



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**



**EVALUACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS DEL CRUDO FURRIAL
HIDROTRATADO A DIFERENTES PRESIONES, COMO
DISPERSANTE DE LOS ASFALTENOS
EN EL PETRÓLEO.**

*Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de Carabobo para
optar al título de Ingeniero Químico*

Autores:

Br. Ada González
C.I.: 15 579 891

Br. Adilson Martínez
C.I.: 16.325.249

Tutor Académico:

Dr. Henry Labrador

Valencia, Febrero de 2008.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



CONSTANCIA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado para estudiar el Trabajo Especial de Grado titulado **EVALUACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS DEL CRUDO FURRIAL HIDROTRATADO A DIFERENTES PRESIONES COMO DISPERSANTE DE LOS ASFALTENOS EN EL PETRÓLEO**, realizado por los bachilleres Ada González, C.I. 15.579.891 y Adilson Martínez C.I. 16.325.249, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo, y que no nos hacemos responsables de su contenido, pero lo encontramos correcto en su forma y presentación.

Dr. Henry Labrador
Presidente

Prof. Olga Martínez

Prof. Carlos Alvarado

Valencia, Febrero de 2008.



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**



**EVALUACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS DEL CRUDO FURRIAL
HIDROTRATADO A DIFERENTES PRESIONES, COMO
DISPERSANTE DE LOS ASFALTENOS
EN EL PETRÓLEO.**

Valencia, Febrero de 2008.



AGRADECIMIENTOS

A **mis padres**, por ser mi soporte, brindándome la orientación, formación para ser lo que soy ahora.

A **mis hermanos y mi hermana** que me han dado su apoyo en la realización de mis metas.

Agradecimientos a la **Universidad de Carabobo** por brindarme las herramientas para realizar la carrera profesional Ingeniería Química, aportando conocimientos teóricos y técnico.

A la **Facultad de Ciencias y Tecnologías** por haberme dado la oportunidad de realizar el Trabajo de Grado, proporcionándome experiencia y crecimiento profesional.

A **los técnicos** que con su experiencia y paciencia nos instruyeron en las actividades realizadas en el Laboratorio de Investigación.

A **mi tutor Dr. Henry Labrador** que nos dio su apoyo y su mano amiga en la elaboración de este trabajo de investigación.

A **mi compañero de tesis y amigo Adilson** por su constancia y trabajo en equipo.

A **mis amigos** Gerardo, Freddy, Desiree, Marjorie, María Alejandra, Deivis, Yólica, Patricia, que estuvieron presente a lo largo de la carrera y me dieron su apoyo.

Y a **todas las personas** que estuvieron de alguna forma brindándome su apoyo para la realización de mis metas.

Ada González



AGRADECIMIENTOS

A **Dios Todopoderoso**, creador de todo lo que existe y a la **Santísima Virgen María**, por ser los guías de cada paso recorrido en el camino que me trajo al cumplimiento de esta meta, por llenarme de sabiduría, fortaleza, paciencia y perseverancia para levantarme y seguir luego de los tropiezos y caídas que se presentaron y por poner delante de mí a personas que de una u otra manera forma siempre estuvieron para ayudarme.

A mi **Madre**, por cumplir de manera perfecta la tarea que Dios le encomendó aquí en la tierra de traerme al mundo, educarme y llevarme por el camino correcto en cada etapa de mi vida hasta ahora, solo Dios sabe cuánto te quiero.

A **mi Padre**, por ser el ejemplo a seguir y la base fundamental de lo que soy, siempre apoyándome e inculcándome deseos de superación, gracias por formar parte esencial de esta meta alcanzada.

A **mis hermanos Andrius y Yessica**, porque compartimos segundo a segundo nuestra infancia y adolescencia y cada recuerdo es una razón más para seguir adelante y porque hasta el día de hoy me siguen apoyando incondicionalmente.

Al **Dr Henry Labrador**, mi tutor durante el desarrollo de este trabajo, siempre dispuesto a compartir sus conocimientos académicos pero que con su apoyo incondicional, mas allá del rol de profesor, demostró ser un amigo.

A **mi hermano Lisandro** por apoyarme y confiar ciegamente en mí y en todo lo que hago.

A **mi hermano Alexis y su esposa Edith**, por estar allí y prestarme su ayuda siempre que la he necesitado.



A **mi abuela Rafaela y a todos mis tíos de Maracay**, quienes estuvieron apoyándome en todo momento.

A **mis primos** Marbelys, Jonel, Johan y Frankgher con los que conviví durante toda mi carrera y quienes me han demostrado su ayuda incondicional.

A **Ada** mi amiga y compañera de tesis, porque con su personalidad hizo este trabajo mucho más fácil de llevar, siempre dispuesta a trabajar y hacer bien las cosas.

A **Juan Antonio**, más que un amigo un hermano.

A **Gonzalo y toda la Familia Fernández**, por abrirme las puertas de su hogar como a uno más de la familia.

A **Jhonny**, por su invaluable ayuda durante la realización de esta investigación.

A **mis compañeros de ingeniería**: Luis López, Luis Carrasquel, Larry y Luis Arturo los que han estado conmigo desde el comienzo de mi carrera.

A **mis amigas de la escuela de química**: María Alejandra, Eliana Silva, Eliana Molina, Rocío, Corina y Marjorie por estar siempre allí.

A **mis compañeros de laboratorio** durante la experimentación: Glenia, Jorbe, Maggy, Yuli, Janet, Anderson y Norkis con quienes formé un gran grupo de trabajo y una gran amistad, solo ellos saben lo duro que fue.

Y a todas las personas que estuvieron ahí para ayudarme en las diferentes etapas de este difícil camino, **MIL GRACIAS**.

Adílson Martínez.



AGRADECIMIENTOS

Damos las GRACIAS, a todas las personas e instituciones, que hicieron posible el trabajo de investigación:

- ◆ Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC):
Lic. Alberto Fuentes

- ◆ Grupo de Petróleo Hidrocarburo y Derivados (PHD) pertenecientes al Departamento de Química de FACYT de la UC

- ◆ Laboratorio de Investigación de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT)

- ◆ Laboratorio de Instrumentación (FACYT): Técnico Víctor Pérez

- ◆ Laboratorio de Orgánica (FACYT): Lic. Lesbia Martínez

Ada González y Adílson Martínez.



Dedicado a:

A nuestros Padres a los que les debemos todo lo que somos y los que nos inspiran a seguir luchando día a día.

Ada González y Adílson J. Martínez V.



EVALUACIÓN DE LAS RESINAS MODIFICADAS DEL CRUDO FURRIAL HIDROTRATADO A DIFERENTES PRESIONES, COMO DISPERSANTE DE LOS ASFALTENOS EN EL PETRÓLEO

González, A.; Martínez A.; Labrador, H.

Facultad de Ingeniería. Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad de Carabobo.
Correos electrónicos: aagmvzla@hotmail.com, ing_adilson@cantv.net, hylabrad@uc.edu.ve.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las resinas modificadas del crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones como dispersante de las asfaltenos en el petróleo, para generar una nueva alternativa de dispersión. Se analizaron seis muestras de maltenos, cuatro hidrotratadas a diferentes presiones (70, 85, 100, y 120bar) en presencia de catalizador (NiMoS/ γ -Al₂O₃), otra modificada en ausencia de este a 85 bar y una última proveniente del crudo Furrial natural. Tanto las muestras de maltenos modificados como la natural se fraccionan mediante el método SAR para obtener las resinas, las cuales se caracterizaron mediante las técnicas de RMN C¹³ e infrarrojo para verificar cambios en sus estructuras, consiguiendo que a medida que aumentó la presión del HDT se incrementó el carácter alifático de estas, donde la resina modificada a 120 bar presentó una relación $(C_{sp}^2/C_{sp}^3)*100$ de 7% contra 50% de la natural. Luego, las resinas se sometieron a dos métodos de dispersión, uno aplicando el dispersante directamente al crudo llamado método de dispersión, donde la resina hidrotratada a 120 bar propició la mayor dispersión alcanzando 33% para el crudo Furrial con 7% de asfaltenos, demostrando que a medida que estas aumentan la parte alifática su tendencia a mantener los asfaltenos en disolución también aumenta, y el segundo método probando el dispersante directamente en el asfalteno llamado umbral de floculación (UF), donde la resina que proporcionó mayor estabilidad fue la hidrotratada en ausencia de catalizador a 85 bar alcanzando un 38% de dispersión para el asfalteno Ayacucho, lo cual evidencia que las resinas se comportan de manera diferente cuando se prueban directamente en asfalteno. Los resultados aquí obtenidos demostraron que el HDT aplicado a un crudo inestable como lo es el Furrial, ayudó a mejorar la estabilidad de sus resinas, lo cual nos lleva a proponer estudios que analicen los efectos de esta reacción sobre crudos que presenten resinas más estables.

