2128.

60. Toffolo, A. (2008). *Hidrotalcitas Zn-Al variables como soporte en la formulación de catalizadores Co-Mo con aplicaciones en la hidrodesulfuración de tiofeno*. Universidad de Carabobo. Trabajo de grado no publicado.

61. Topsøe, H.; Egeberg, R. y Knudsen, K. (2004). Future challenges of hydrotreating catalyst technology. *Div. Fuel Chem., American Chemical Society 49 (2), 568-569.*

62. Valbuena, V.; De Lima, L.; Ranaudo, M. (2012). Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos. *Revista Ingeniería UC, 19 (2), 25-34*.

63. Villard, Y.; Fajardo, F.; Milne, A. (2016). Enhanced oil recovery using innovative asphaltene inhibitors in East Venezuela. *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, 24-26 February, Lafayette, Louisiana, USA.*

64. Villasana, Y.; Escalante, Y.; Rodríguez, J.; Méndez, F.; Ramírez, S.; Luis-Luis, M.; Cañizales, E.; Ancheyta, J. y Brito, J. (2014). Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts. *Catalysis Today, 220-222, (318-326).*

65. Whiehe I. y Liang, K. (1996). Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules. *Fluid phase Equilibria, 117 (201-210).*

66. Wauquier, J. (1994). *El refino del petróleo.* Díaz de Santos; pp. 70-82.

67. Wu, Z.; Ge, S.; Zhang, M.; Li, W.; Mu, S.; Tao, K. (2007). Controlled synthesis of supported nickel boride catalyst using electroless plating. *J. Phys. Chem. C*, *111,* 8587-8593.

68. Zajac, G. W., Sethi, N. K., Joseph, J. T., Thomson, D. J., and Weiss, P. S. (1994). Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning tun-neling microscopy: Verification of structure from 13C and proton nuclearmagnetic resonance data. *Scan. Micro. 8:463-470*.

69. Zhao, B.; Becerra, M.; Shaw, J. M. (2009). On asphaltene and resin association in Athabasca bitumen and Maya crude oil. *Energy Fuels 2009, 23 (9), 4431–4437.*

APÉNDICES

APÉNDICE A
CÁLCULOS TÍPICOS

En esta sección se presenta el detalle de los distintos cálculos, realizados durante las etapas de la investigación, para el logro de los objetivos planteados.

A.1 Aplicación de los experimentos de Hidrotratamiento (HT) sobre el crudo Mora, a distintas condiciones

A.1.1 Cálculos estequiométricos de los reactivos

A partir de la reacción de referencia (3.1), se determina la masa necesaria de cada uno de los reactivos para realizar la síntesis del catalizador másico de Ni_2B:

$$m_{req}\ Ni(NO_3)_2 = 1\ gNi_2B * \frac{1mol\ Ni_2B}{128{,}196\ g\ Ni_2B} * \frac{2\ mol\ Ni(NO_3)_2}{1\ mol\ Ni_2B} * \frac{182{,}701\ g\ Ni(NO_3)_2}{1\ mol\ Ni(NO_3)_2}$$

$$\boldsymbol{m_{req}\ Ni(NO_3)_2 = 2{,}8503\ g\ Ni(NO_3)_2}$$

$$m_{req}\ NaH_4B = 1\ gNi_2B * \frac{1mol\ Ni_2B}{128{,}196\ g\ Ni_2B} * \frac{4\ mol\ NaH_4B}{1\ mol\ Ni_2B} * \frac{37{,}832\ g\ NaH_4B}{1\ mol\ NaH_4B}$$

$$\boldsymbol{m_{req}\ NaH_4B = 1{,}1804\ g\ NaH_4B}$$

A.1.2 Determinación de la concentración de la disolución de borhidruro de sodio (NaH_4B)

De acuerdo a la metodología empleada, se preparó una disolución de NaH_4B y ssu concentración se determinó empleando la ecuación (A.1):

$$Cdisol = \frac{moles\ sto}{V\ disol}$$

(A.1) (Harvey, 2000)

Donde:

$Cdisol$: Concentración de la disolución (mol/L)

$moles\ sto$: Moles del soluto (mol)

$V\ disol$: Volumen de disolución (L)

Posteriormente, con los datos mostrados a continuación y la ecuación (A.1) se determinó el valor de concentración dado.

$$m\ NaH_4B = 2{,}3608\ g$$
$$v\ H_2O = 40\ mL$$

$$Cdisol = \frac{2{,}3608g\ NaH_4B}{40\ mL} * \frac{1000\ mL}{1\ L} * \frac{1\ mol\ NaH_4B}{37{,}832\ g\ NaH_4B} = 1{,}5601\ mol/L$$

$$\boldsymbol{Cdisol = 1{,}5601\ mol/L}$$

A.2 Fraccionamiento del crudo Mora, antes y después de las reacciones de HT

A.2.1 Masa experimental de las distintas pseudo familias de compuestos

En esta sección se detallan los cálculos empleados en la muestra 0 (crudo Mora sin HT), a través de los procesos de cuantificación de las distintas fracciones. Cada una de éstas, se determinó por diferencias con respecto al balón, recipiente o papel de filtro donde fue recolectada, según el caso. La ecuación seguida fue la A.2.

$$m_{fi} = m_{rll} - m_{rv}$$

(A.2) (Harvey, 2000)

Donde:

m_{fi}: Masa de la fracción i a cuantificar (g)

m_{rll}: Masa del recipiente lleno (g)

m_{rv}: Masa del recipiente vacío (g)

Así, en el caso de los asfaltenos de la muestra 0, se obtuvo:

$$m_{asf-0} = 2{,}7990g - 1{,}4266g = 1{,}3724g$$
$$\boldsymbol{m_{asf-0} = 1{,}3724g}$$

El error correspondiente, se determina entonces a partir de los conceptos de propagación de errores, mostrado en la ecuación (A.3).

$$\Delta m_{fi} = \Delta m_{rll} + \Delta m_{rv}$$

(A.3) (Harvey, 2000)

Donde:

Δm_{fi}: Error en la masa de la fracción i obtenida por diferencia (g)

Δm_{rll}: Error instrumental en la lectura de la masa del recipiente lleno (g)

Δm_{rv}: Error instrumental en la lectura de la masa del recipiente vacío (g)

En el caso de la fracción de asfaltenos, su error asociado es:

$$\Delta m_{asf-0} = 0{,}0001g + 0{,}0001g = 0{,}0002g$$

$$\boldsymbol{\Delta m_{asf-0} = 0{,}0002g}$$

Esta rutina de cálculo se repitió para todas las fracciones correspondientes, en la totalidad de las muestras caracterizadas, como se refleja en el capítulo IV de esta investigación.

A.2.2 Cálculo de los porcentajes másicos por fracción

A través de la ecuación (A.4) se pudo determinar la fracción másica correspondiente a cada una de las fracciones cuantificadas en la sección anterior.

$$\%f_i = \frac{m_{fi}}{m_t} * 100$$

(A.4) (Harvey, 2000)

Donde:

$\%f_i$: Porcentaje másico de la fracción i en la muestra de crudo (%)

m_{fi}: Masa de la fracción i (g)

m_t: Masa total de la muestra de crudo (g)

Para la muestra 0, se presenta el cálculo seguido para determinar el porcentaje de la fracción de asfaltenos correspondiente.

$$\%asf_0 = \frac{1{,}3724}{18{,}6054} * 100 = 7{,}376\%$$

$$\%\boldsymbol{asf_0} = \mathbf{7{,}376}\%$$

En cuanto al error asociado, nuevamente se determina por medio de propagación de errores, empleando derivadas parciales, de acuerdo a la ecuación (A.5).

$$\Delta\%f_i = \left|\frac{\partial\%f_i}{\partial m_{fi}}\right| \cdot \Delta m_{fi} + \left|\frac{\partial\%f_i}{\partial m_t}\right| \cdot \Delta m_t$$

(A.5)

Donde:

$\Delta\%f_i$: Error en el porcentaje másico de la fracción i en la muestra de crudo (%)

Δm_{fi}: Error en la masa de la fracción i (g)

Δm_t: Error en la masa total de la muestra de crudo (g)

De esta forma, sustituyendo convenientemente en la ecuación (A.5), para el porcentaje de asfaltenos presentes en la muestra 0, se tiene:

$$\Delta\%\boldsymbol{asf_0} = \mathbf{0{,}0012}\% \cong \mathbf{0{,}001}\%$$

Finalmente, el porcentaje de asfaltenos en la muestra 0 corresponde a:

$$\%\boldsymbol{asf_0} = (\mathbf{7{,}376} \pm \mathbf{0{,}001})\%$$

Esta rutina de cálculos se repitió para todas las fracciones correspondientes, en las muestras caracterizadas, como se presenta en la Tablas 4.1 y la Tabla 4.9, dentro del capítulo de discusión de resultados.

A.3 Porcentaje de conversión de asfaltenos en el HT

Se obtuvo en cada caso, a partir de la ecuación (A.6).

$$\%Conv_{asf-i} = \left(\frac{\%asf_0 - \%asf_i}{\%asf_0}\right) * 100$$

(A.6) (Ancheyta *et al.* 2003)

Donde:

$\%Conv_{asf-i}$: Porcentaje de conversión de asfaltenos en la muestra i (%)

$\%asf_i$: Porcentaje másico de asfaltenos en la muestra i (%)

$\%asf_0$: Porcentaje másico de asfaltenos en la muestra 0 (%)

En este caso, se muestra el cálculo seguido para obtener la conversión de asfaltenos en la muestra Nº1.

$$\%Conv_{asf-1} = \left(\frac{7{,}376 - 5{,}582}{7{,}376}\right) * 100 = 24{,}3221\%$$

$$\%\boldsymbol{Conv_{asf-1}} = \mathbf{24{,}3221}\%$$

En cuanto al error asociado, nuevamente se calcula empleando derivadas parciales, como se muestra en la ecuación (A.7).

$$\Delta\%Conv_{asf-i} = \left|\frac{\partial\%Conv_{asf-i}}{\partial\%asf_0}\right| \cdot \Delta\%asf_0 + \left|\frac{\partial\%Conv_{asf-i}}{\partial\%asf_i}\right| \cdot \Delta\%asf_i$$

(A.7)

Donde:

$\Delta\%Conv_{asf-i}$: Error en el porcentaje de conversión de asfaltenos en la muestra i (%)
$\Delta\%asf_0$: Error en el porcentaje másico de asfaltenos en la muestra 0 (%)
$\Delta\%asf_i$: Error en el porcentaje másico de asfaltenos en la muestra i (%)
Al sustituir convenientemente en la ecuación (A.7), se obtiene:

$$\Delta\%\boldsymbol{Conv_{asf-i}} = \mathbf{0,0476}\% \cong \mathbf{0,05}\%$$

Finalmente, la conversión de asfaltenos para la muestra 1 se expresa como:

$$\%\boldsymbol{Conv_{asf-1}} = (\mathbf{24,32} \pm \mathbf{0,05})\%$$

El procedimiento anterior se repitió para todas las muestras caracterizadas, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.2.

A.4 Caracterización de las resinas I del crudo Mora HT y no HT, empleando métodos espectrométricos de análisis

A.4.1 Cálculos asociados a los espectros de RMN^{+}H

Inicialmente se muestra el cálculo del factor de aromaticidad, de acuerdo a la ecuación (A.8).

$$fa_i = \frac{\sum Varom_i}{\sum Varom_i + \sum Valif_i}$$

(A.8) (Wauquier, 1994)

Donde:
fa_i: Factor de aromaticidad en la muestra i (adim)
$\sum Varom_i$: Valor de la integral para hidrógenos aromáticos (adim)
$\sum Valif_i$: Valor de la integral para hidrógenos alifáticos (adim)

Para la muestra de resinas I correspondiente al crudo sin HT (muestra 0), usando los datos que aparecen en los espectros RMN de la Figura 4.7, se tiene:

$$fa_0 = \frac{1{,}00}{1{,}00 + 2{,}62 + 5{,}25 + 5{,}10} = 0{,}072\ adim$$

$$\boldsymbol{fa_0 = 0{,}072\ adim}$$

En el caso del porcentaje de hidrógeno alifático, se empleó la ecuación (A.9).

$$\%Halif_i = \left(\frac{\sum Valif_i}{\sum Varom_i + \sum Valif_i}\right) * 100$$

(A.9) (Wauquier, 1994)

Donde:

$\%Halif_i$: Porcentaje de hidrógeno alifático en la muestra i (%)

Nuevamente, se presenta el cálculo correspondiente a la muestra 0.

$$\%Halif_0 = \left(\frac{2{,}62 + 5{,}25 + 5{,}10}{1{,}00 + 2{,}62 + 5{,}25 + 5{,}10}\right) * 100 = 92{,}842\%$$

$$\boldsymbol{\%Halif_0 = 92{,}842\%}$$

Finalmente, la longitud aproximada de las cadenas alifáticas (n), se estimó con la ecuación (A.10).

$$n_i = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha}$$

(A.10) (Wauquier, 1994)

Donde:

n: Longitud aproximada de la cadena alifática en la muestra i (adim)

H_α: Valor de la integral correspondiente a los hidrógenos alfa (adim)

H_β: Valor de la integral correspondiente a los hidrógenos beta (adim)

H_γ: Valor de la integral correspondiente a los hidrógenos gamma (adim)

Al sustituir los valores correspondientes a la muestra 0 en la ecuación (A.10), se obtiene:

$$n_0 = \frac{2{,}62 + 5{,}25 + 5{,}10}{2{,}62} = 4{,}95\ adim$$

$$\boldsymbol{n_0 = 4{,}95\ adim}$$

Esta misma rutina de cálculos se siguió para todas las muestras de resinas I que fueron seleccionadas para este tipo de caracterización, ubicando sus resultados en la Tabla 4.5.

A.4.2 Cálculos asociados al análisis elemental (CHNS)

En esta sección se presentan los cálculos necesarios para obtener las relaciones H/C, S/C, N/C, necesarias como parte de la interpretación de resultados del análisis elemental aplicado a las muestras de resinas I. La ecuación (A.11) representa el cálculo del porcentaje molar de la especie X (X: C, H, S, N u O, dependiendo del parámetro a calcular) en la muestra.

$$\%X_{i-molar} = \frac{\%X_i}{PM_X}$$

(A.11)

Donde:

$\%X_{i-molar}$: Composición molar de la especie X en la muestra i (%)

$\%X_i$: Composición en el análisis elemental de la especie X en la muestra i (%)

PM_X: Masa molecular de la especie X (adim)

Para la muestra 0, se presenta el cálculo de las composiciones molares de C y H, usando la ecuación (A.11), para seguidamente determinar la relación H/C de la muestra.

$$\%C_{0-molar} = \frac{76{,}970\%}{12{,}0107} = 6{,}408\%$$

$$\%\boldsymbol{C_{0-molar} = 6{,}408}\%$$

$$\%H_{0-molar} = \frac{9{,}461\%}{1{,}0079} = 9{,}387\%$$

$$\%\boldsymbol{H_{0-molar} = 9{,}387}\%$$

$$H/C_0 = \frac{9{,}387\%}{6{,}408\%} = 1{,}465\ adim$$

$$\boldsymbol{H/C_0 = 1{,}465\ adim}$$

El procedimiento anterior se siguió para todas las muestras ensayadas con el análisis elemental, obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 4.7.