Palabras claves: crudo Furrial, resinas, asfaltenos y dispersión.



APENDICE A

En este apéndice se presentan los resultados obtenidos a través de RMN, UF y método de dispersión que no fueron presentados en el capítulo III.

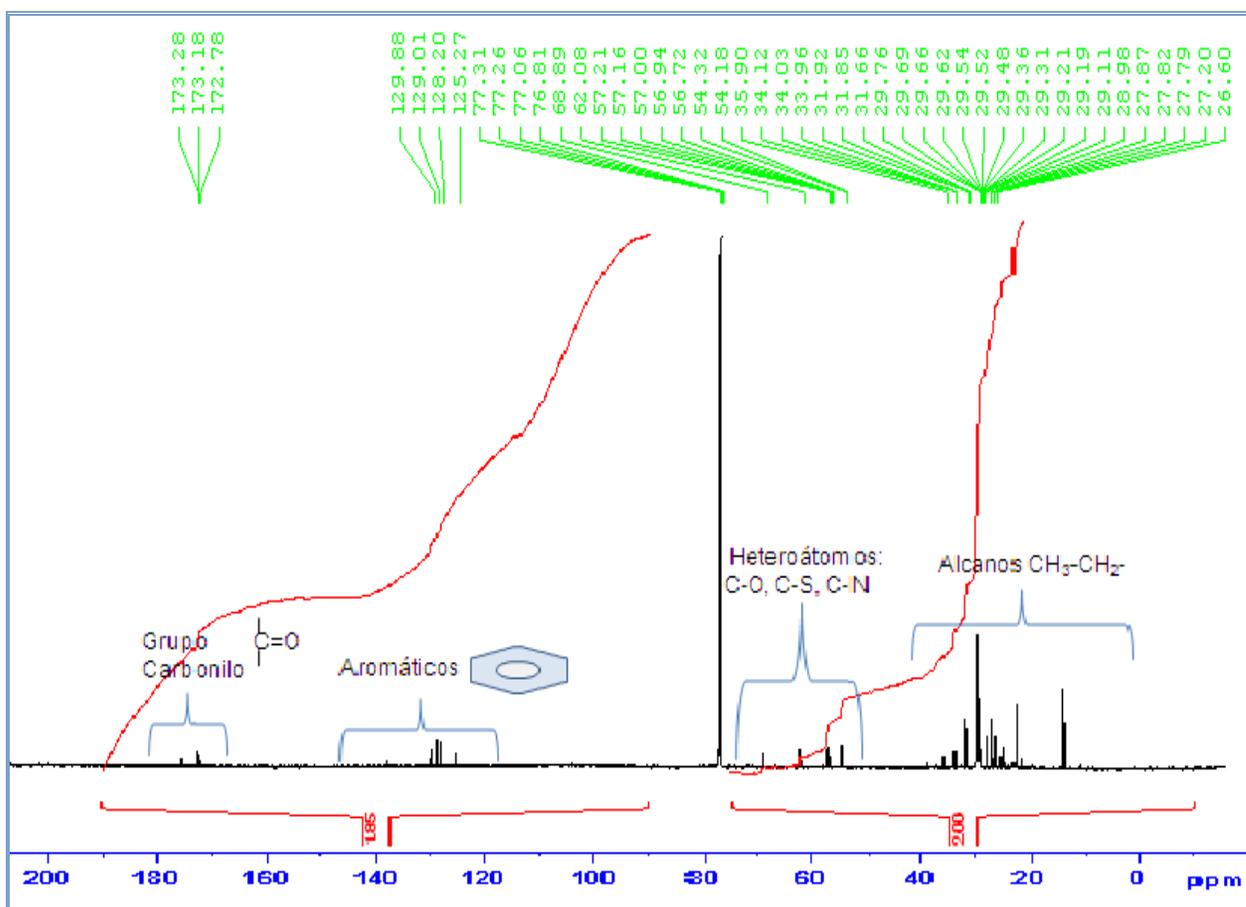


Figura A.1 Espectro RMN C¹³ del crudo Furril hidrotado a 85 bar sin catalizador.

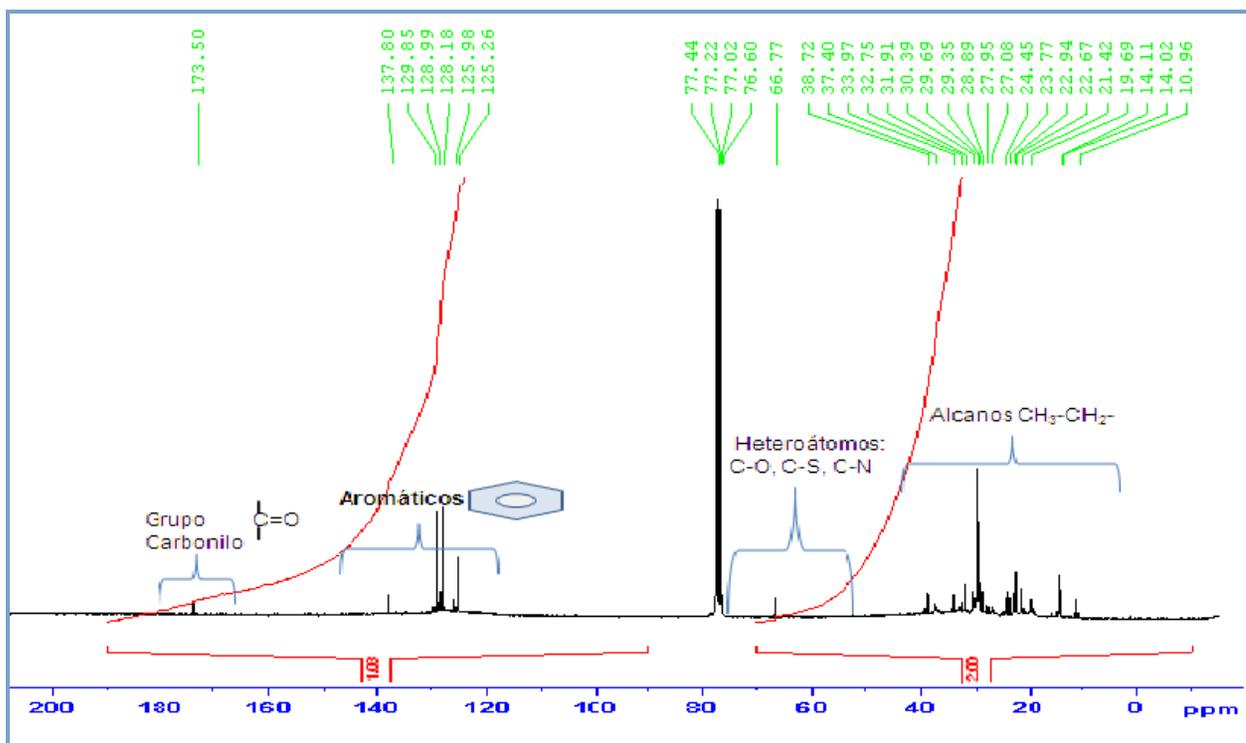


Figura A.2 Espectro RMN C^{13} del crudo Furrial hidrotratado a 70 bar con catalizador.

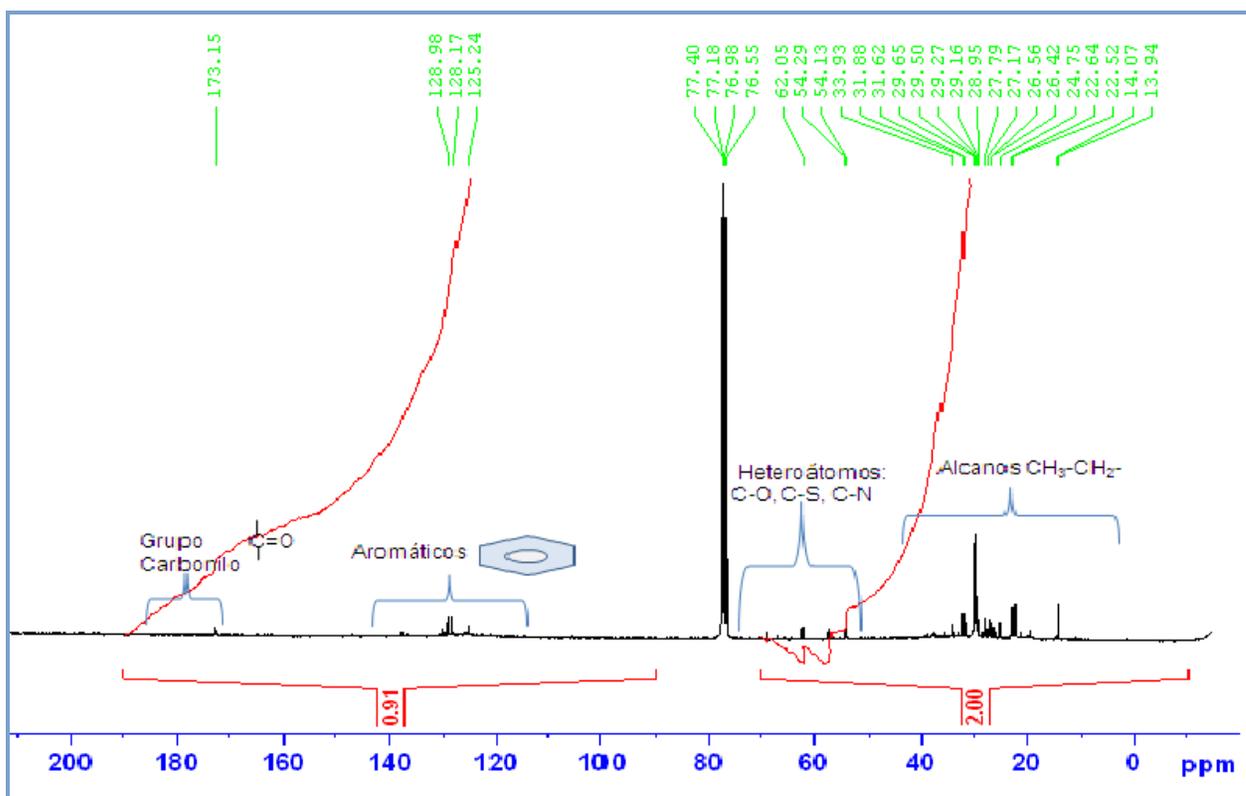


Figura A.3 Espectro RMN C^{13} del crudo Furrial hidrotratado a 85 bar con catalizador.

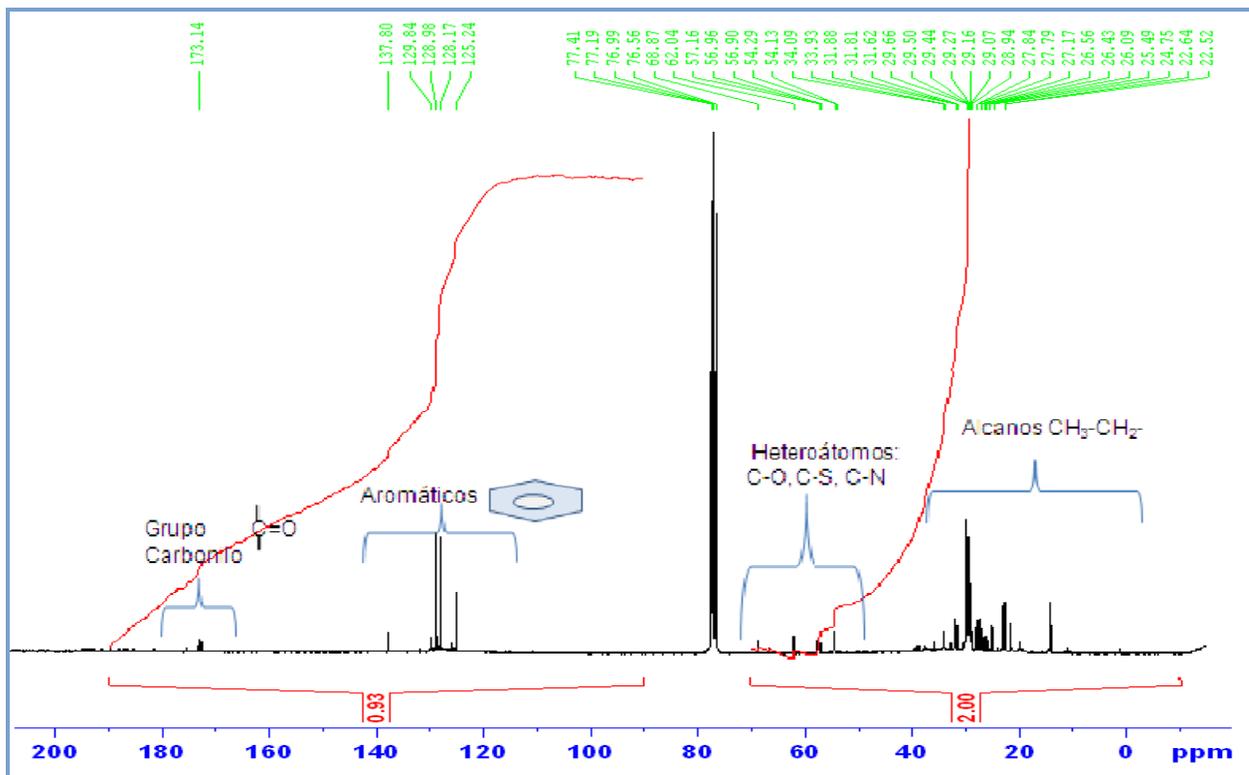


Figura A.4 Espectro RMN C^{13} del crudo Furrial hidrotariado a 100 bar con catalizador.