A.5 Evaluación de la tensión interfacial sobre las resinas obtenidas en las reacciones de HT

A.5.1 Cálculo de la concentración experimental de la disolución madre

Usando la ecuación (A.12), se determina la concentración de la disolución madre, preparada inicialmente, por cada una de las muestras de resinas I.

$$C_{CM-i} = \frac{mp_i \cdot 10^6}{Vdisol}$$

(A.12) (Harvey, 2000)

Donde:

C_{CM-i}: Concentración de la disolución madre de la muestra i (mg/L)
mp_i: Masa experimental de la muestra i de resinas I (g)
$Vdisol$: Volumen de la disolución madre (mL)

Con la ecuación (A.12) y los datos correspondientes a la disolución madre de la muestra 0, se detalla la secuencia de cálculos seguidos.

$$C_{CM-0} = \frac{(0{,}2032g) \cdot 10^6}{50mL} = 4064\, mg/L$$

$$C_{CM-0} = 4064\, mg/L$$

El error correspondiente a este resultado, se determinó por propagación de errores, usando derivadas parciales en la ecuación (A.12):

$$\Delta C_{CM-0} = \left|\frac{\partial C_{CM-0}}{\partial mp_i}\right| \cdot \Delta mp_i + \left|\frac{\partial C_{CM-0}}{\partial Vdisol}\right| \cdot \Delta Vdisol$$

(A.13)

Donde:
ΔC_{CM-0}: Error en la concentración de la disolución madre de la muestra i (mg/L)
Δmp_i: Error en la masa experimental de resinas I (g)
$\Delta Vdisol$: Error en el volumen de la disolución (mL)

Al sustituir convenientemente en la ecuación (A.13), se obtiene:

$$\Delta C_{CM-0} = 6{,}8768 \frac{gm}{L} \cong 7mg/L$$

De esta forma, la concentración de la disolución madre de la muestra 0, será:

$$\boldsymbol{C_{CM-0} = (4064 \pm 7)\, mg/L}$$

A.5.2 Volumen de disolución madre para preparar las distintas disoluciones

Usando la ecuación (A.14), se obtuvo el volumen de disolución madre, requerido para preparar todas las disoluciones de menor concentración, por muestra.

$$C_{M-i} \cdot V_{M-i} = C_{D-i} \cdot V_{D-i}$$
(A.14)

Donde:

V_{M-i}: Volumen de la disolución madre de la muestra i (mL)

C_{D-i}: Concentración de la disolución a preparar (mg/L)

V_{D-i}: Volumen de la disolución a preparar (mL)

En esta etapa, se prepararon disoluciones con volúmenes de 10mL, en un intervalo seleccionado de concentraciones, de 400 a 3200 mg/L. Se muestra entonces, el cálculo del volumen de disolución madre, requerido para preparar la disolución de 400 mg/L, por dilución.

$$V_{M-0} = \frac{(400mg/L)(10mL)}{(4000mg/L)} = 1mL$$

$$V_{M-0} = 1\ mL$$

Este cálculo de volúmenes requeridos, se repitió para todas las concentraciones seleccionadas y permitió esquematizar la preparación de éstas. La Tabla A.1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla A.1. Volúmenes requeridos de disolución madre para preparar las disoluciones menos concentradas de las muestras de resinas I

Punto (j)	Concentración de la disolución a preparar (mg/L)	Volumen requerido de disolución madre (mL)
1	400	1
2	800	2
3	1200	3
4	1600	4
5	2000	5
6	2800	7
7	3200	8

A.5.3 Cálculo de las concentraciones experimentales de las disoluciones para medir su tensión interfacial

Usando la ecuación (A.14), se pudieron hallar las concentraciones experimentales de todas las disoluciones obtenidas por dilución, en cada uno de los casos. En la presente sección se muestra el esquema de cálculo seguido para hallar la concentración experimental de la disolución del punto 1 (teórica 400 mg/L), para la muestra 0.

$$C_{1-0} = \frac{(1mL)(4064mg/L)}{(10mL)} = 406{,}4mg/L$$

$$\boldsymbol{C_{1-0} = 406{,}4\ mg/L}$$

En cuanto a su error asociado, se obtuvo por medio de las derivadas parciales en la ecuación (A.14) despejada, como se muestra en la ecuación (A.15).

$$\Delta C_{j-i} = \left|\frac{\partial C_{j-i}}{\partial C_{M-i}}\right| \cdot \Delta C_{M-i} + \left|\frac{\partial C_{j-i}}{\partial V_{Mj-i}}\right| \cdot \Delta V_{Mj-i} + \left|\frac{\partial C_{j-i}}{\partial V_{j-i}}\right| \cdot \Delta V_{j-i}$$

(A.15)

Donde:

ΔC_{j-i}: Error en la concentración de la disolución j de la muestra i (mg/L)

ΔC_{M-i}: Error en la concentración de la disolución madre de la muestra i (mg/L)

ΔV_{Mj-i}: Error en el volumen de la disolución madre de la muestra i (mL)

ΔV_{j-i}: Error en el volumen de la disolución j de la muestra i (mL)

Al sustituir en la ecuación (A.15) los valores correspondientes, se obtuvo para la disolución 1 de la muestra 0:

$$\boldsymbol{\Delta C_{1-0} = \frac{4,9672mg}{L} \cong \frac{5mg}{L}}$$

Finalmente, la concentración de la disolución 1 de la muestra 0, será:

$$\boldsymbol{C_{1-0} = (406 \pm 5)mg/L}$$

A.5.4 Determinación de la tensión interfacial promedio, de cada una de las disoluciones evaluadas

Para cada uno de los puntos, se consideraron las 5 mejores lecturas, de tal modo que al emplear la ecuación (A.16) se puede determinar el valor promedio de la tensión interfacial medida.

$$\overline{TI} = \frac{\sum_{i=1}^{n} TI_i}{n}$$

(A.16) (Harvey, 2000)

Donde:

$\overline{TI}$: Tensión interfacial promedio de la disolución (dinas/cm)

n: Número de lecturas (adim)

En esta sección se muestran los cálculos seguidos para el tolueno saturado (disolución a concentración 0, común para todas las curvas elaboradas).

$$\overline{TI} = \frac{(31{,}1175) + (29{,}7799) + (31{,}0805) + (29{,}7974) + (30{,}7237)}{5} = 30{,}4998$$

$$\boldsymbol{\overline{TI} = 30{,}4998\ dinas/cm}$$

En el caso del error asociado a estas mediciones, se aplica la desviación estándar, de acuerdo a la ecuación (A.17).

$$DE_{TI} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (TI_i - \overline{TI})^2}{n-1}}$$

(A.17) (Harvey, 2000)

Donde:

DE_{TI}: Desviación estándar de la tensión interfacial promedio (dinas/cm)

Nuevamente, con las mediciones tomadas en el caso del tolueno saturado, se estimó la desviación estándar correspondiente al punto, empleando la ecuación (A.17).

$$\boldsymbol{DE_{TI} = 0{,}6672\frac{dinas}{cm} \cong 0{,}7\ dinas/cm}$$

Finalmente, la medición de tensión interfacial del punto, queda expresada como:

$$\boldsymbol{\overline{TI} = (30{,}5 \pm 0{,}7) dinas/cm}$$

A.5.5 Determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de las distintas disoluciones de resinas I

En este caso, para determinar la concentración correspondiente al CMC de las distintas muestras, aprovechando la tendencia esperada que sigue la tensión interfacial en función de la concentración, en sustancias con propiedades surfactantes, se planteó la intersección de las dos rectas en que tienden a agruparse los datos, por muestra. En la presente sección, se presenta el detalle de los pasos seguidos para determinar el CMC de la muestra 4.

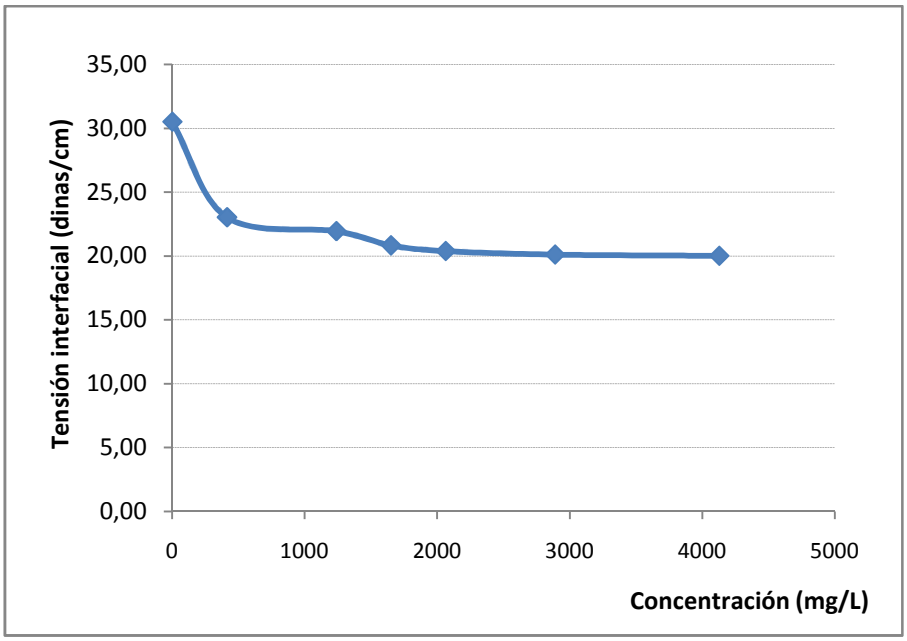


Figura A.1. Variación de la tensión interfacial frente a la concentración para la muestra 4.

A partir de los datos de tensión interfacial de las disoluciones, para cada concentración, mostrados en la figura A.1, se pasa a representar la misma variable, pero en función del logaritmo natural de la concentración (linealizada), forma en la

cual los datos tienden a agruparse en líneas rectas, aportando una mayor exactitud al cálculo realizado con la intersección de éstas, como se presenta en la figura A.2.

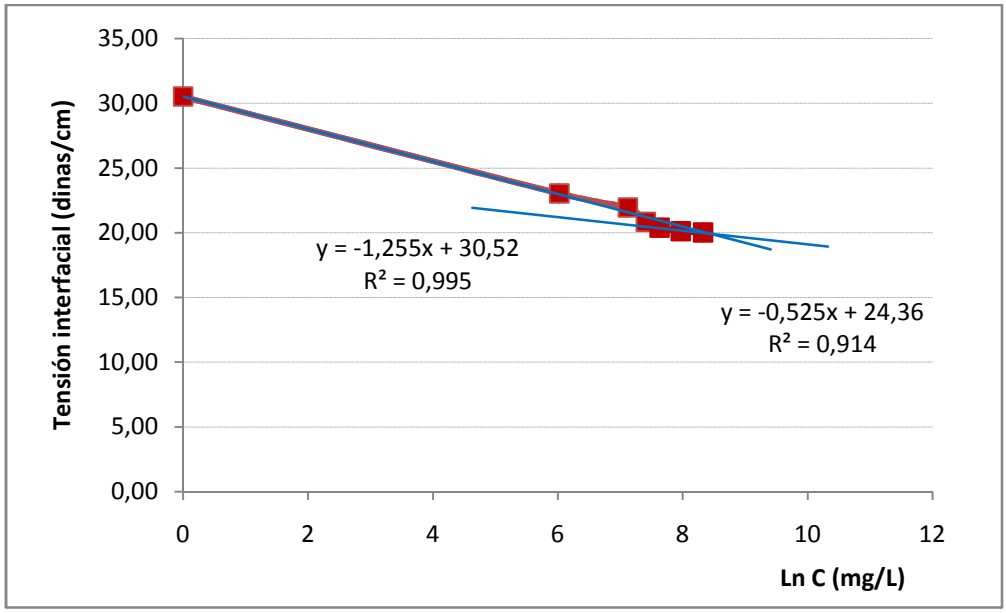


Figura A.2. Variación de la tensión interfacial frente al logaritmo natural de la concentración para la muestra 4.

En la figura A.2, puede establecerse que los datos se agrupan en torno a dos rectas distintas, cuya intersección genera la estimación del CMC. Estas rectas fueron generadas empleando la metodología de mínimos cuadrados, incluyendo el cálculo de R^2, para verificar el ajuste de datos a la recta aproximante. Finalmente, se muestra el resultado de la intersección de rectas realizada.

$$x = 8{,}4384$$

$$x = \ln CMC \;\rightarrow\; CMC = e^{8{,}4384} = 4621\, mg/L$$

$$\boldsymbol{CMC = 4621\, mg/L}$$

Posterior al cálculo del CMC, se estima la tensión interfacial correspondiente, empleando cualquiera de las rectas usadas anteriormente.

$$\boldsymbol{TI = 19,9299\ dinas/cm}$$

El procedimiento anterior se siguió de forma análoga para todas las muestras de resinas I caracterizadas bajo este método.

A.6 Evaluación de la capacidad dispersante de las resinas obtenidas

A.6.1 Determinación de la concentración de resinas I en los tubos de dispersión

En esta etapa, se prepararon disoluciones de las distintas muestras de resinas I, en gasoil, a una concentración de 10 g/L, a partir de las cuales se realizó la adición en cada tubo de dispersión, según la dosis indicada según la metodología experimental.

Inicialmente se muestra el cálculo de la concentración de la disolución de resinas I, en el caso de la muestra 0, usando la ecuación (A.12).

$$C_0 = \frac{(0{,}1002g) \cdot (10^6)}{10mL} = 10020mg/L$$

Su error se obtuvo a través de derivadas parciales, resultando en:

$$\Delta C_0 = 40{,}04\frac{mg}{L} \cong\ 40mg/L$$

$$\boldsymbol{C_0 = (10020 \pm 40)\ mg/L}$$

Una vez calculada la concentración experimental de cada disolución de resinas a adicionar en los tubos de dispersión, de acuerdo a la dosis correspondiente, se determina la masa de resinas I presente en el sistema de cada tubo.

$$m - res0_{100\mu L} = (10020 mg/L)(100 \cdot 10^{-6} L) = 1{,}002\, mg$$

Como en casos anteriores, su error se determina usando derivadas parciales.

$$\Delta m - res0_{100\mu L} = 0{,}006\, mg/L \ \cong 0{,}01\, mg$$

$$\boldsymbol{m - res0_{100\mu L} = (1{,}00 \pm 0{,}01)\, mg}$$

Para la dosis de 100µL de resinas, el volumen total del sistema está representado por:

$$Vtubo = (10mL)_{n-heptano} + (100\mu L)_{C-T} + (100\mu L)_{res-0}$$

$$Vtubo = 10{,}2\, mL$$

Finalmente, la concentración de resinas I correspondiente al tubo de dispersión, con adición de 100µL de disolución de muestra 0, resulta en:

$$Cres_{0-100\mu L} = \frac{1{,}002mg}{10{,}2mL} * (1000mL/L) = 98\, mg/L$$

En el caso del error correspondiente, de acuerdo al cálculo de derivadas parciales, se obtiene:

$$\Delta Cres_{0-100\mu L} = 1{,}17\, mg/L \ \cong 1\, mg/L$$

$$\boldsymbol{Cres_{0-100\mu L} = (98 \pm 1)\, mg/L}$$

El ciclo de cálculos detallado anteriormente, se repitió para cada dosis de disolución de resinas I, en las 7 muestras ensayadas con el método de dispersión.

A.6.2 Cálculo del porcentaje de precipitación de asfaltenos en los tubos de dispersión

En este caso, la lectura en las medidas experimentales es en términos de volumen de precipitado asfalténico en el tubo de dispersión de cada sistema; la conversión a porcentaje de precipitados se logra mediante la ecuación (A.18).

$$P_i = \frac{P_A}{V_{sist}} * 100$$

(A.18)

Donde:

P_i: Porcentaje de precipitado asfalténico en el sistema (%)

P_A: Volumen de precipitado asfalténico observado (mL)

V_{sist}: Volumen del sistema (mL)

En esta sección se muestra la secuencia de cálculo seguida para determinar el porcentaje de precipitado asfalténico en el caso del crudo Furrial sin inhibir, sustituyendo en la ecuación (A.18).

$$P_{Furrial\ s/r} = \frac{0{,}9mL}{10mL} * 100 = 9\%$$

$$P_{Furrial\ s/r} = 9\%$$

Para la determinación del error de este resultado, se emplearon las derivadas parciales en la ecuación (A.18), resultando:

$$\Delta P_{Furrial\ s/r} = 0{,}518\% \cong 0{,}5\%$$

Finalmente, el porcentaje de precipitado asfalténico en el crudo Furrial sin inhibir corresponde a:

$$\boldsymbol{P_{Furrial\ s/r}} = (\mathbf{9,0 \pm 0,5})\%$$

A.6.3 Cálculo del porcentaje de dispersión de los asfaltenos

El porcentaje de dispersión de asfaltenos se obtuvo al plantear diferencia porcentual entre la cantidad de precipitado asfalténico generado en el sistema sin inhibir con resinas I, con respecto al sistema inhibido con las muestras, a distintas dosis. La ecuación (A.19) presenta esta relación.

$$\%disp = \left(\frac{p_{s/r} - p_i}{p_{s/r}}\right) * 100$$

(A.19)

Donde:

$\%disp$: Porcentaje de dispersión de asfaltenos alcanzado con la dosis i de disolución de resinas I (adim)

$mp_{s/r}$: Porcentaje de precipitado asfalténico en el sistema sin inhibir (blanco) (%)

mp_i: Porcentaje de precipitado asfalténico en el sistema inhibido con la dosis i de disolución de resinas I (%)

En la presente sección se muestra el cálculo seguido para determinar el porcentaje de dispersión obtenido con la dosis de 100 µL de disolución de muestra 0, sobre el sistema del crudo Furrial.

$$\%disp = \left(\frac{9{,}0 - 2{,}0}{9{,}0}\right) * 100 = 77{,}78\%$$

$$\%disp = 77{,}78\%$$

Nuevamente, el error que corresponde a la variable, se determina por medio de las derivadas parciales en la ecuación (A.19), obteniendo:

$$\Delta\%disp = 0{,}068 \cong 0{,}01\%$$

$$\%\boldsymbol{disp} = (\mathbf{77,78 \pm 0,01})\%$$

Este procedimiento de cálculo se repitió con todos los crudos ensayados, con cada una de las muestras de resinas evaluadas como posibles inhibidores, tal como se muestra en las Tablas 4.12 a la 4.14.