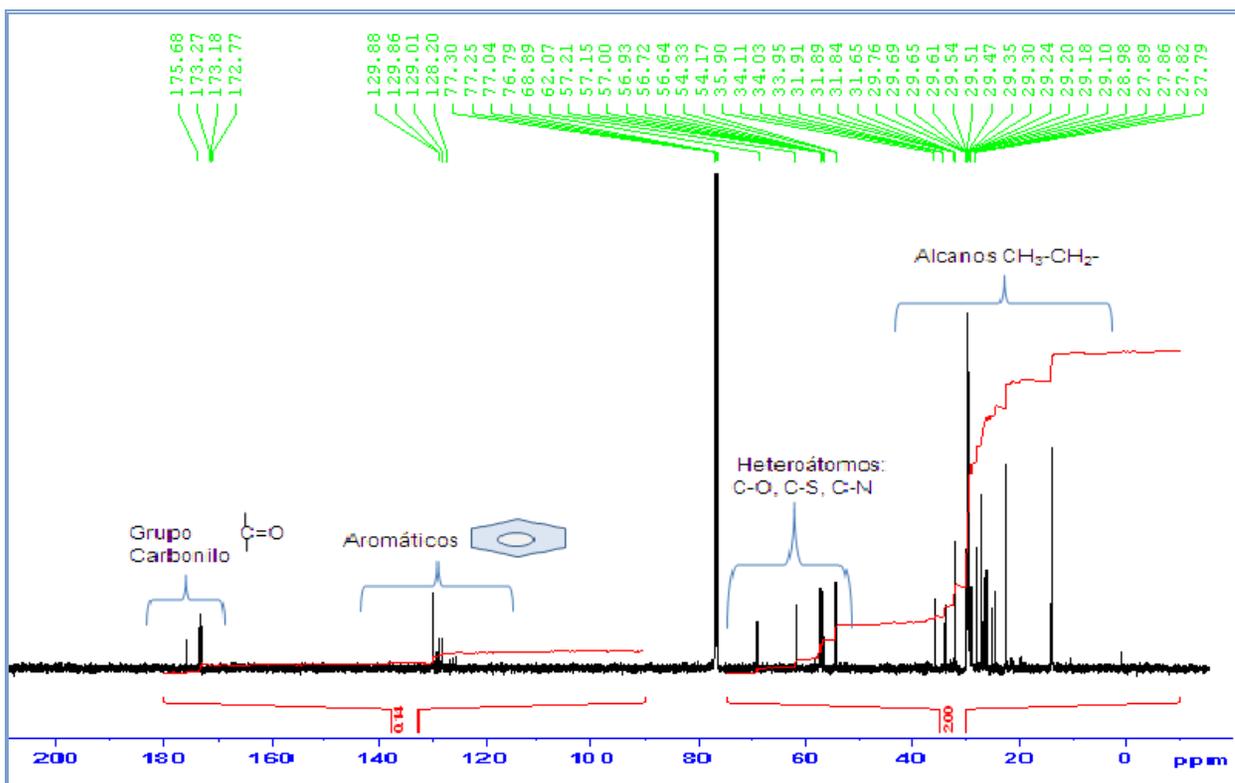


Figura A.5 Espectro RMN C^{13} del crudo Furrial hidrotariado a 120 bar con catalizador.

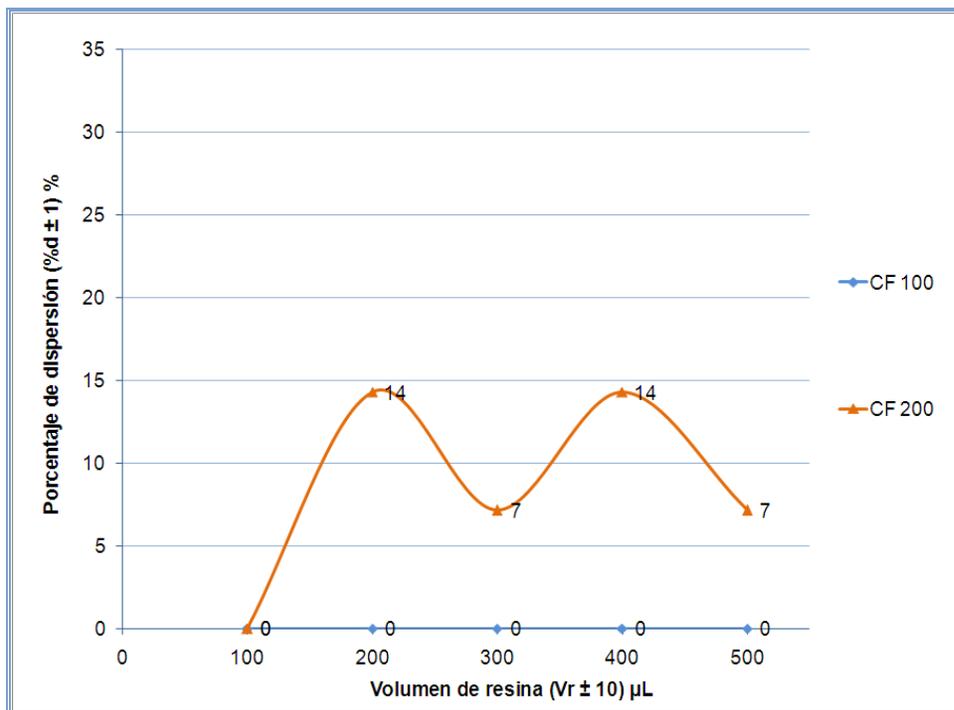


Figura A.6 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 4% de asfalto.

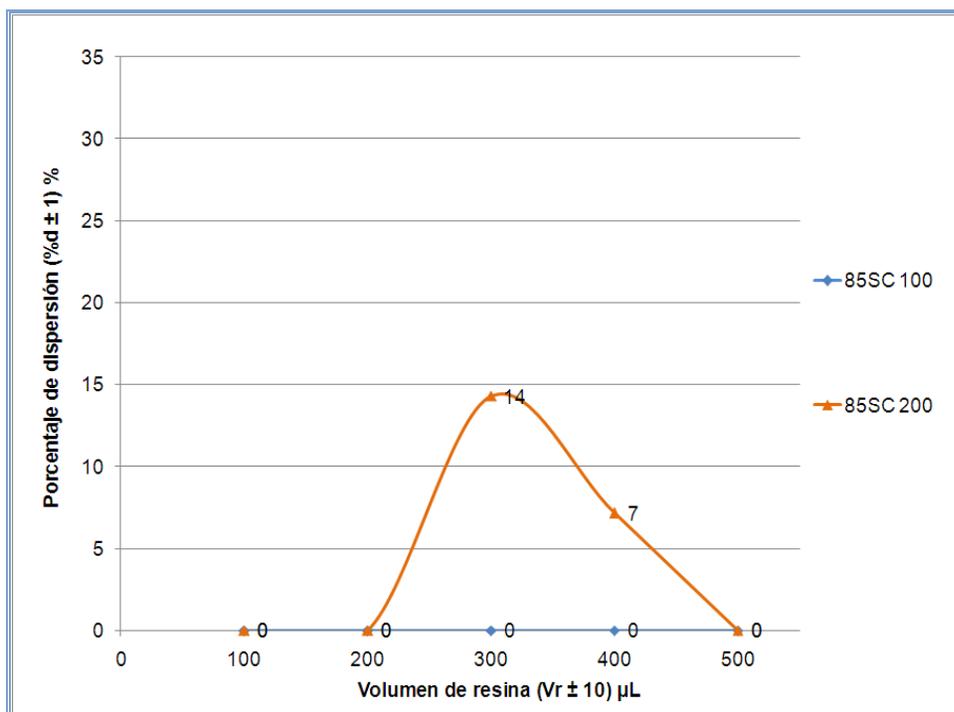


Figura A.7 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 4% de asfalto.

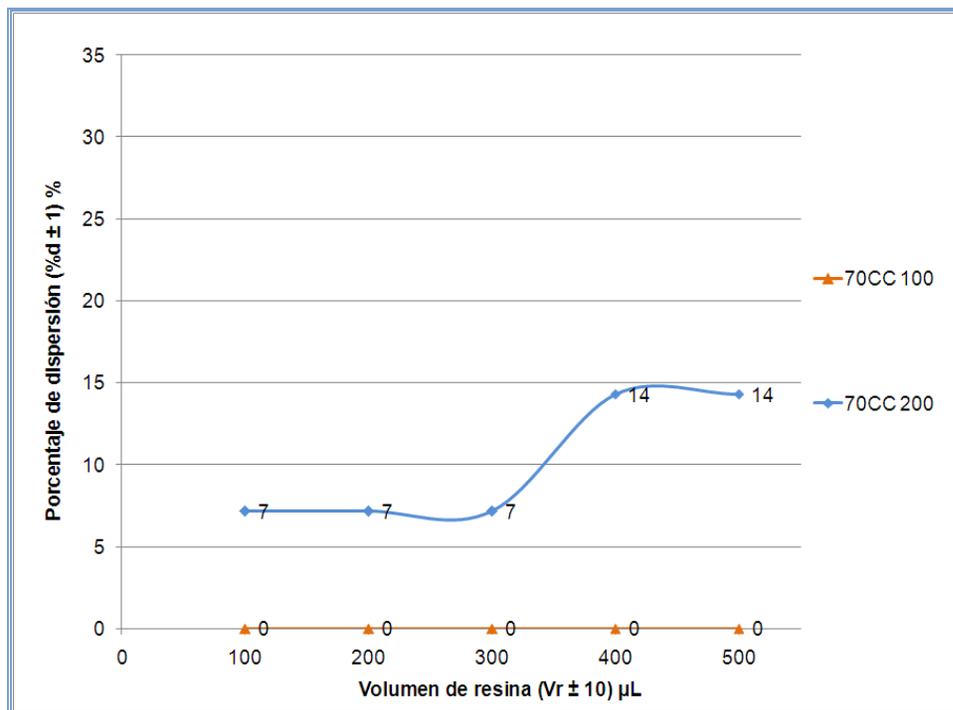


Figura A.8 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 4% de asfalto.

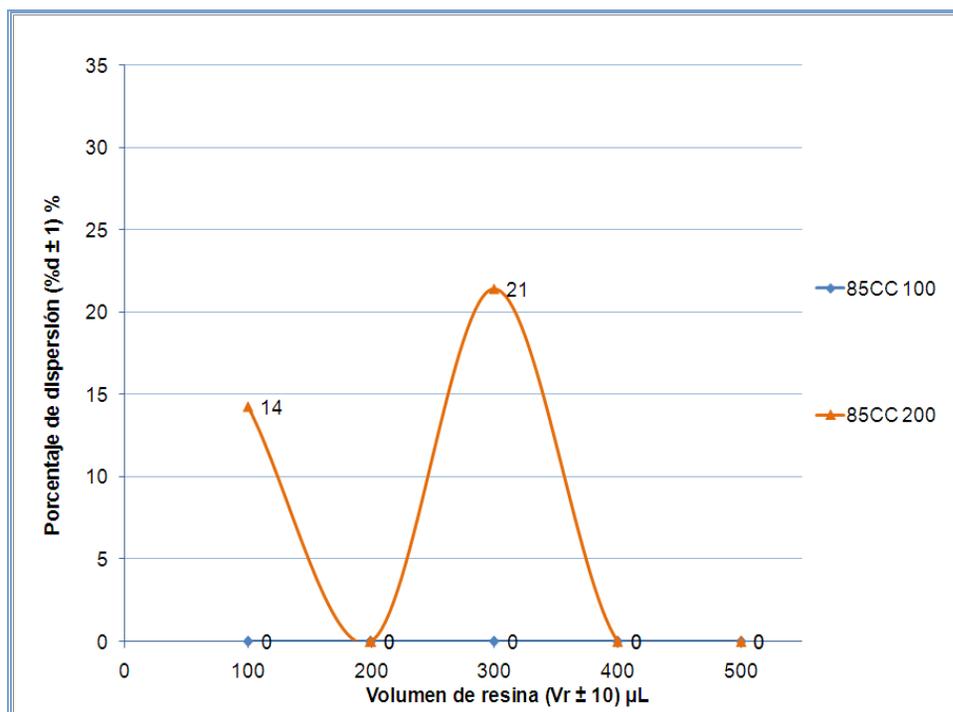


Figura A.9 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 4% de asfalto.

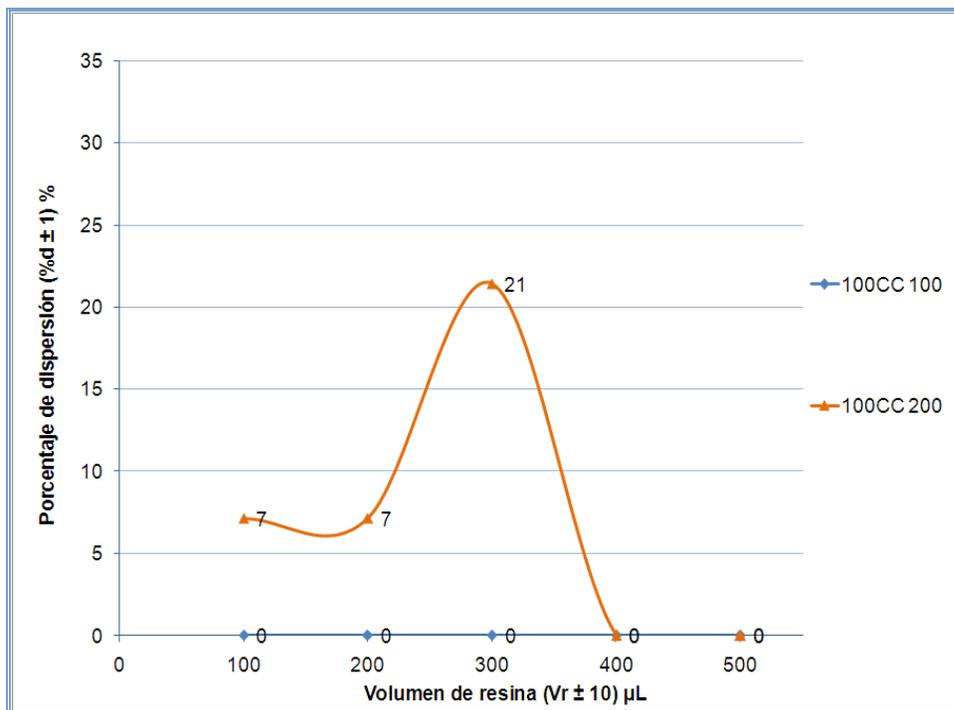


Figura A.10 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalteno.

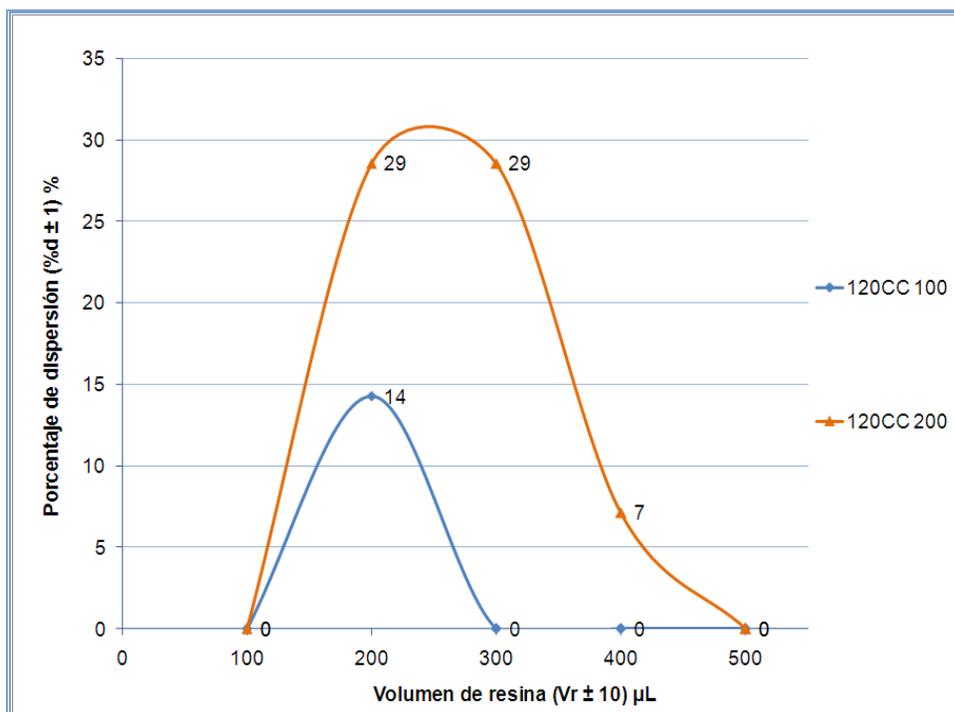


Figura A.11 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalteno.