A.6.4 Masa de asfaltenos requerida para preparar una disolución de 3000 mg/L

Para este cálculo se emplea la ecuación (A.20), siendo el volumen de disolución 10 mL.

$$m_{asf} = \frac{C_{disol-T} \cdot V_{disol}}{10^6}$$

(A.20) (Harvey, 2000)

Donde:

m_{asf}: Masa de asfaltenos a pesar (g)

C_{asf-T}: Concentración teórica de la disolución de asfaltenos en tolueno (mg/L)

V_{disol}: Volumen de la disolución (mL)

Con la información requerida y la ecuación (A.20), se obtiene la masa de asfaltenos para preparar la disolución por pesada. Este fue el procedimiento seguido en todos los casos, empleando los asfaltenos del crudo Musipán, que fueron los ensayados en esta investigación.

$$m_{asf} = \frac{(3000mg/L) \cdot (10mL)}{10^6} = 0{,}03g$$

$$\boldsymbol{m_{asf} = 0,03g}$$

A.6.5 Concentración experimental de asfaltenos en el ensayo de Oliensis

Para la concentración experimental de asfaltenos, se emplea la ecuación (A.21), con los datos de la disolución preparada.

$$C_{asf} = \frac{m_{asf}}{V_{disol}} * 10^6$$

(A.21) (Harvey, 2000)

Donde:

C_{asf}: Concentración experimental de asfaltenos (mg/L)

Con la ecuación (A.21) y los datos correspondientes a la evaluación de la muestra 2 en el sistema, se tiene:

$$C_{asf} = \frac{(0{,}0315g)}{(10mL)} * 10^6 = 3150mg/L$$

El error correspondiente por derivadas parciales en la ecuación (A.21), es entonces:

$$\Delta C_{asf} = 16{,}3\ mg/L\ \cong 20\ mg/L$$

$$\boldsymbol{C_{asf} = (3150 \pm 20)\ mg/L}$$

A.6.7 Cálculo del porcentaje (%v) de heptol en el punto de floculación de asfaltenos

La ecuación (A.22) permite determinar el porcentaje en volumen de heptol, en el punto final (experimental) de la titulación planteada en el ensayo de Oliensis.

$$\%heptol = \left(\frac{V_{floc}}{V_{floc} + V_{asf}}\right) * 100$$

(A.22)

Donde:

$\%heptol$: Porcentaje de heptol en el punto de floculación de asfaltenos (%)

V_{floc}: Volumen de floculante (n-parafina) requerido en el punto final de la titulación (mL)

V_{asf}: Volumen de la alícuota de disolución de asfaltenos en tolueno (mL)

Con los datos correspondientes al método de Oliensis, evaluando los asfaltenos sin inhibidores, se tiene:

$$\%heptol = \left(\frac{1{,}5mL}{1{,}5mL + 2mL}\right) * 100 = 42{,}86\%$$

El error correspondiente a esta variable, se calcula usando derivadas parciales sobre la ecuación (A.22), obteniendo como resultado:

$$\Delta\%heptol = 0{,}334 \cong 0{,}3\%$$

Finalmente, la medida corresponde a:

$$\%\boldsymbol{heptol} = (\mathbf{42,9 \pm 0,3})\%$$

APÉNDICE B
DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS

En esta sección se muestran los difractogramas de los catalizadores sintetizados para el HT, junto con el difractograma de referencia, empleado para verificar la presencia del compuesto Ni_2B.

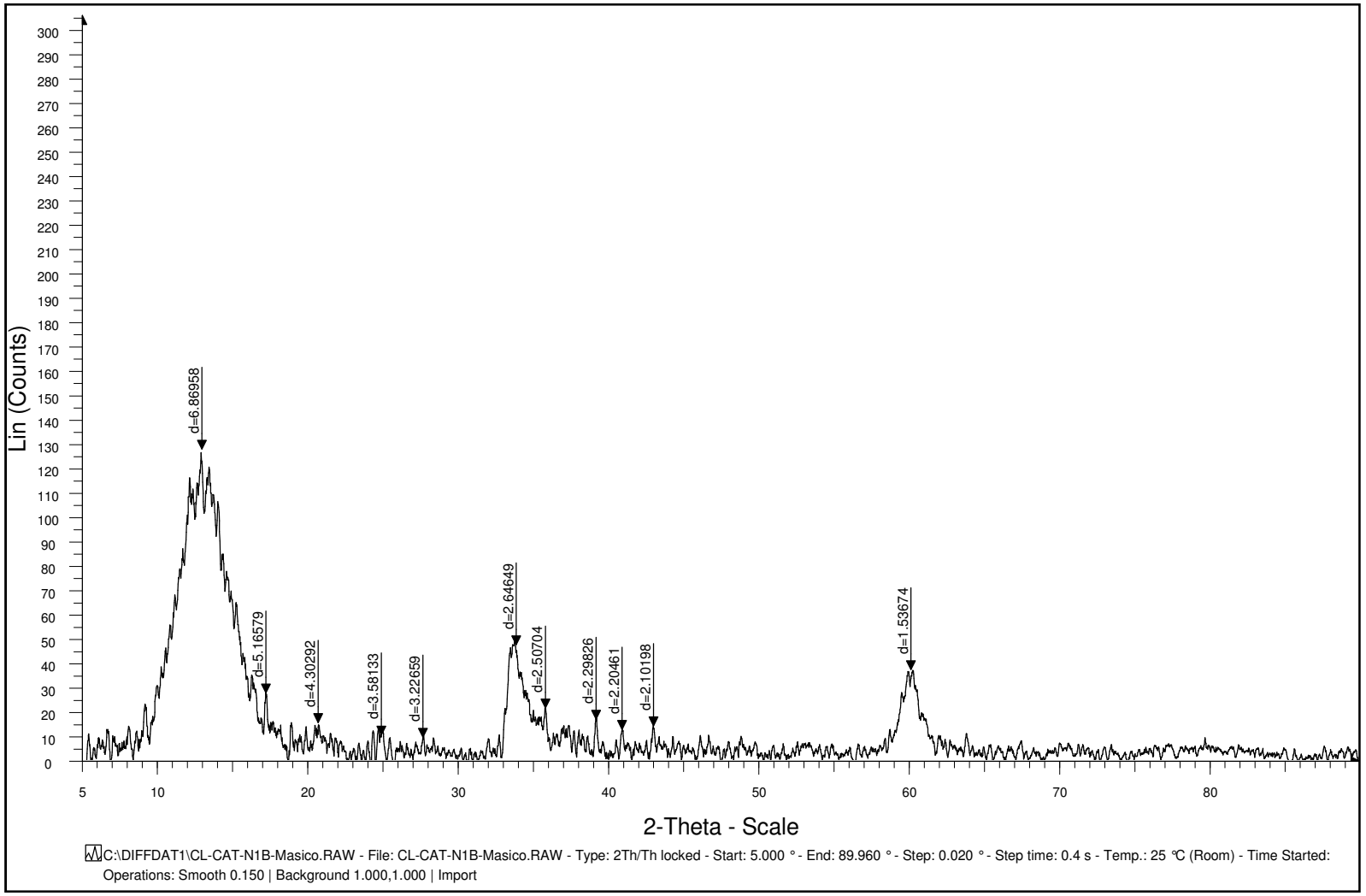


Figura B.1. Difractograma de rayos X del catalizador másico de Ni_2B.

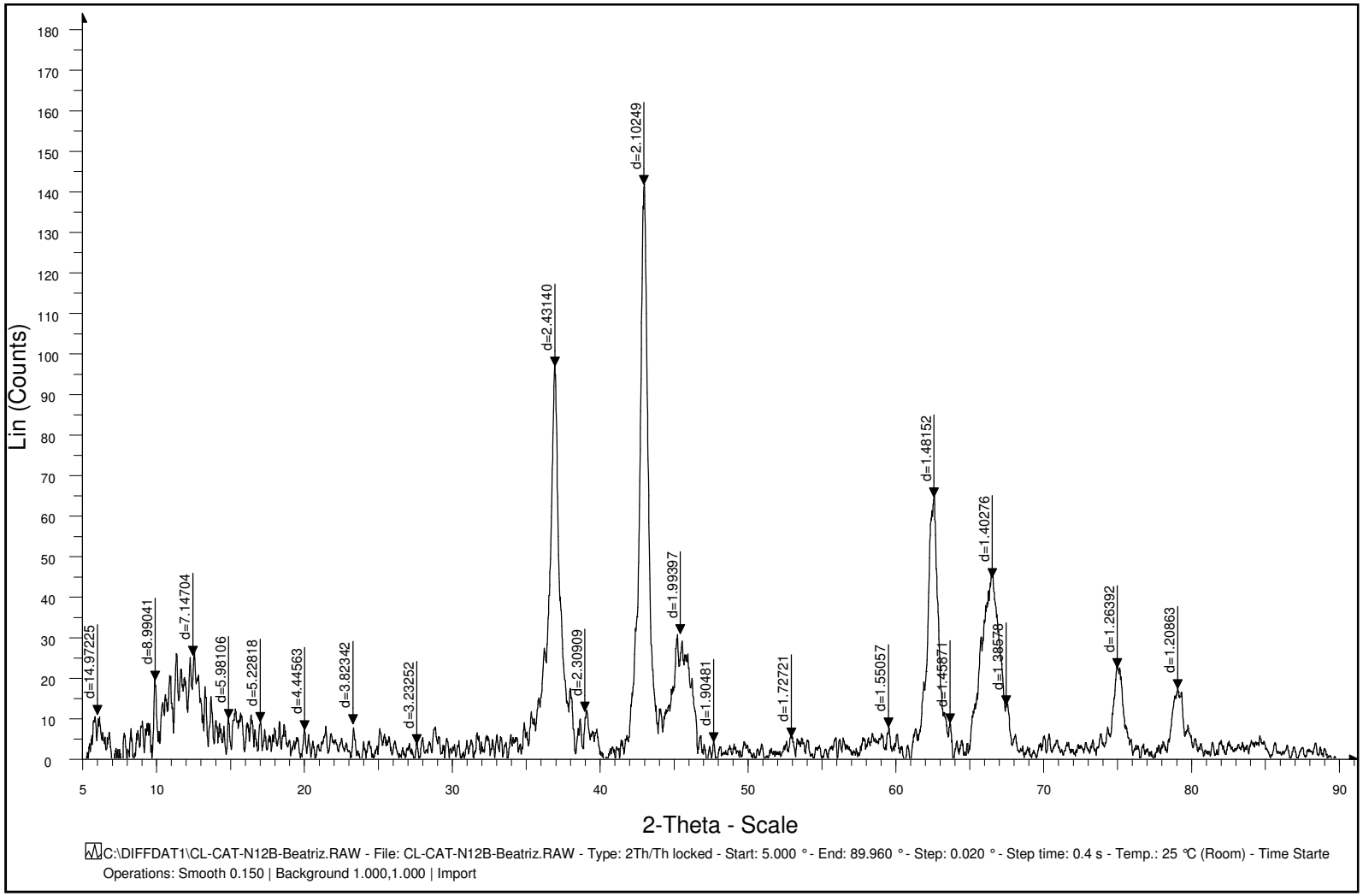


Figura B.2. Difractograma de rayos X del catalizador de $Ni_2B/\gamma Al_2O_3$ (soportado).

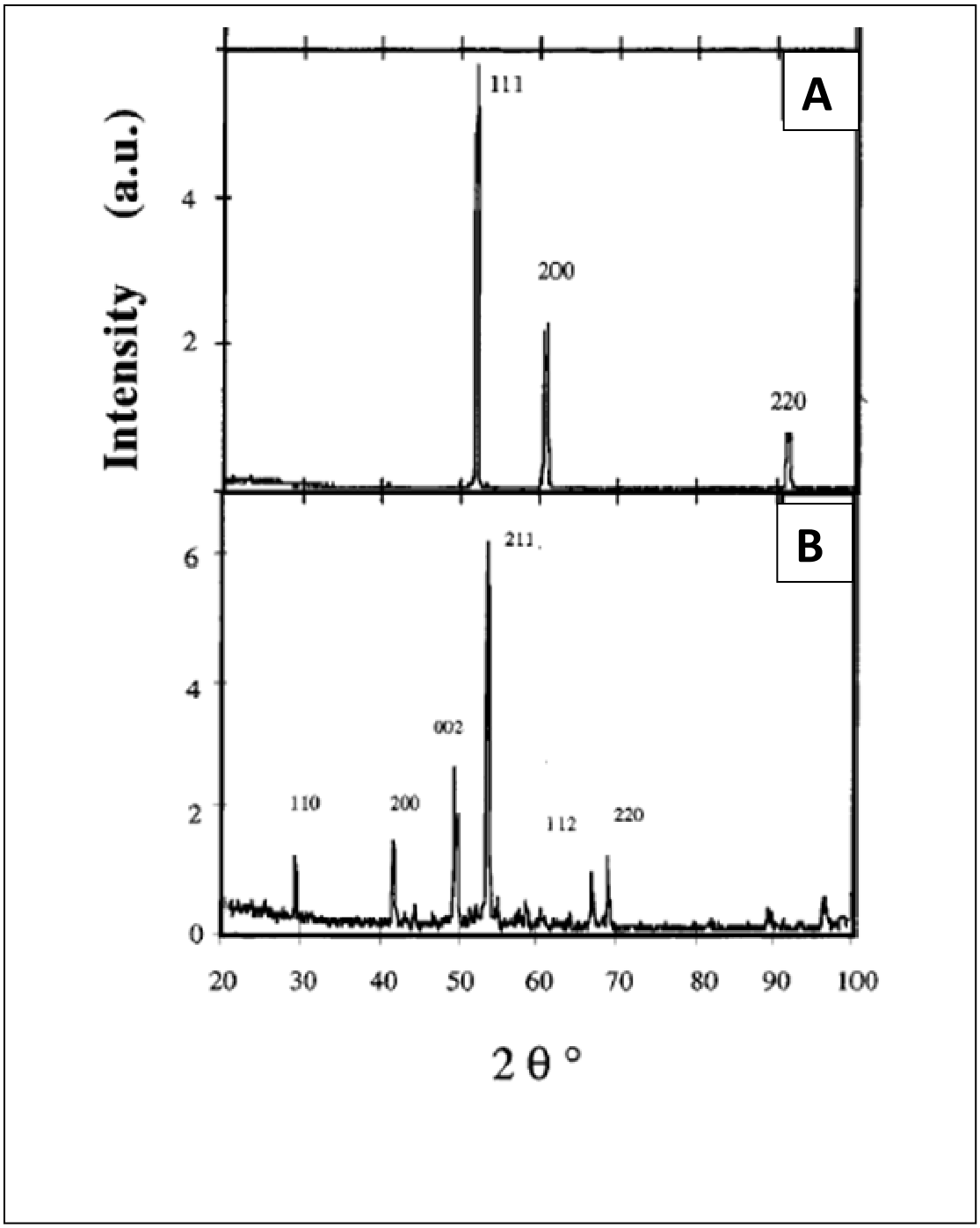


Figura B.3. Difractogramas de rayos X usados como patrón de comparación. A: níquel (Ni); B: boruro de níquel (Ni_2B).
Fuente: Legrand *et al.* (2002)

APÉNDICE C
ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE RESINAS I

En esta sección se muestran los espectros de FT-IR obtenidos de las distintas muestras de resinas I, durante la caracterización de las mismas.

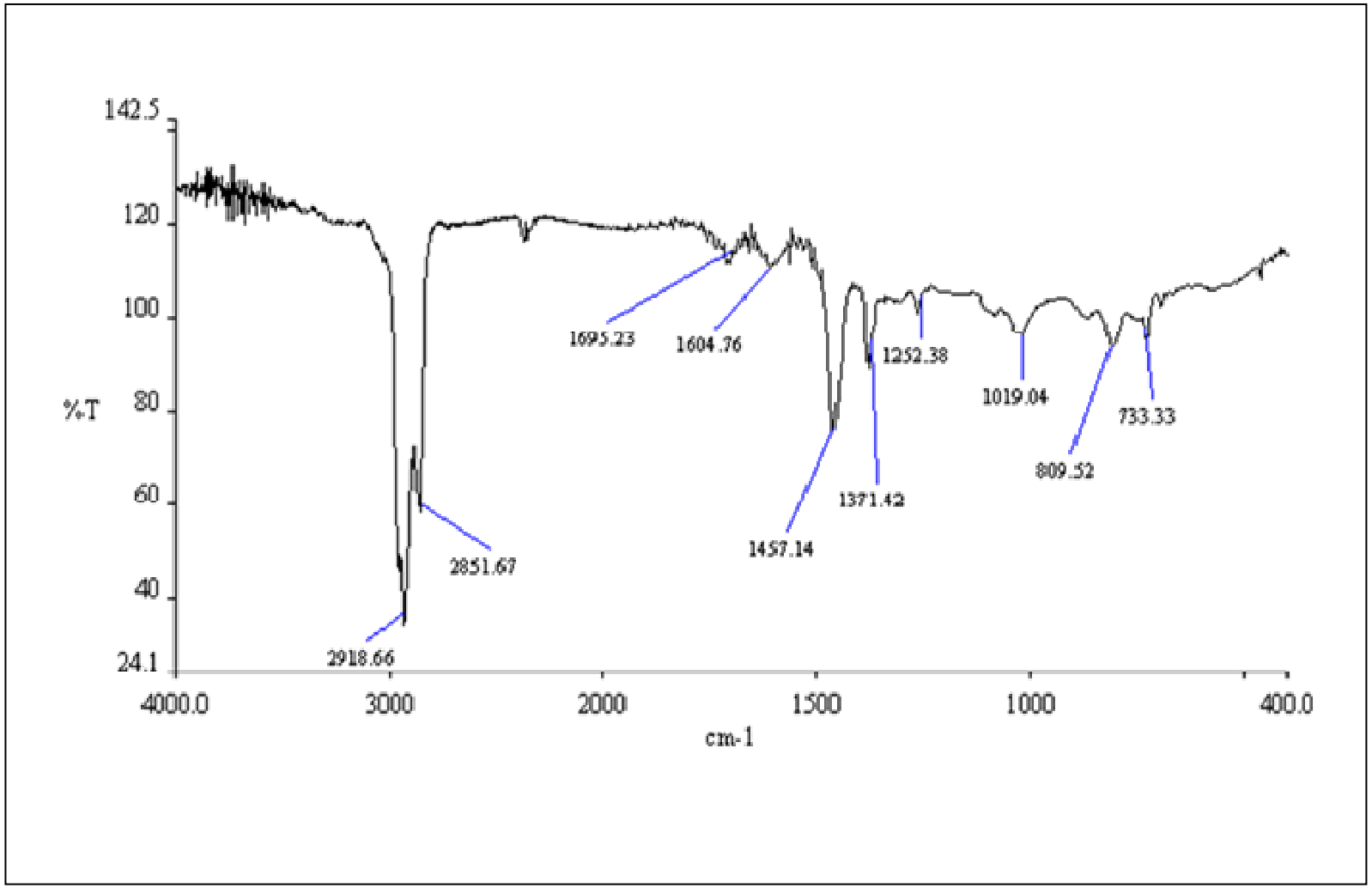


Figura C.1. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 0.