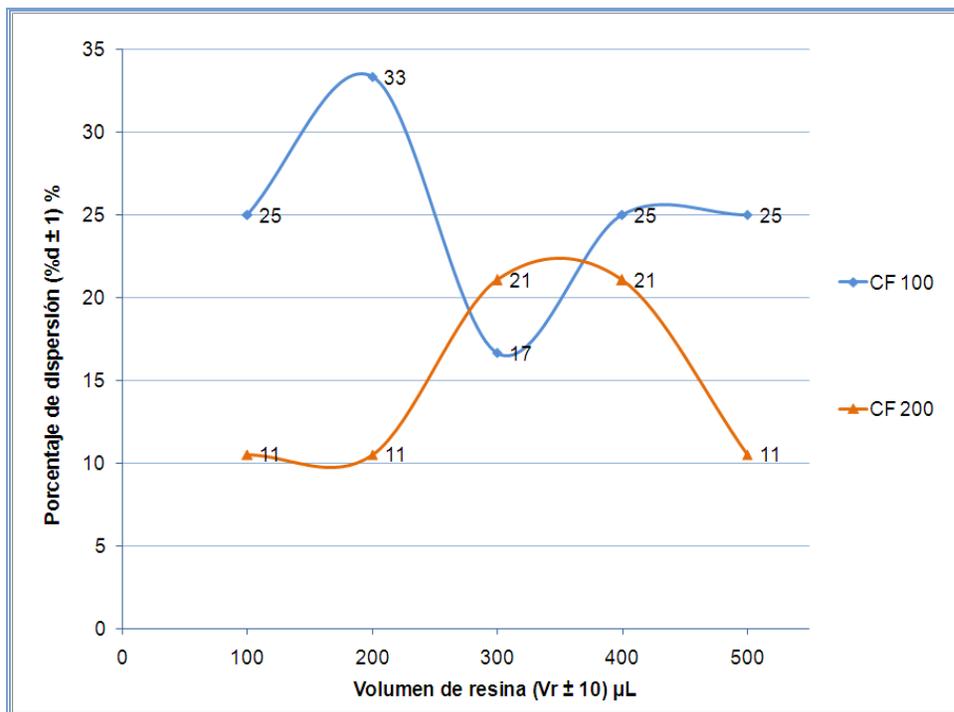


Figura A.12 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalteno.

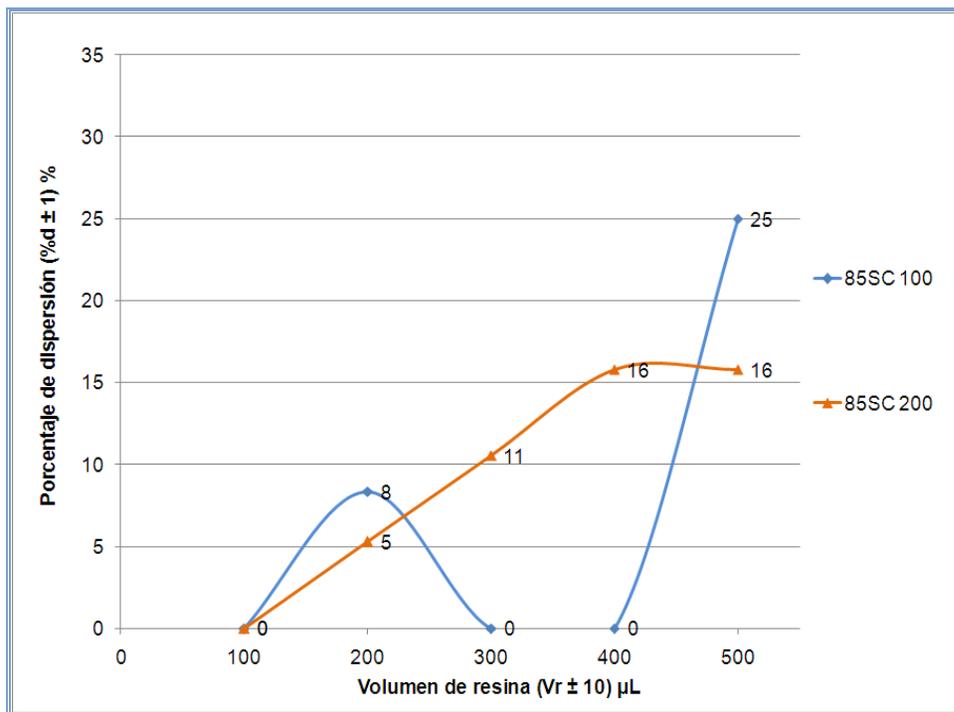


Figura A.13 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalteno.

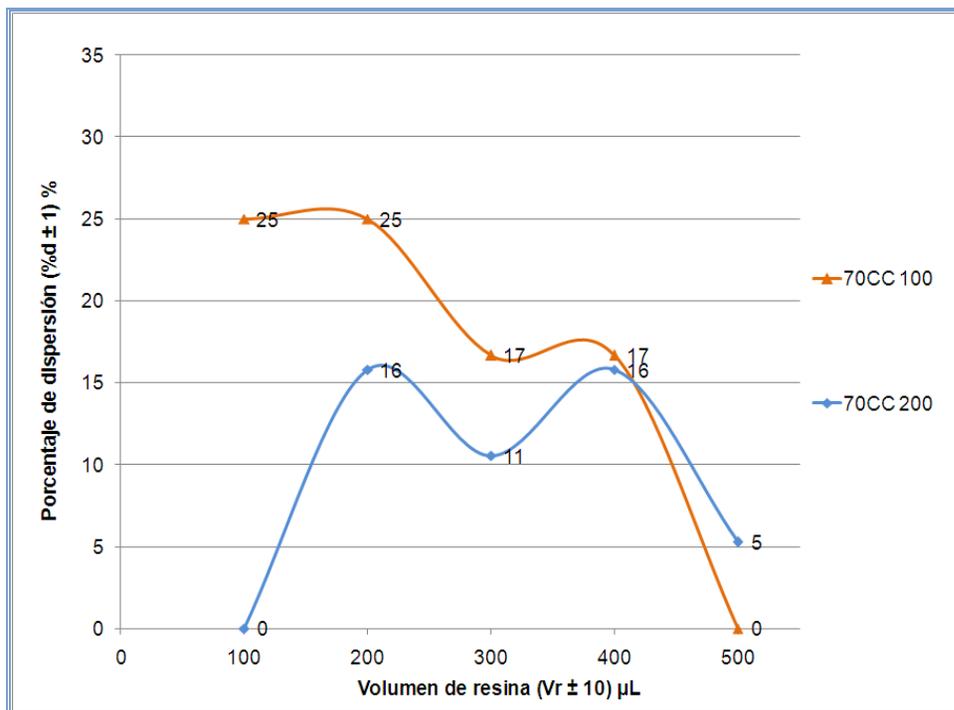


Figura A.14 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalto.

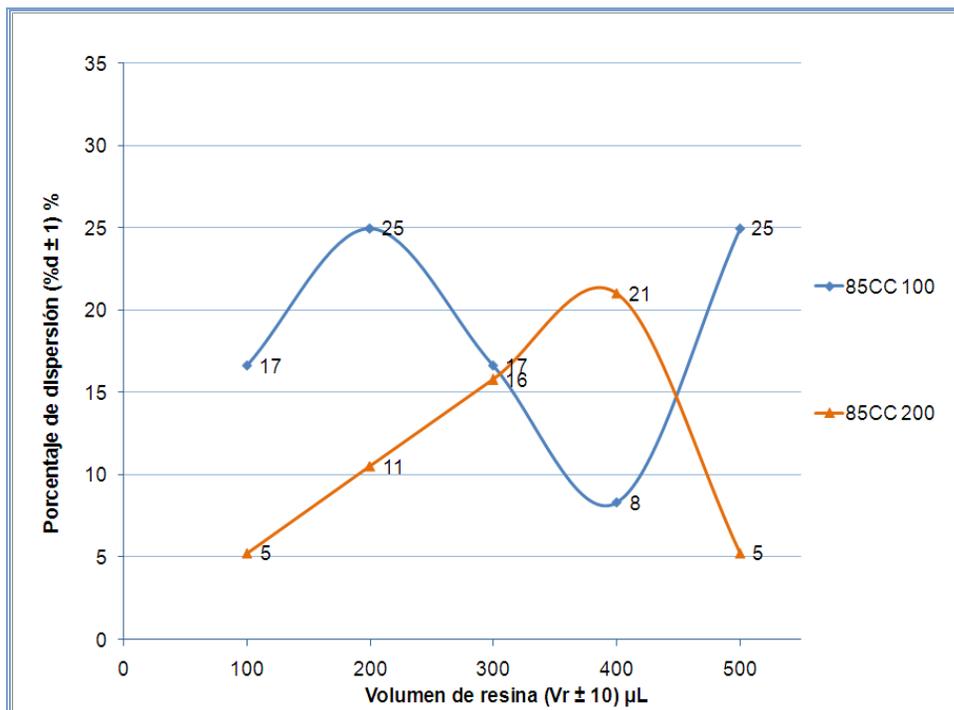


Figura A.15 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalto.

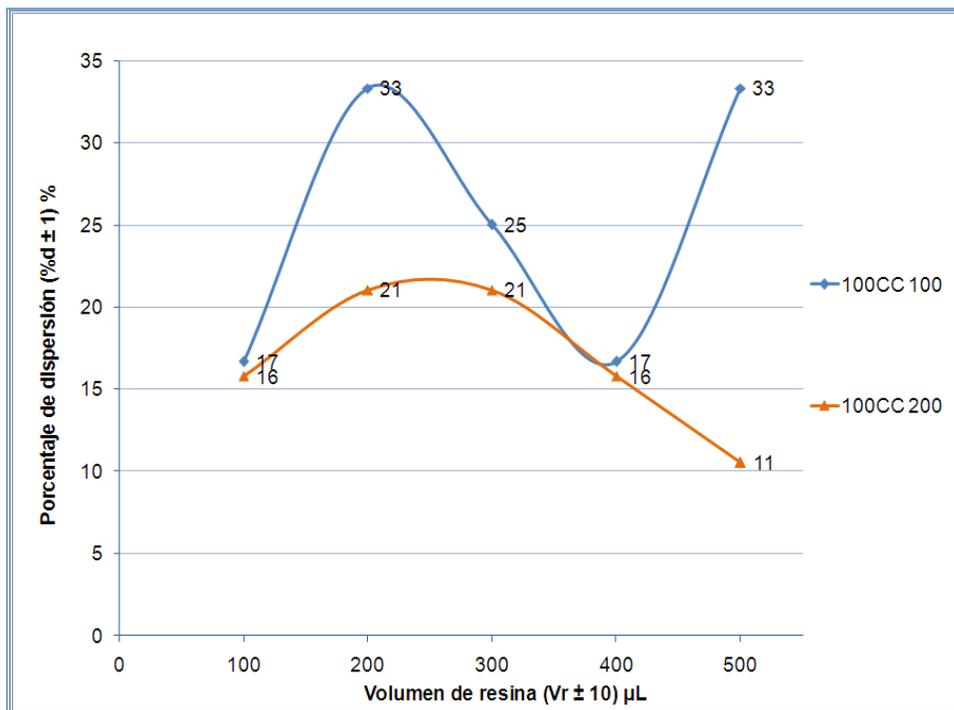


Figura A.16 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalteno.

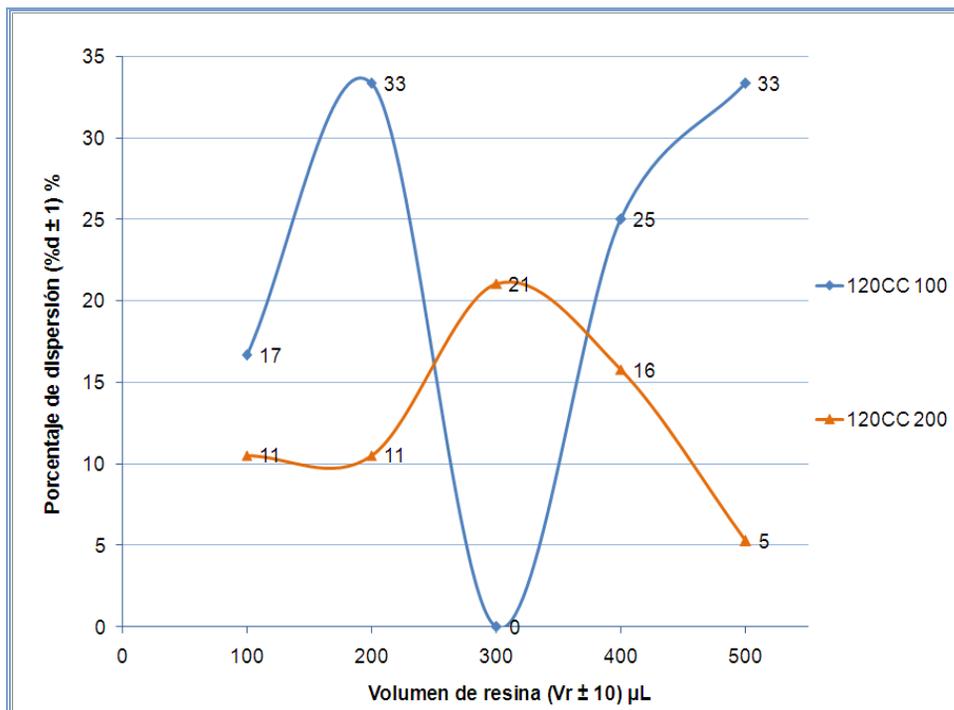


Figura A.17 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalteno.

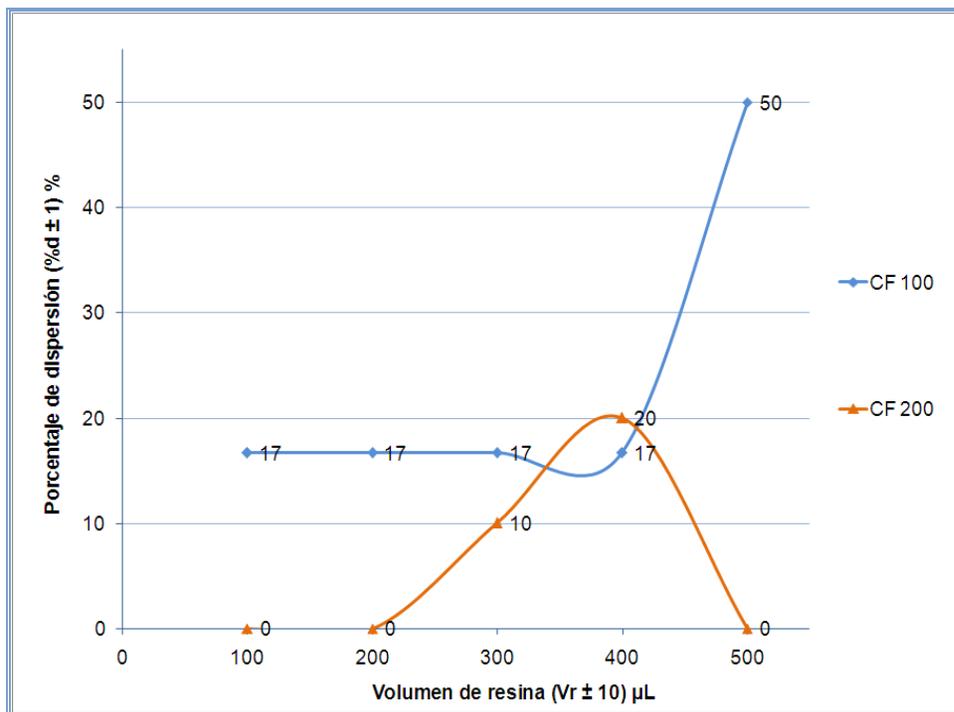


Figura A.18 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) µL de crudo Guafita.