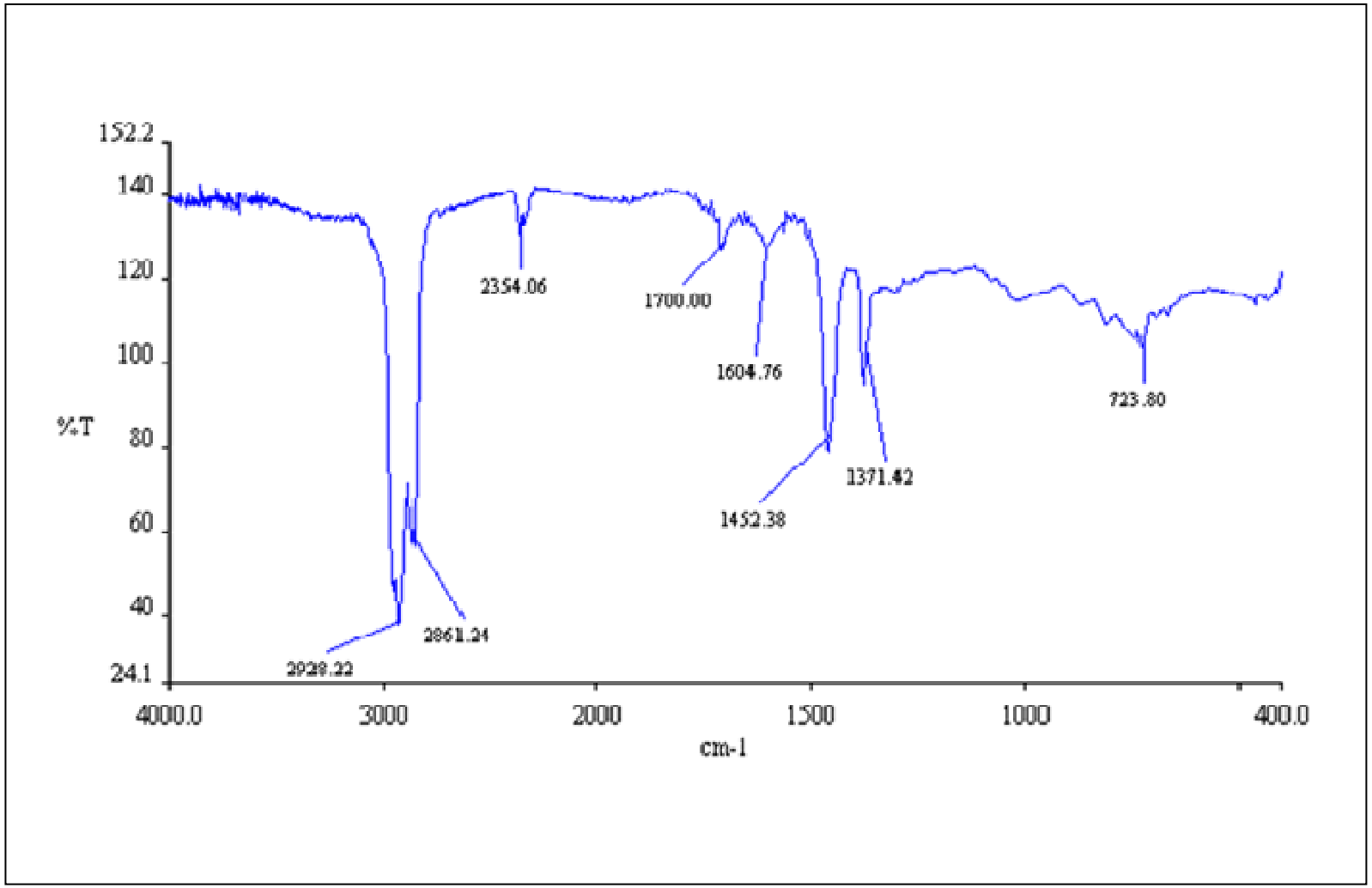


Figura C.2. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 2.

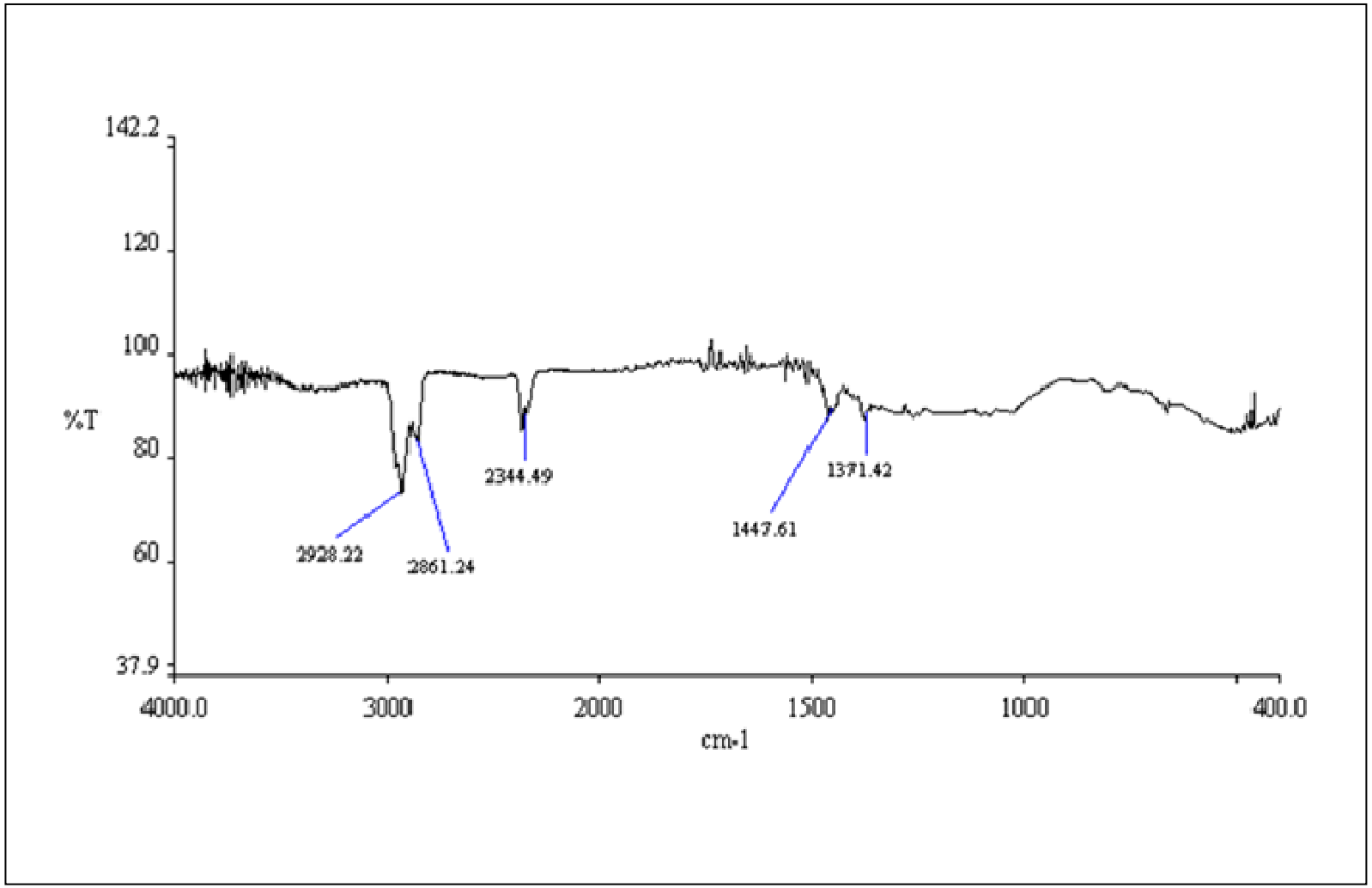


Figura C.3. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 4.

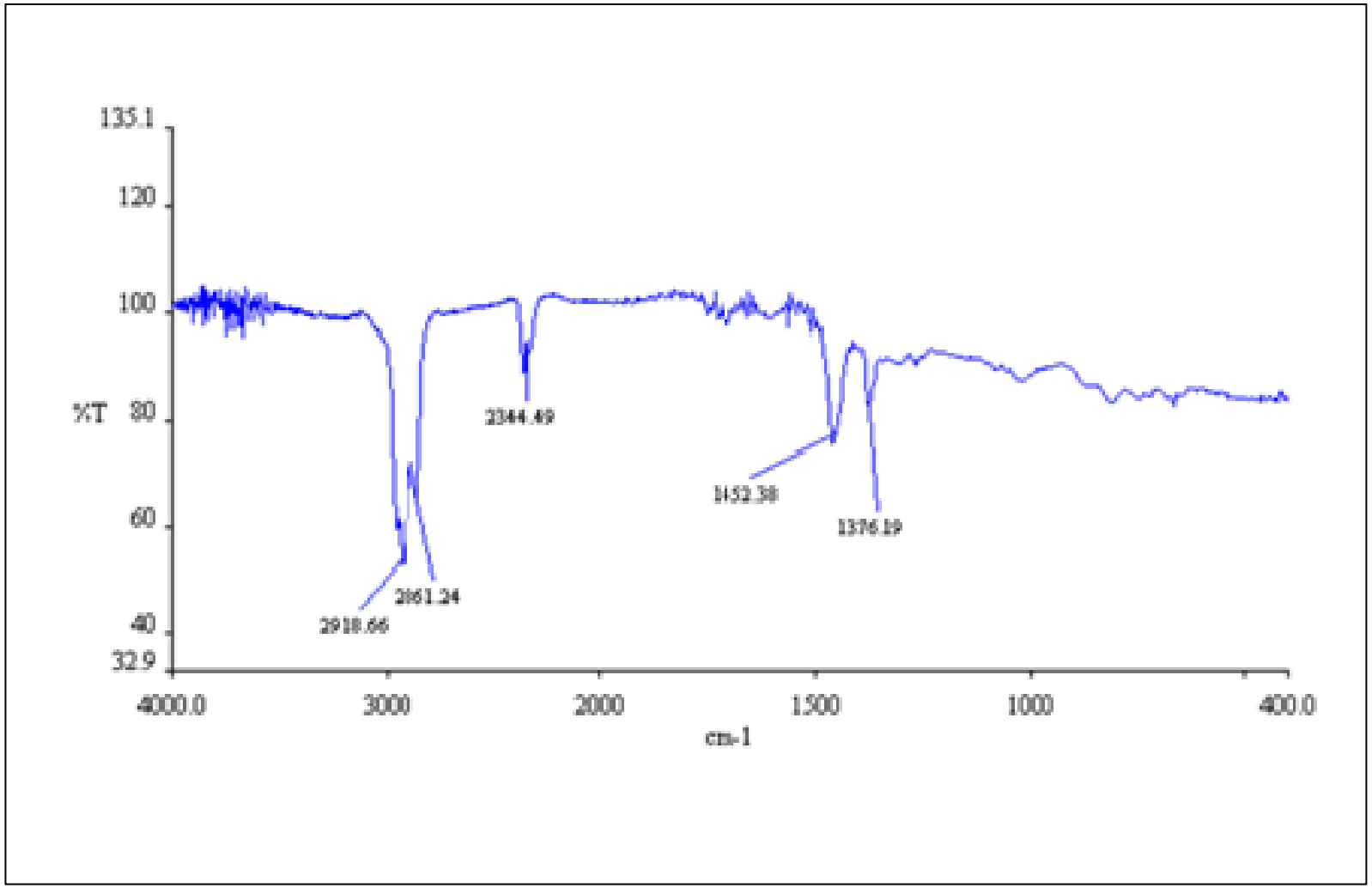


Figura C.4. Espectros FT-IR de las resinas I en la muestra 5.

APÉNDICE D
ESPECTROS RMN^{1}H Y RMN^{13}C DE LAS MUESTRAS DE RESINAS I

En esta sección se muestran los espectros RMN^{1}H y RMN^{13}C, obtenidos de las distintas muestras de resinas I, durante la caracterización de las mismas.

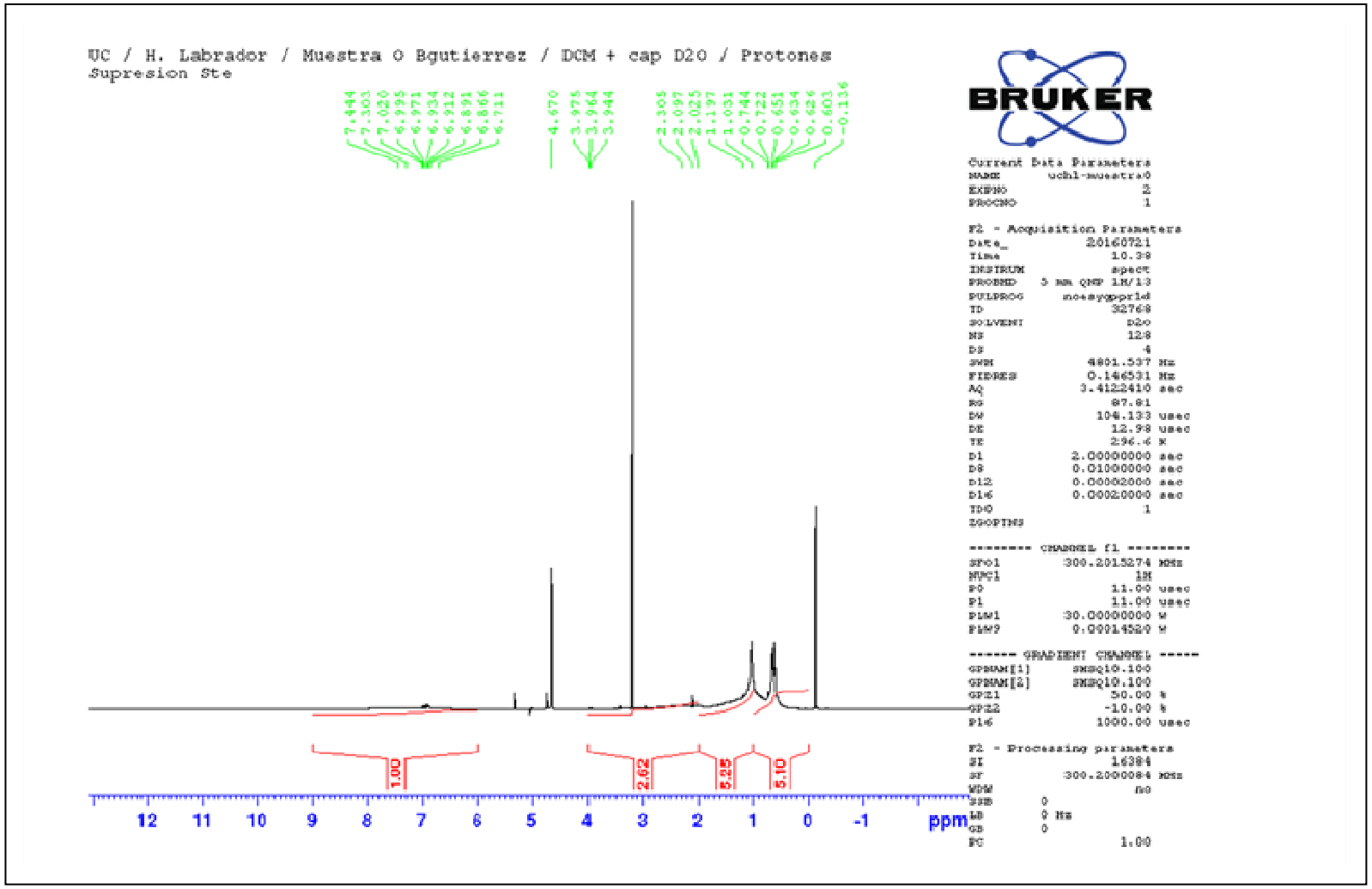


Figura D.1. Espectro RMN^{1}H de la muestra 0.

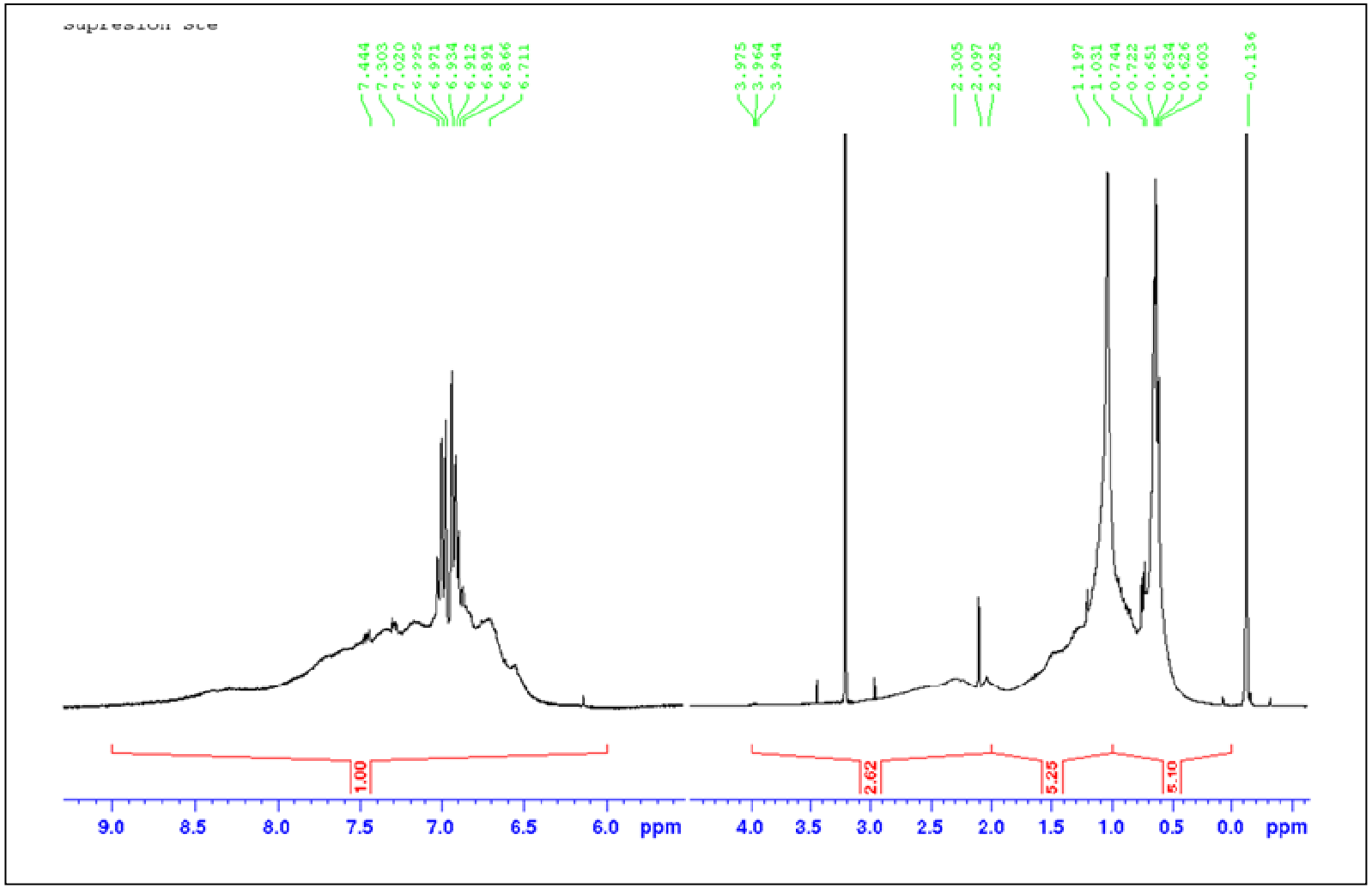


Figura D.2. Espectro RMN^{1}H de la muestra 0: ampliación de 0 a 9 ppm.

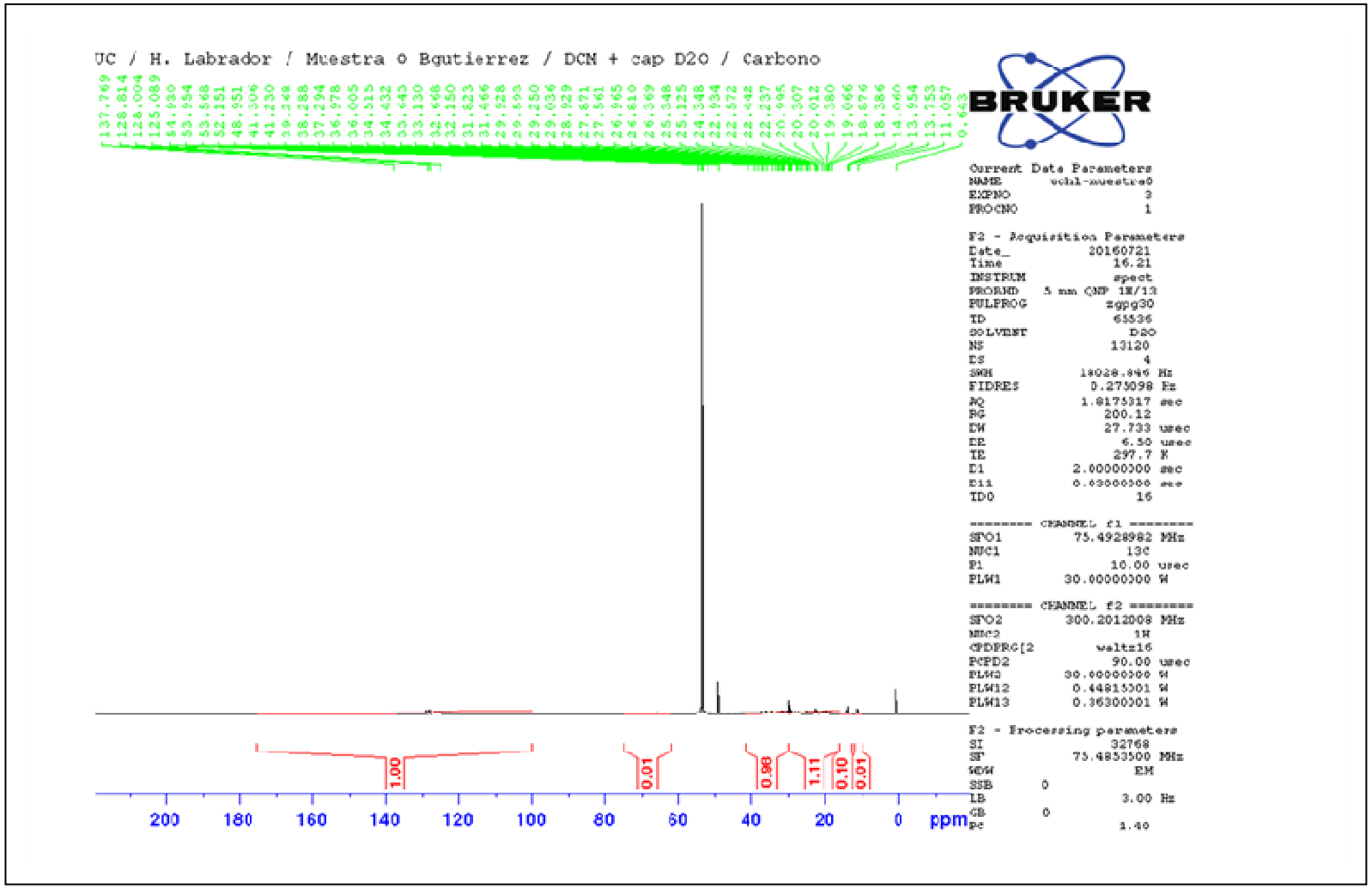


Figura D.3. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0.

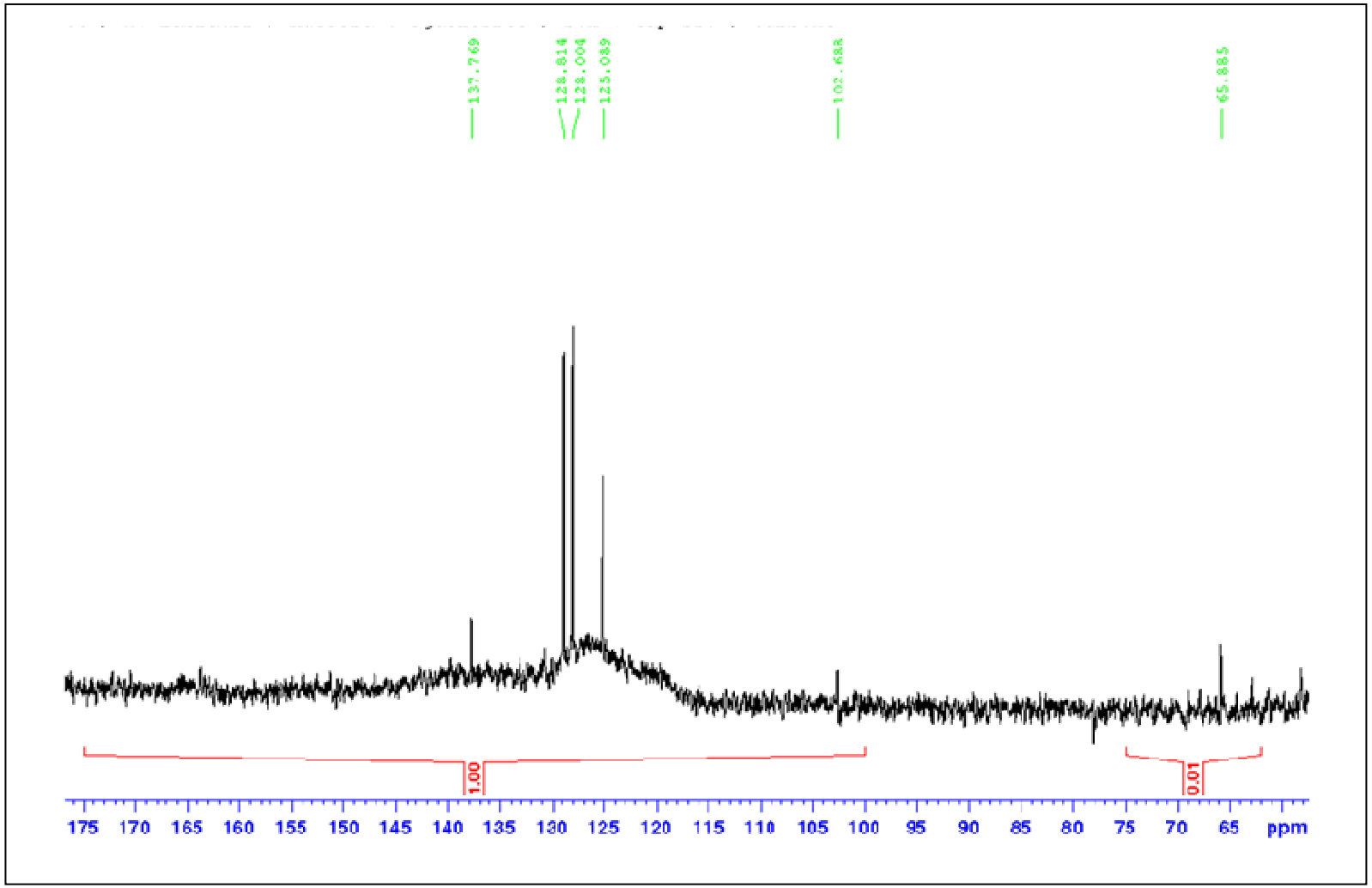


Figura D.4. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 65 a 180ppm.

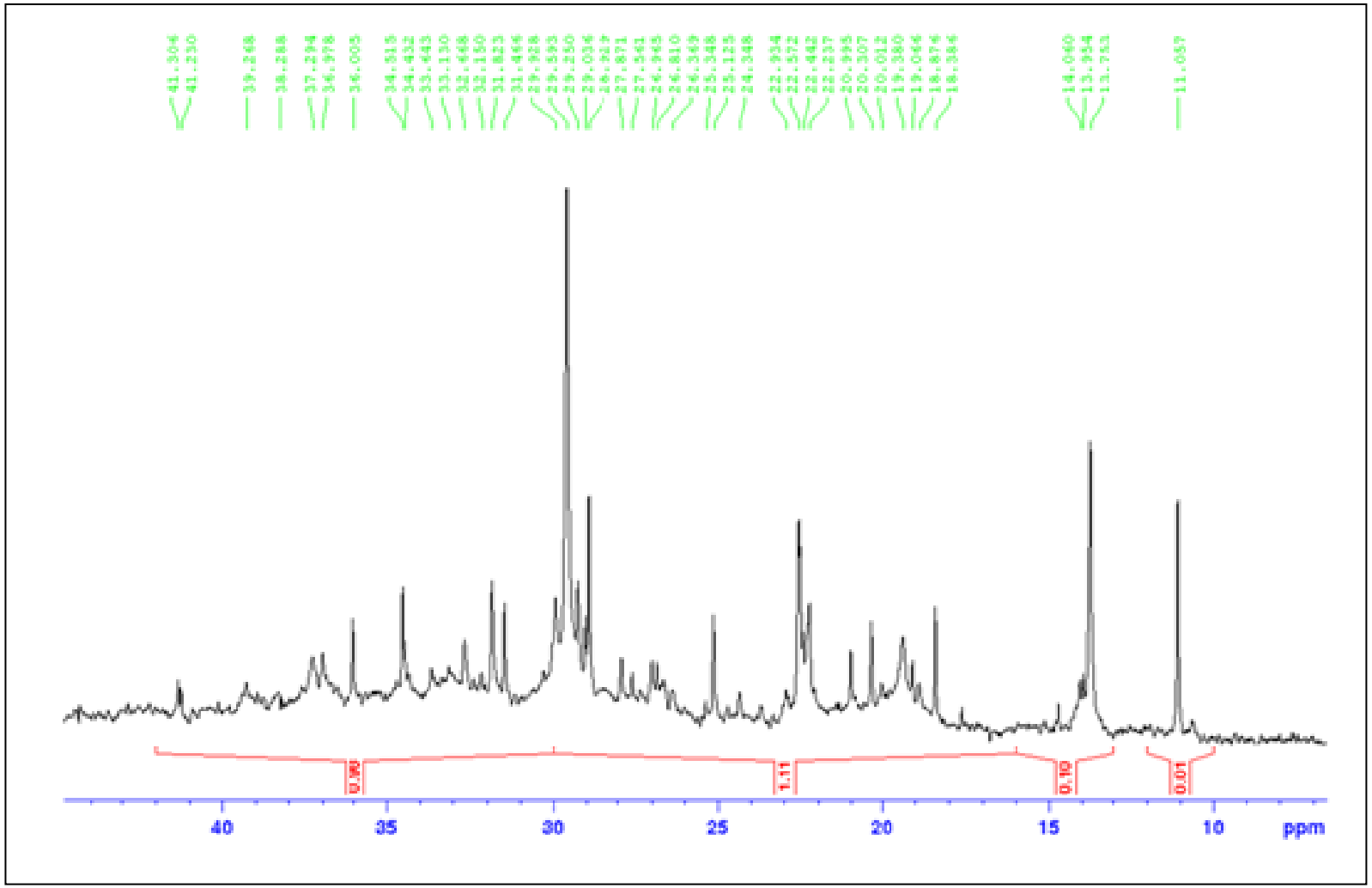


Figura D.5. Espectro RMN^{13}C de la muestra 0: ampliación de 0 a 50ppm.

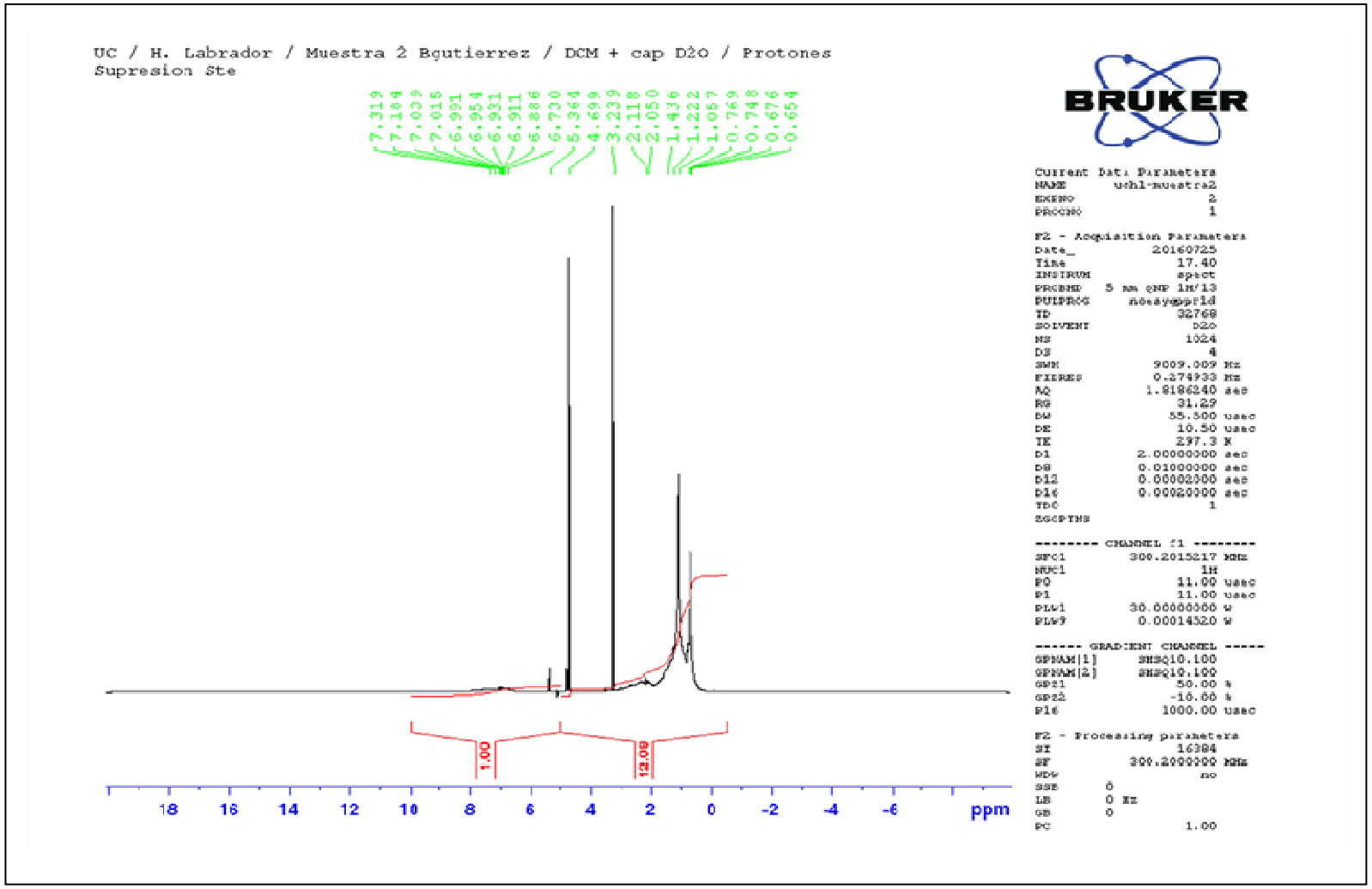


Figura D.6. Espectro RMN^{1}H de la muestra 2.

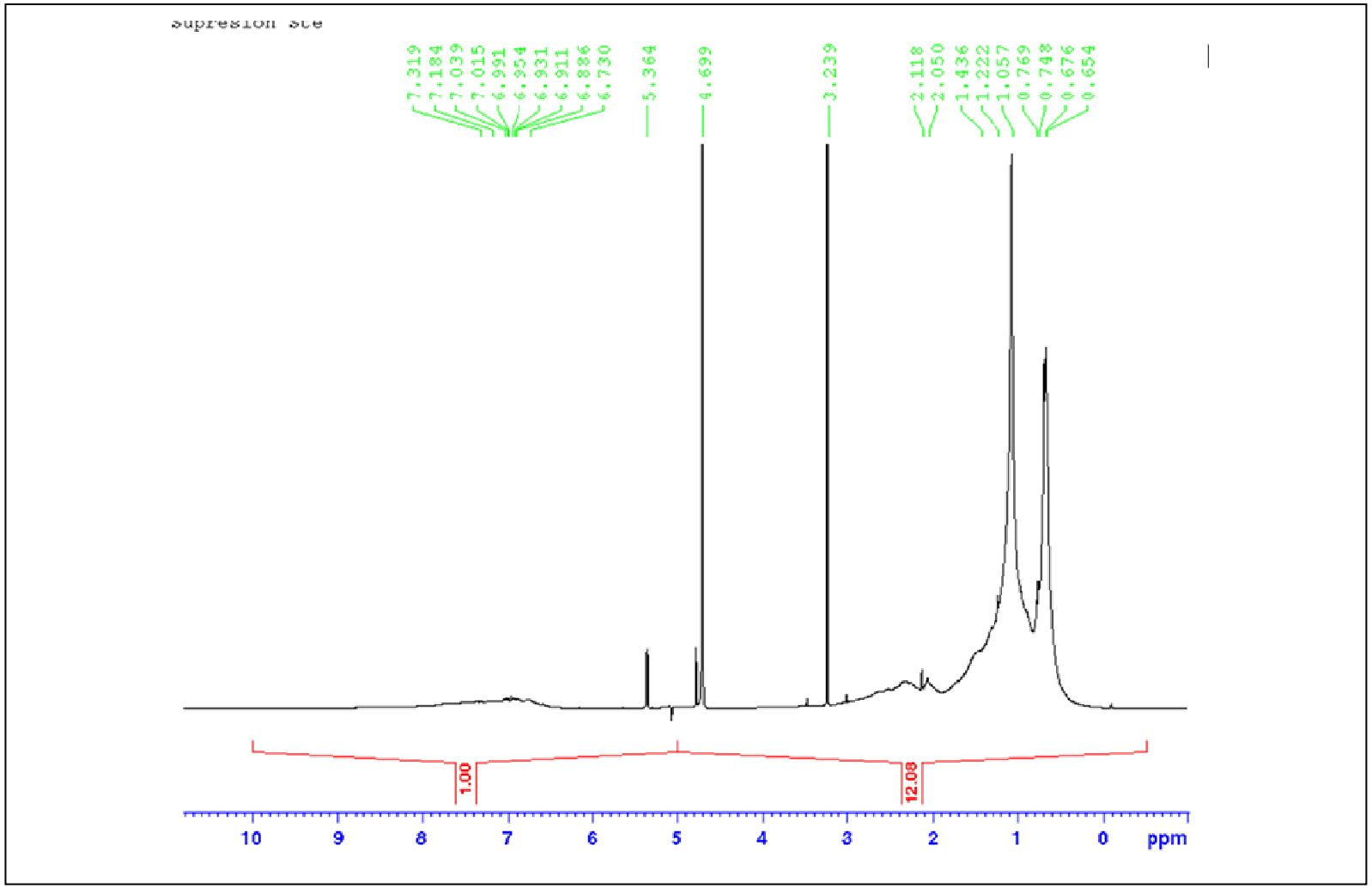


Figura D.7. Espectro RMN^{1}H de la muestra 2: ampliación de 0 a 10 ppm.

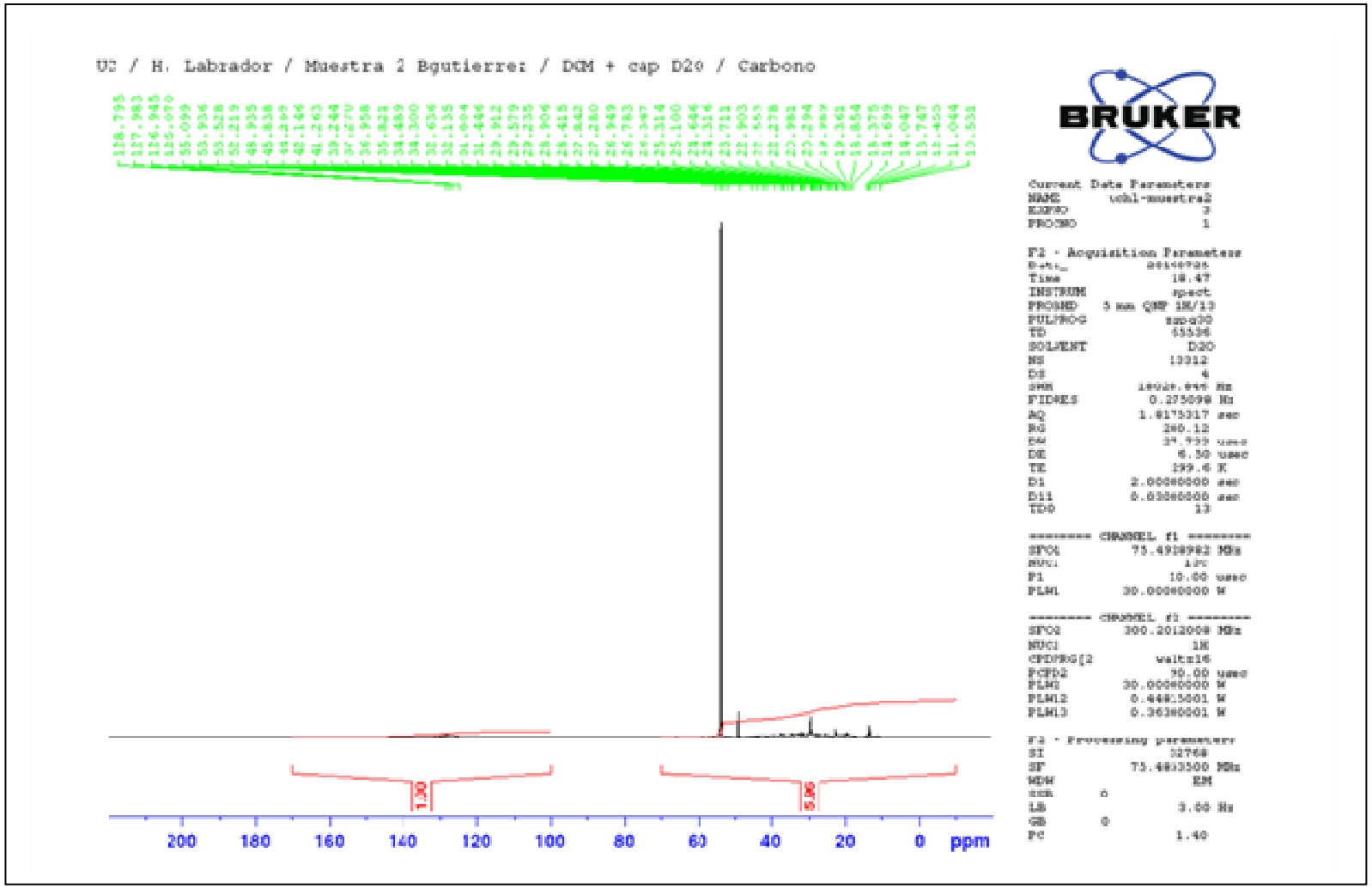


Figura D.8. Espectro RMN^{13}C de la muestra 2.

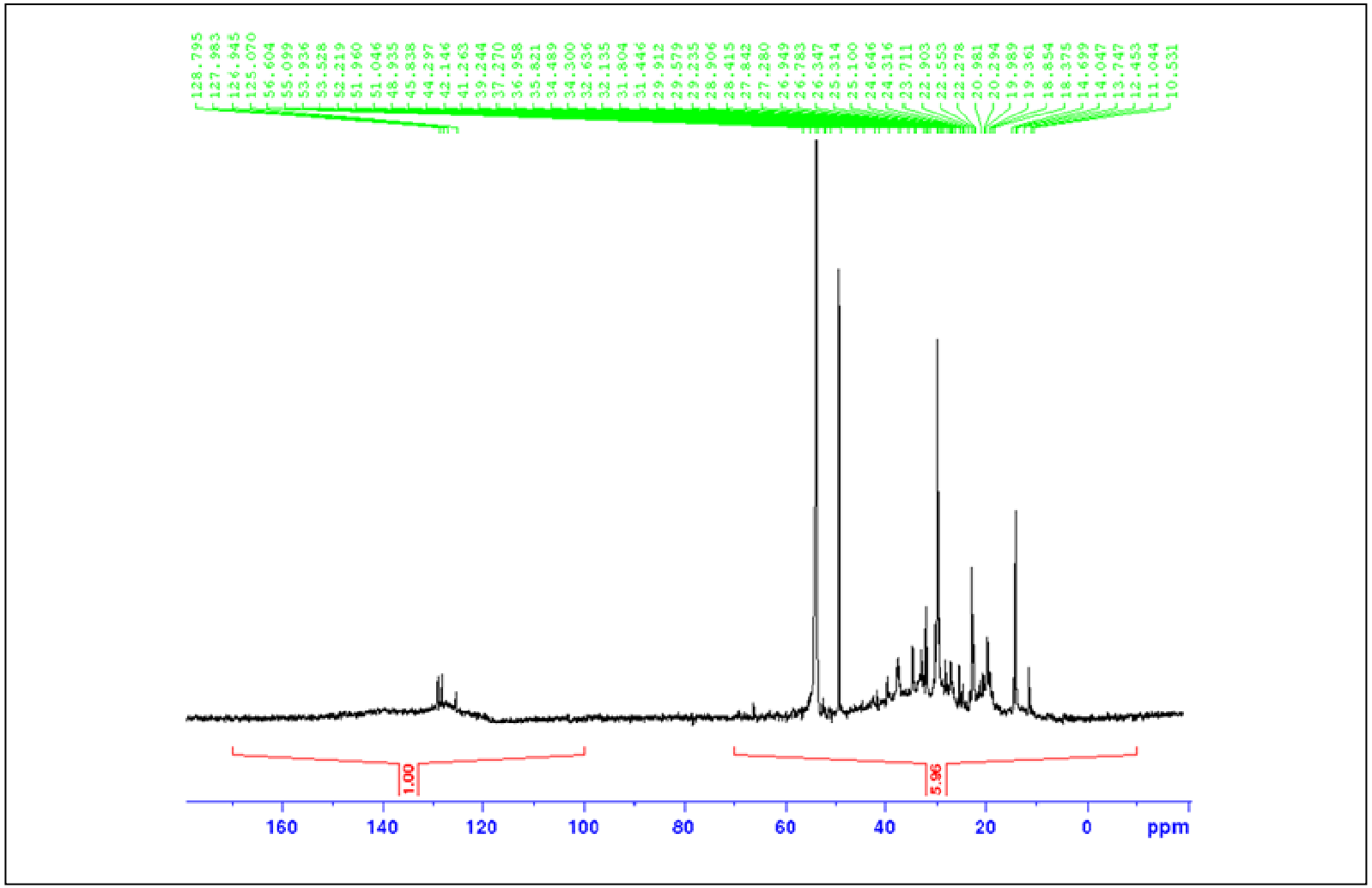


Figura D.9. Espectro RMN^{13}C de la muestra 2: ampliación de 0 a 160 ppm.

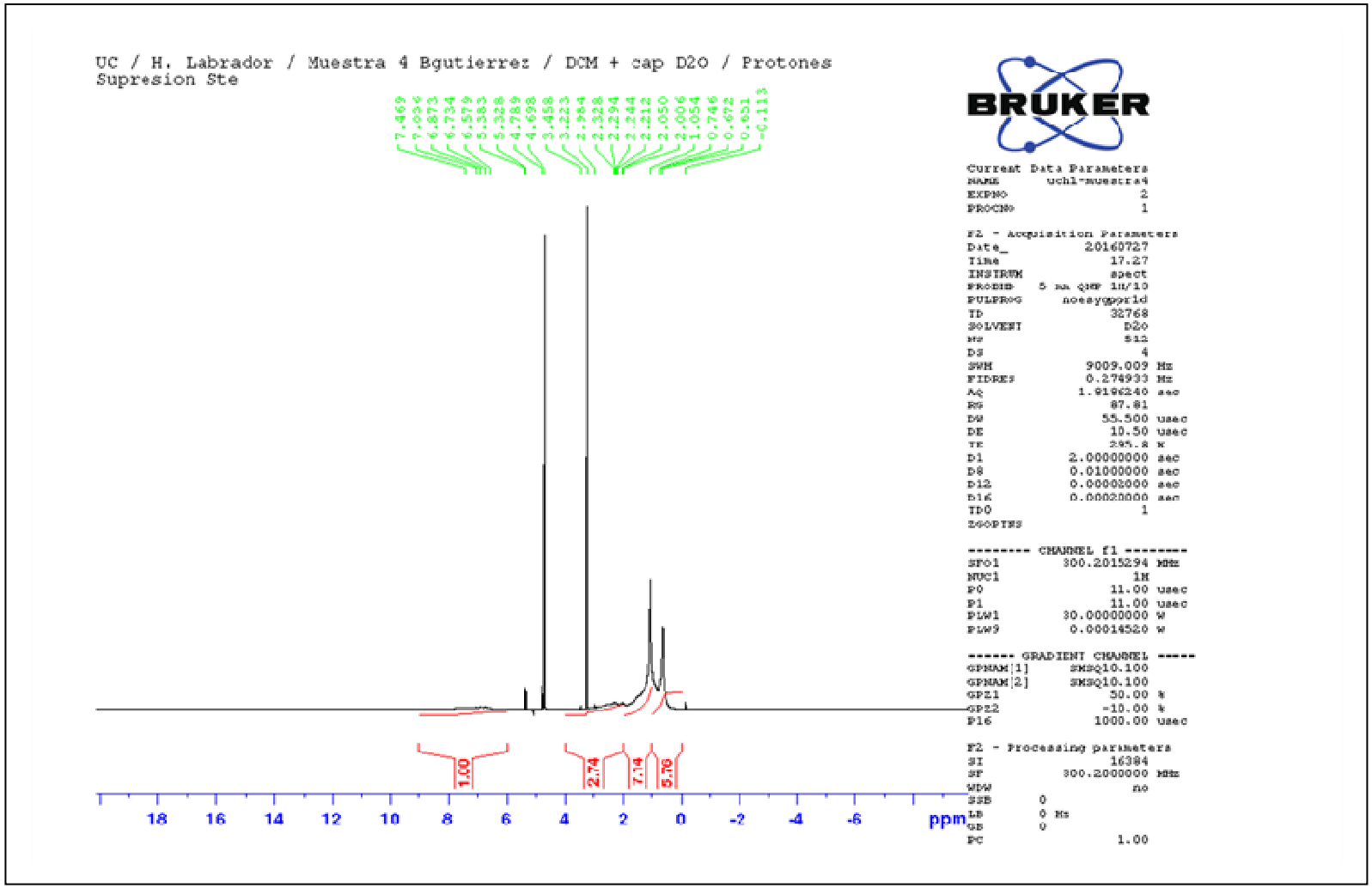


Figura D.10. Espectro RMN^{1}H de la muestra 4.

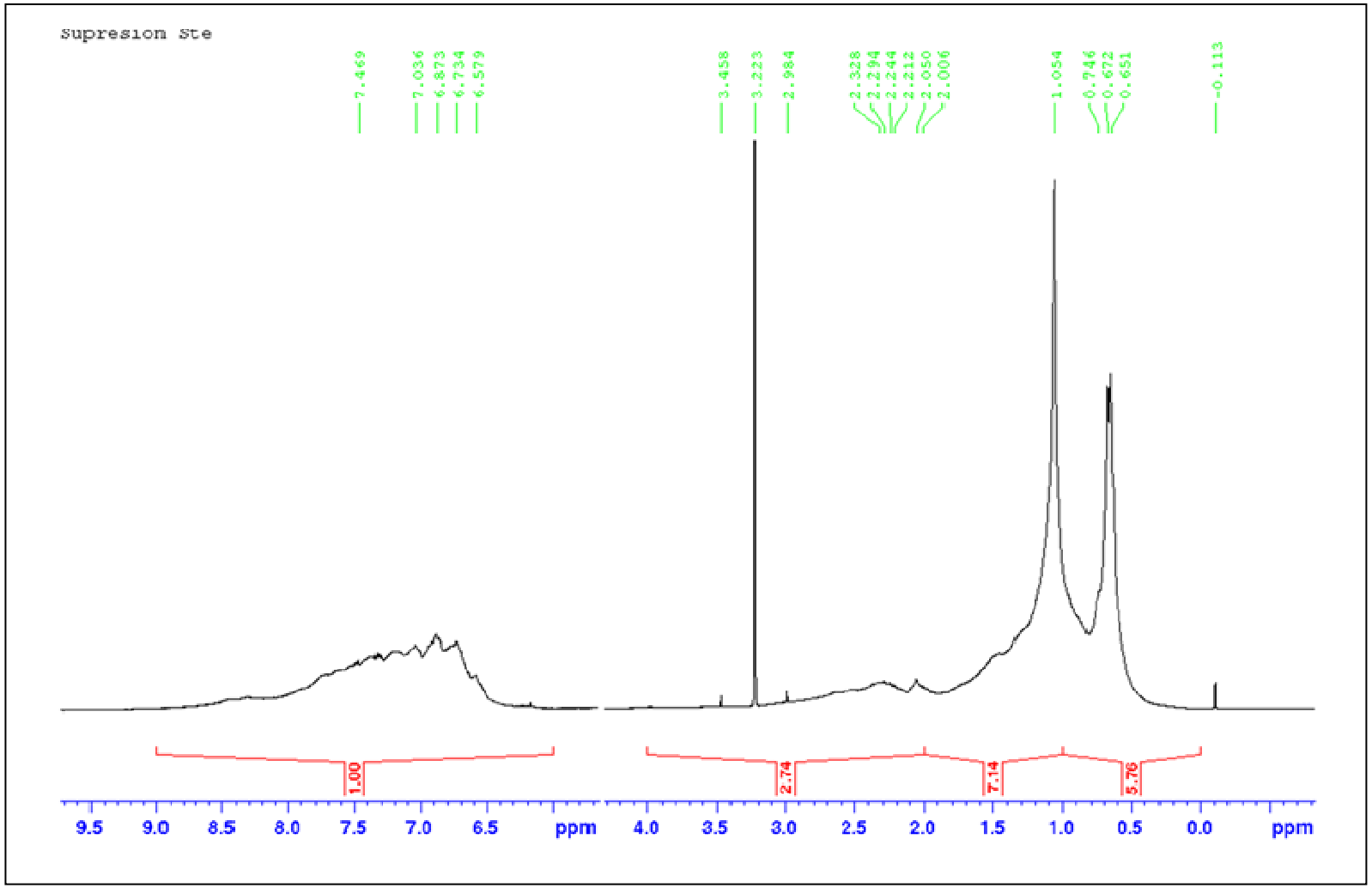


Figura D.11. Espectro RMN^{1}H de la muestra 4: ampliación de 0 a 9 ppm.

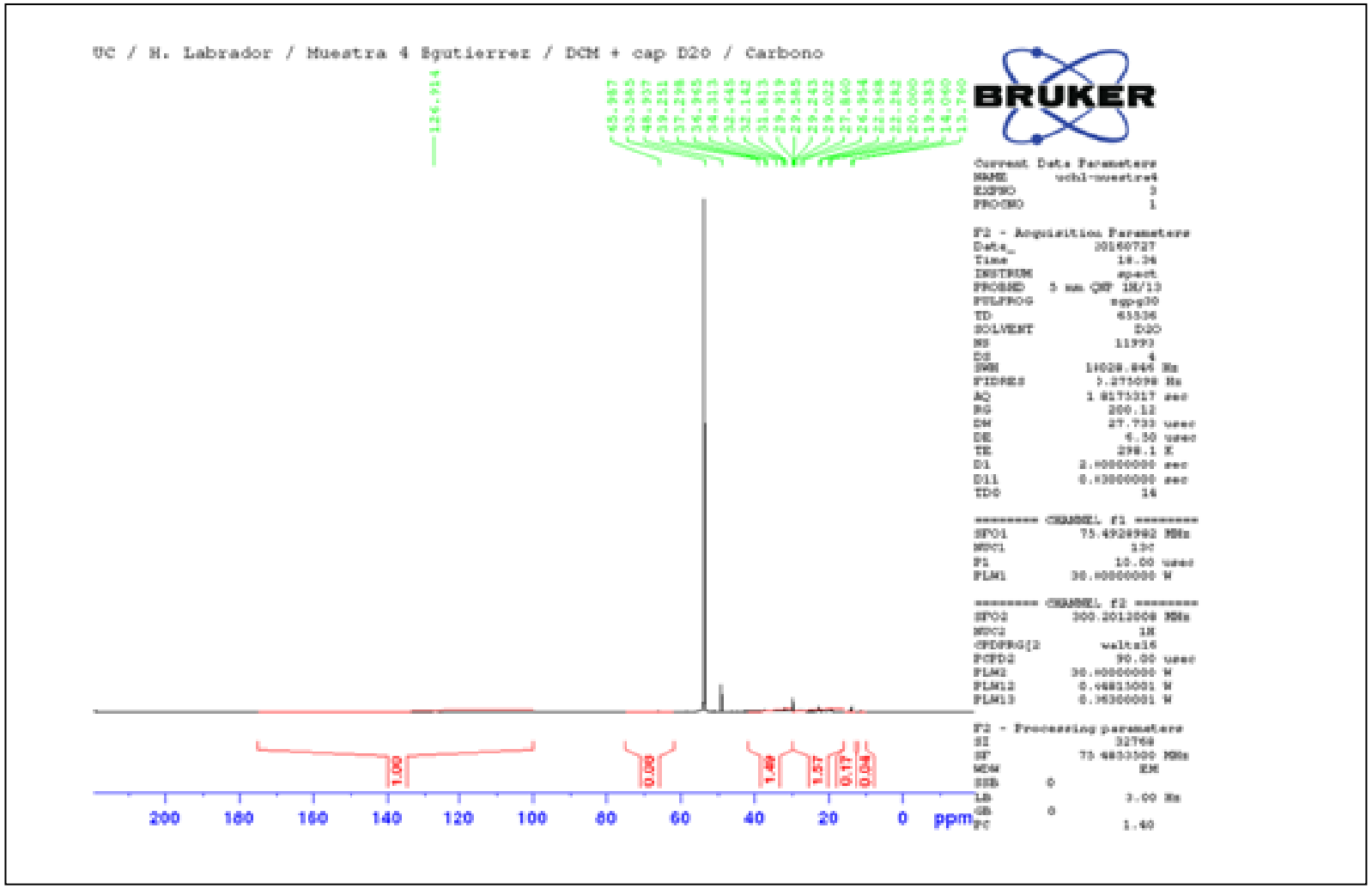


Figura D.12. Espectro RMN^{13}C de la muestra 4.

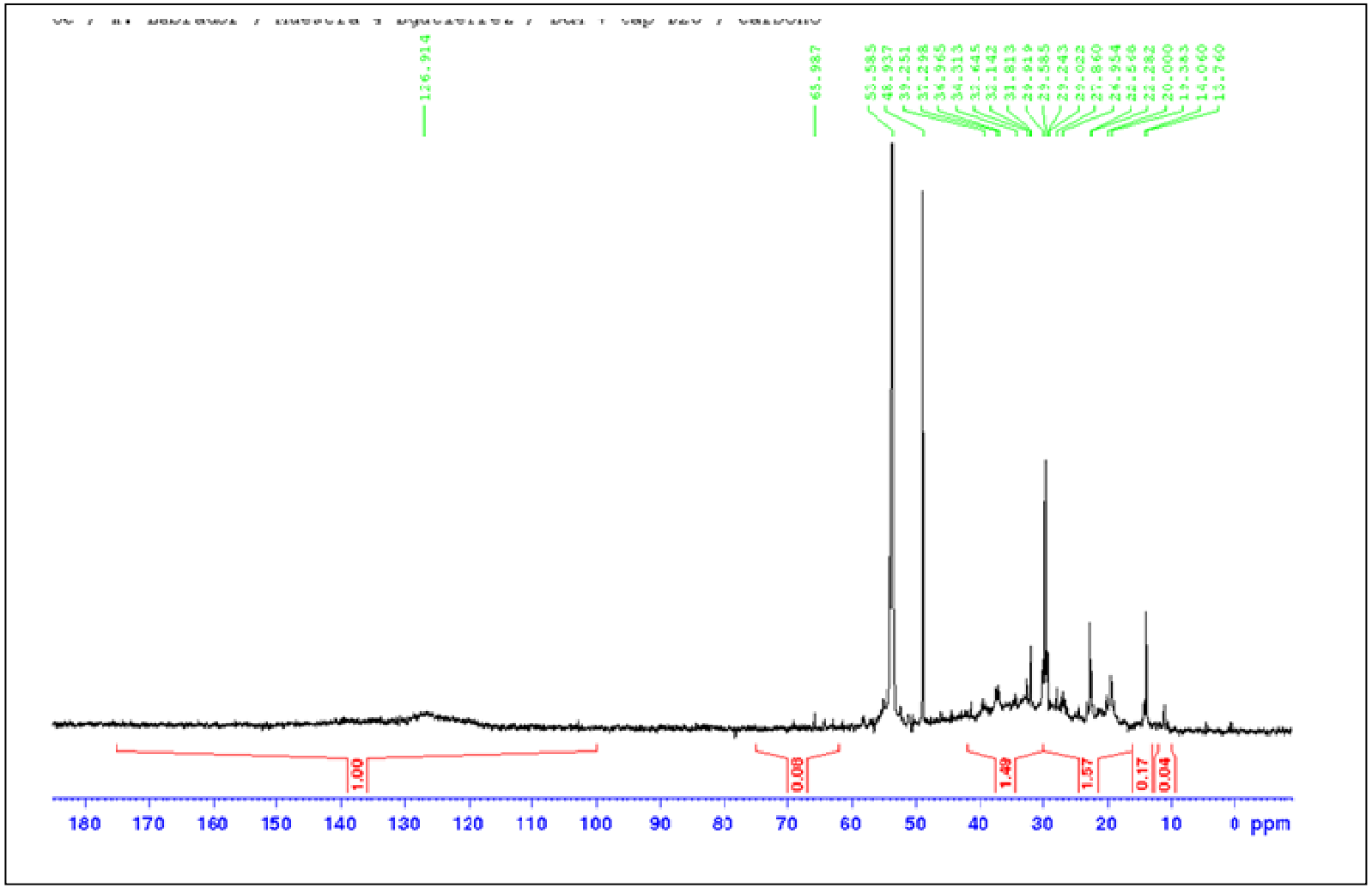


Figura D.13. Espectro RMN^{13}C de la muestra 4: ampliación de 0 a 180 ppm.

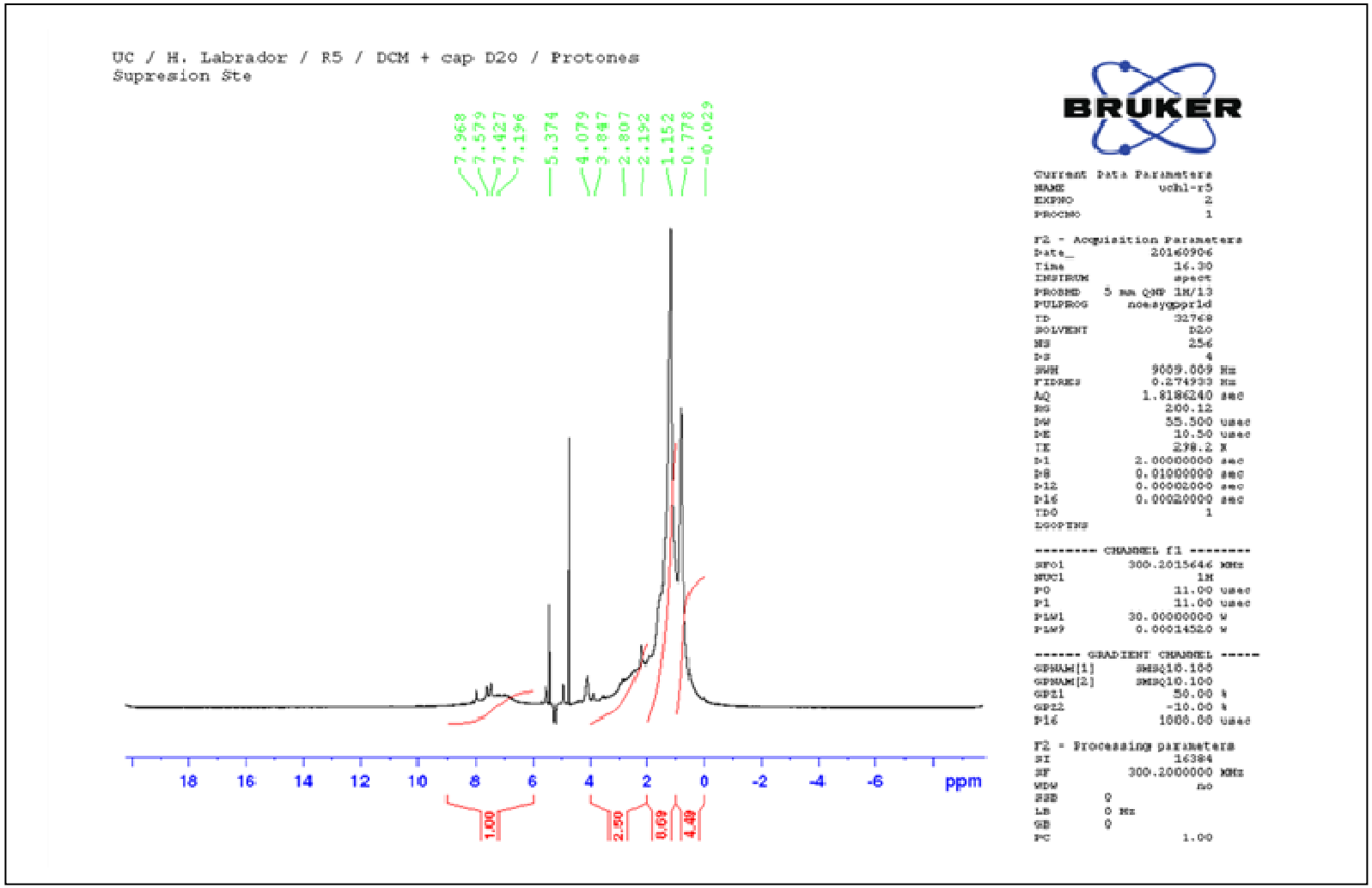


Figura D.14. Espectro RMN^{1}H de la muestra 5.

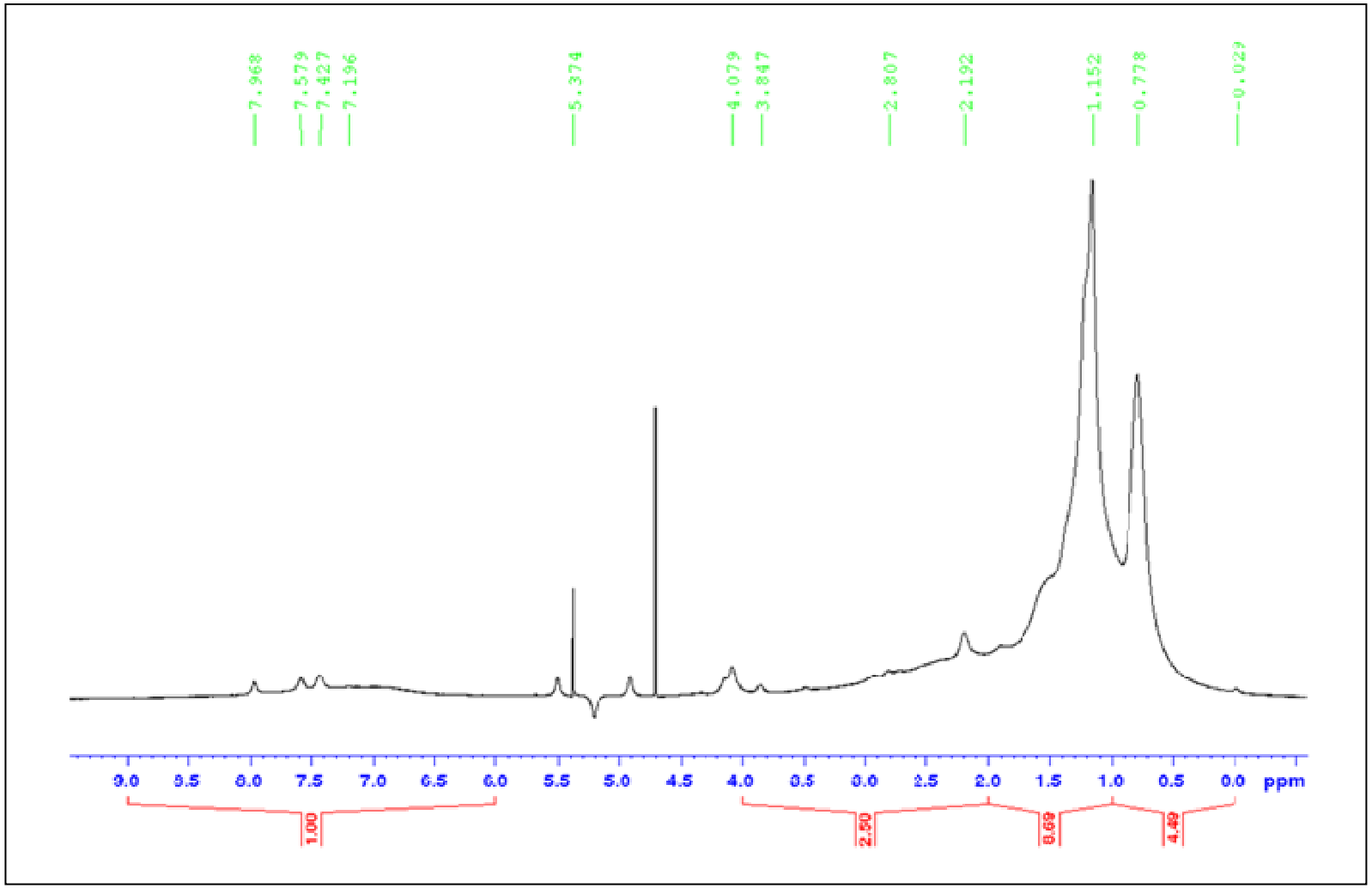


Figura D.15. Espectro RMN^{1}H de la muestra 5: ampliación de 0 a 9 ppm.

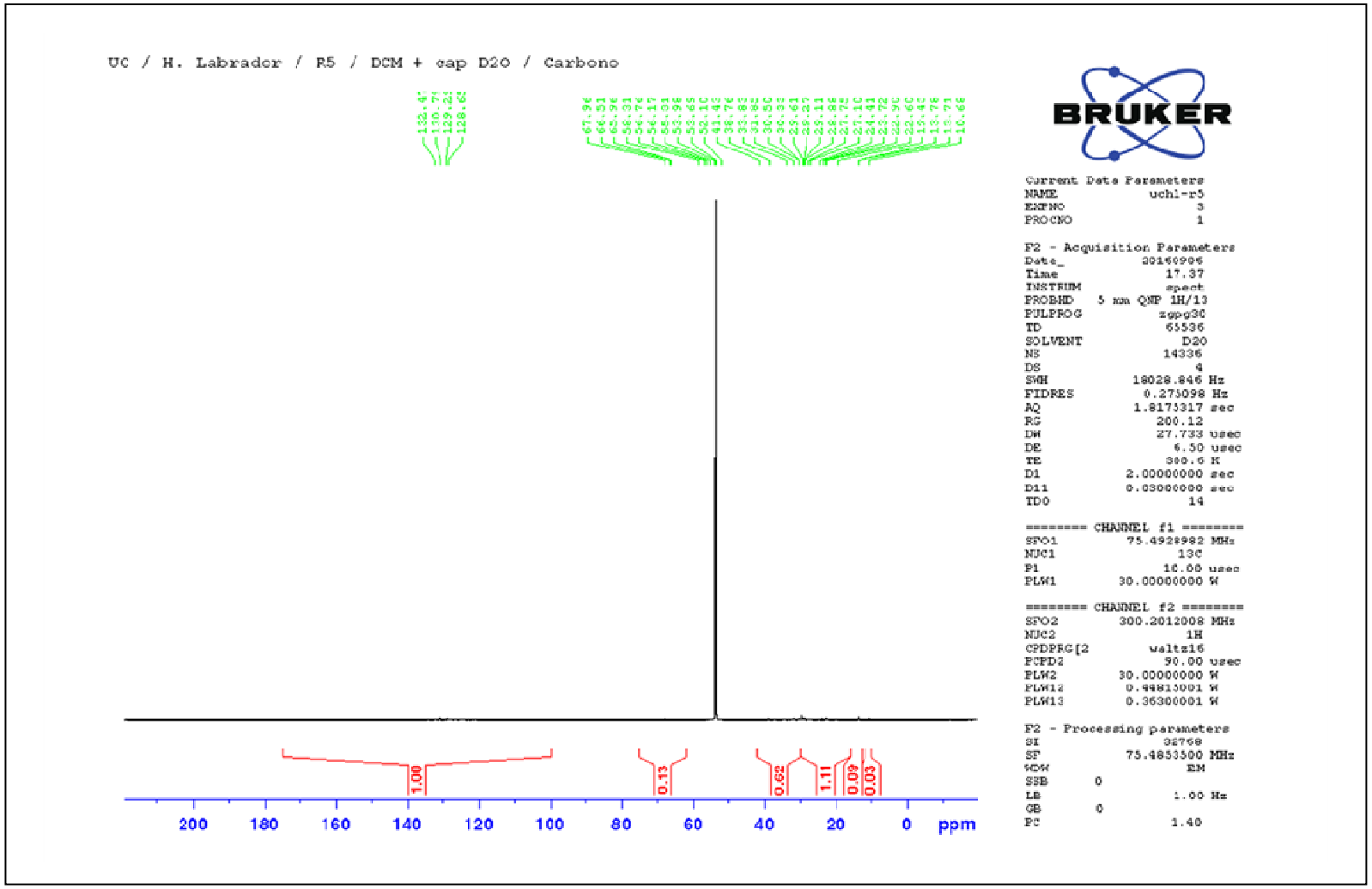


Figura D.16. Espectro RMN^{13}C de la muestra 5.

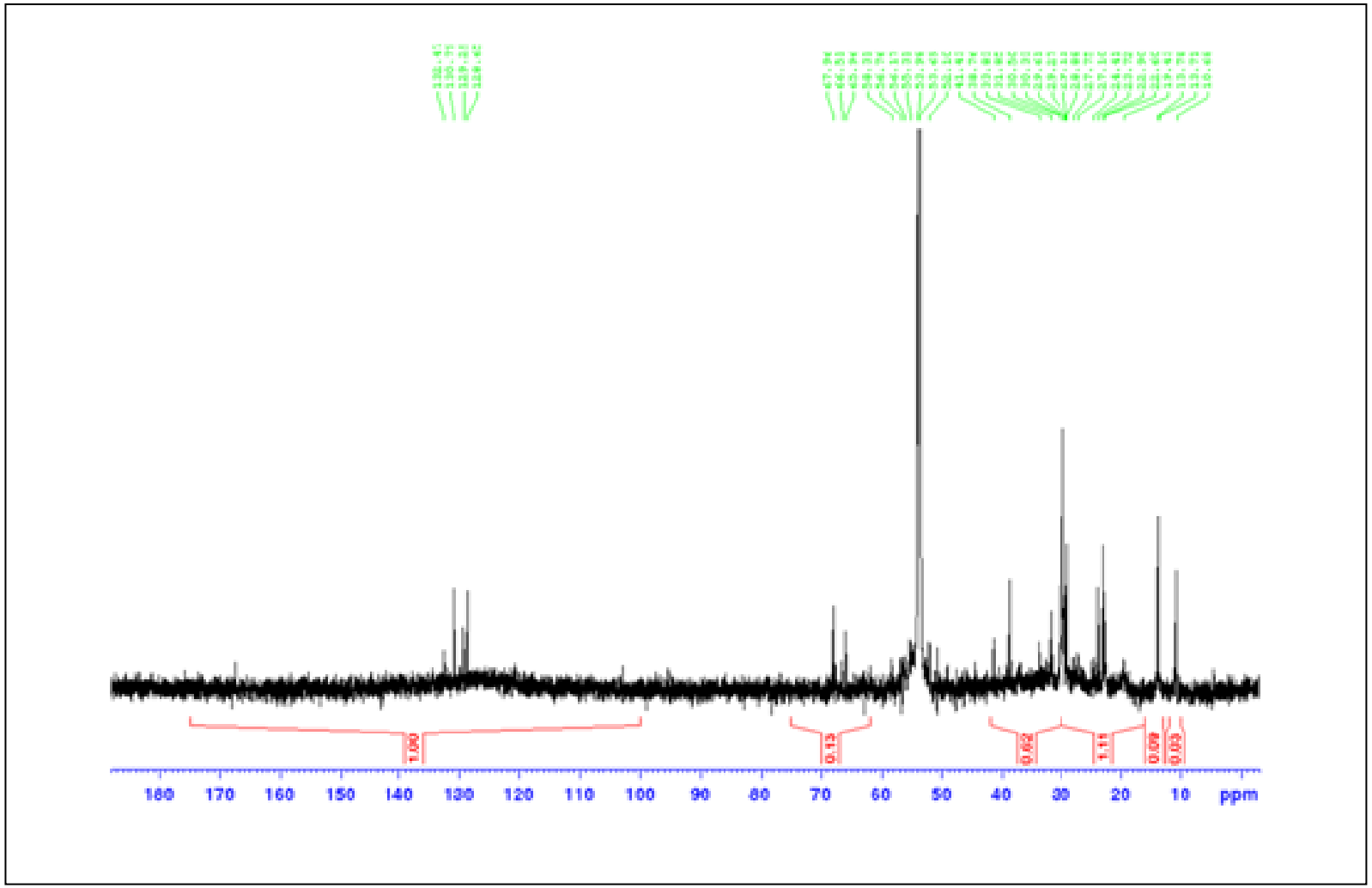


Figura D.17. Espectro RMN^{13}C de la muestra 5: ampliación de 0 a 180 ppm.

APÉNDICE E
TABLAS DE DATOS PARA EL ANÁLISIS DE LA TENSIÓN INTERFACIAL EN LAS DISTINTAS MUESTRAS DE RESINAS I

En esta sección se muestran las tablas de datos experimentales que se emplearon para llevar a cabo los cálculos correspondientes a la tensión interfacial y propiedades surfactantes de las resinas I.

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
0	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	406	23,1155
		23,9856
		23,0449
		24,5000
		23,1155
	1219	21,2478
		21,5737
		20,0838
		21,2173
		20,5200
	1626	21,2680
		20,3199
		20,3199
		21,0002
		22,2562
	2032	20,2530
		19,9931
		18,6897
		19,1317
		19,9931
	2845	18,9048
		18,6531
		19,2561
		18,9048
		19,5232
	4064	19,9088
		20,3000
		18,5201
		19,8205
		19,0500

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
1	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	401	23,9717
		24,5868
		23,8875
		23,8732
		23,3200
	1202	22,7645
		21,8882
		22,7726
		21,6165
		22,7645
	1602	20,0380
		19,7515
		20,3379
		20,0259
		19,0803
	2003	20,0314
		19,8673
		20,9267
		19,8393
		21,0081
	2804	20,7909
		21,0927
		21,4559
		20,7909
		20,6481
	4006	20,5440
		21,4064
		20,2337
		21,2707
		21,0965

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
2	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	401	22,6168
		23,4952
		23,4952
		23,9503
		22,6098
	1202	21,4430
		21,8167
		21,5364
		21,8397
		22,5138
	1602	21,1410
		21,0056
		21,3047
		21,1410
		20,4444
	2003	20,4444
		20,2181
		20,3676
		20,3899
		20,5632
	2804	19,5432
		20,2500
		20,0000
		19,4836
		19,4048
	4006	20,7954
		21,0532
		20,0004
		20,2697
		20,5184

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
3	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	398	22,7356
		23,3908
		23,2839
		22,9900
		23,4037
	1000	21,7664
		21,9820
		21,6308
		21,9803
		21,8832
	1592	21,1635
		19,4990
		19,7019
		20,0617
		20,1552
	1990	19,0163
		19,6440
		18,7984
		19,0005
		19,3257
	2786	19,8221
		19,2518
		19,2121
		18,9645
		18,9663
	3980	19,2914
		19,5378
		18,8184
		19,6157
		18,6780

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
4	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	413	22,5356
		23,5873
		22,9894
		22,5356
		23,5003
	1238	21,9615
		22,0660
		22,5758
		21,1344
		21,9660
	1651	20,7262
		20,3224
		21,7392
		20,2390
		21,1179
	2064	19,4353
		19,6115
		20,7162
		21,7392
		20,4108
	2890	19,5524
		20,6856
		19,6414
		21,0029
		19,6593
	4128	19,8028
		19,6423
		19,9407
		21,8792
		18,8175

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
5	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	413	22,4140
		22,8730
		23,6775
		22,9172
		22,4242
	1238	20,2549
		21,0137
		20,5512
		21,6113
		21,0137
	1651	19,7863
		20,9703
		20,5103
		19,4300
		19,9703
	2064	18,6697
		19,5103
		19,7863
		19,8027
		18,8863
	2890	19,4213
		19,5754
		19,6735
		18,6497
		19,4213
	4128	18,4905
		19,6115
		19,6115
		18,2351
		19,3224

Tabla E.1. Medidas experimentales de tensión interfacial de las disoluciones de resinas I sobre medio acuoso (Cont)

Muestra de resinas I	Concentración experimental disolución (C± 5) (mg/L)	Tensión interfacial (TI ± 0,0001) dinas/cm
6	0	31,1175
		29,7799
		31,0805
		29,7974
		30,7237
	413	24,2205
		23,6732
		23,6732
		22,6698
		22,6548
	1238	21,3702
		21,7985
		21,3312
		21,3312
		20,5005
	1651	20,8218
		20,7353
		19,6530
		20,8940
		20,0807
	2064	20,2033
		19,2151
		19,3025
		20,3372
		19,3025
	2890	20,6548
		20,3032
		19,2377
		19,3633
		20,3527
	4128	18,1981
		18,2571
		21,2560
		18,1116
		21,2560

APÉNDICE F
TABLAS DE DATOS CORRESPONDIENTES AL MÉTODO DE DISPERSIÓN

En esta sección se muestran las tablas de datos experimentales que se emplearon para llevar a cabo los cálculos correspondientes al método de dispersión, dentro del análisis del comportamiento estabilizante de las resinas I sobre los asfaltenos de un crudo.

Tabla F.1. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 0 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,2	0,5	0,5	0,3	0,2
Musipán	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6
Guafita	0,9	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6
Carabobo	0,9	0,6	0,5	0,8	0,7	0,7

Tabla F.2. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 1 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4
Musipán	1,0	0,7	0,0	0,8	0,6	0,8
Guafita	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5
Carabobo	0,9	0,8	0,6	0,7	0,8	0,8

Tabla F.3. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 2 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,5	0,5	0,3	0,2	0,4
Musipán	1,0	0,0	0,8	0,9	0,8	0,7
Guafita	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,9
Carabobo	0,9	0,8	1,0	0,6	0,7	0,7

Tabla F.4. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 3 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4
Musipán	1,0	0,0	0,9	0,9	0,8	1,2
Guafita	0,9	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5
Carabobo	0,9	0,7	0,8	0,8	0,5	0,6

Tabla F.5. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 4 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3
Musipán	1,0	0,5	0,9	0,6	0,7	0,8
Guafita	0,9	0,5	0,5	0,7	0,6	0,7
Carabobo	0,9	0,6	0,6	0,8	0,8	0,6

Tabla F.6. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 5 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,5	1,0	1,0	0,3	1,0
Musipán	1,0	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
Guafita	0,9	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6
Carabobo	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,5

Tabla F.7. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 6 de resinas I

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2
Musipán	1,0	1,0	0,8	0,9	0,8	0,7
Guafita	0,9	0,7	0,7	0,6	0,6	0,7
Carabobo	0,9	1,2	0,8	1,0	0,9	0,8

Tabla F.8. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para la disolución del producto comercial

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I (µL)					
	0	100	200	300	400	500
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Musipán	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Guafita	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Carabobo	0,9	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla F.9. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 0 de resinas I sub fraccionadas

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I					
	0	A	B	C	D	E
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Musipán	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Guafita	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Carabobo	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla F.10. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 2 de resinas I sub fraccionadas

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I					
	0	A	B	C	D	E
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Musipán	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Guafita	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Carabobo	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla F.11. Medidas experimentales del método de dispersión sobre varios crudos para disolución de la muestra 5 de resinas I sub fraccionadas

Crudo ↓	Dosis disolución resinas I					
	0	A	B	C	D	E
	Volumen de precipitado observado (Vp ± 0,1) mL					
Furrial	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Musipán	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Guafita	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Carabobo	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0