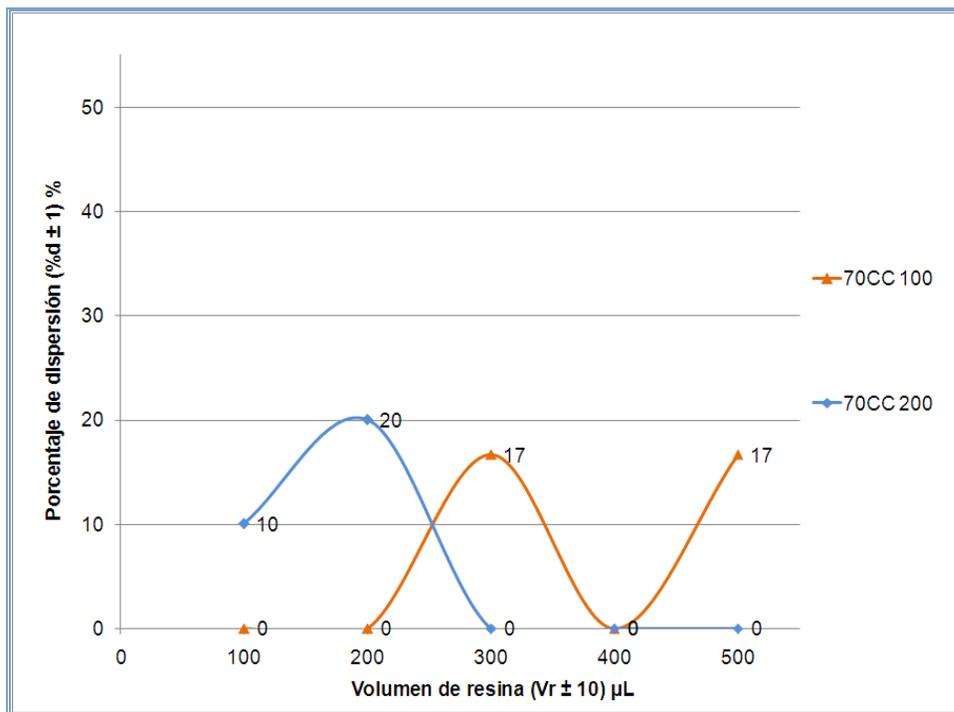


Figura A.19 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) µL de crudo Guafita.

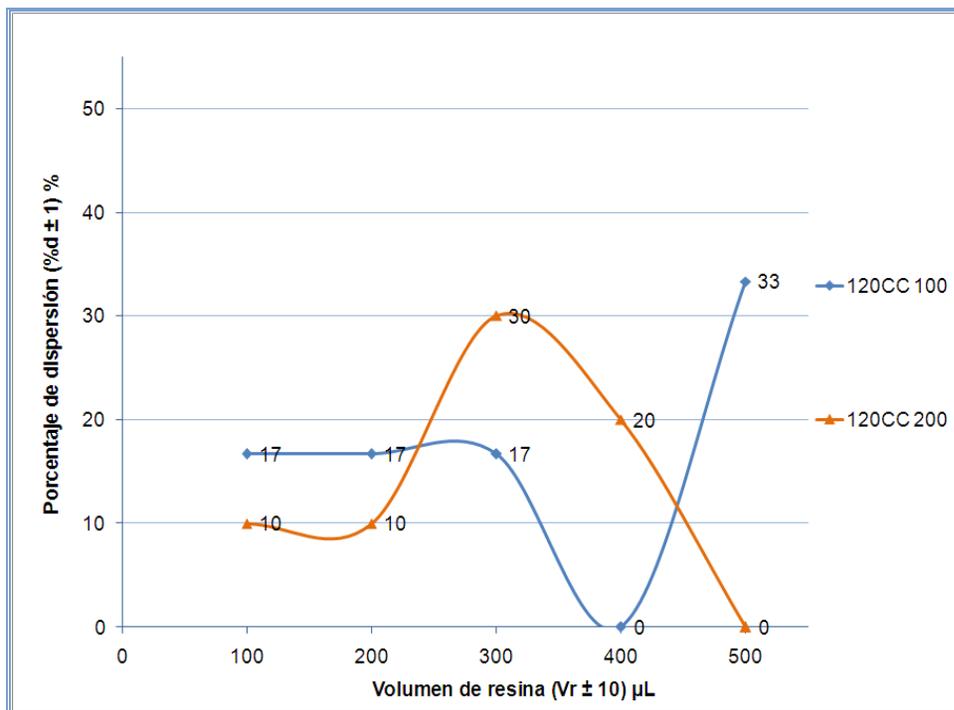


Figura A.20 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μL de crudo Guafita.

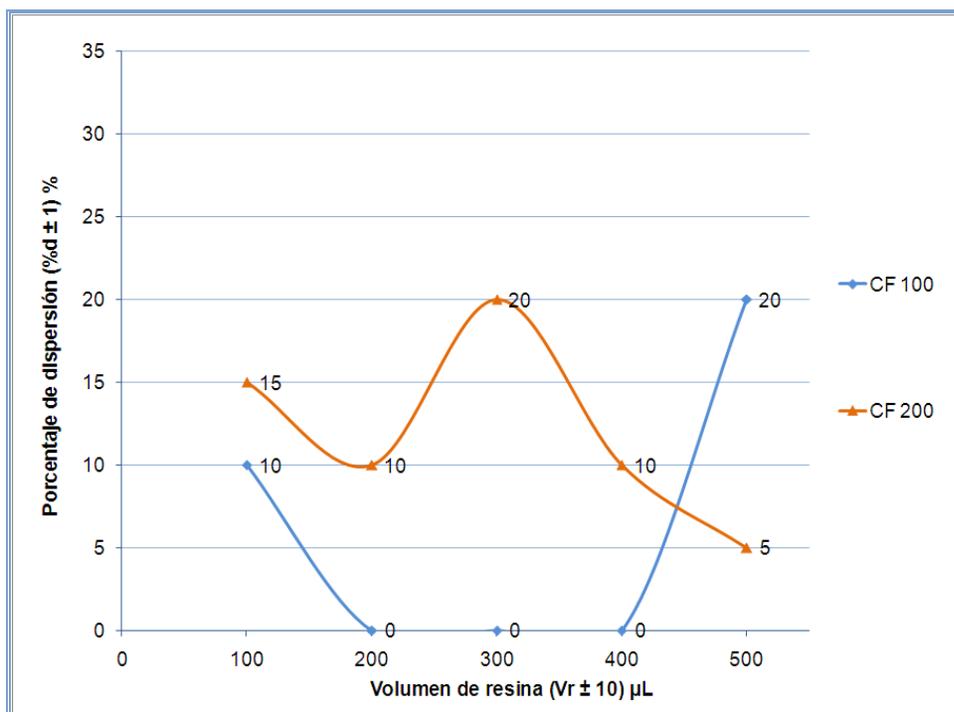


Figura A.21 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μL de crudo Ayacucho.

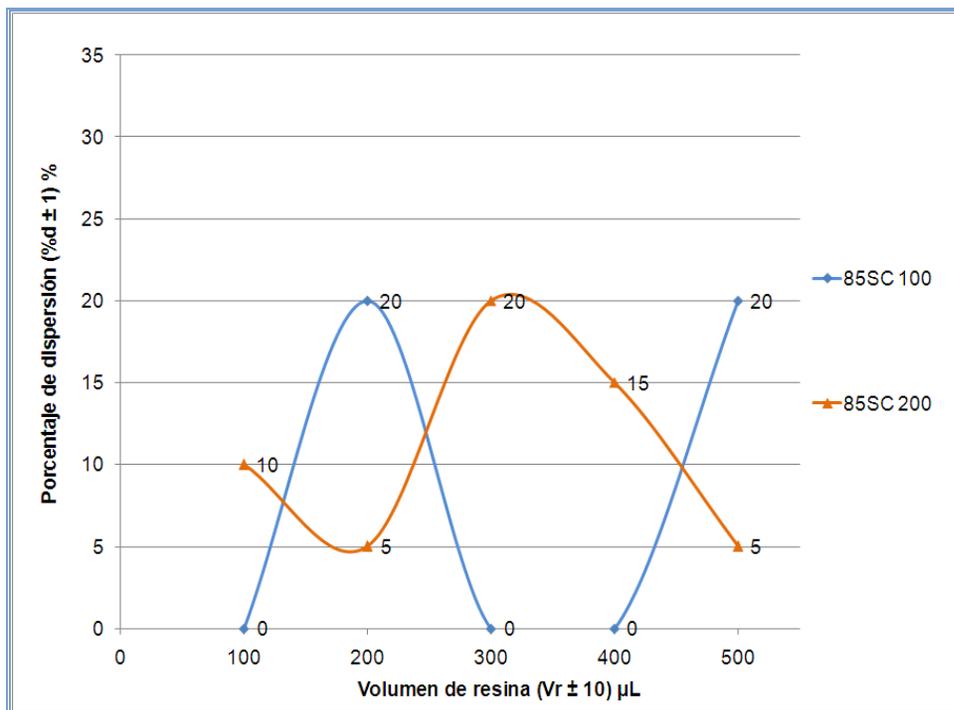


Figura A.22 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

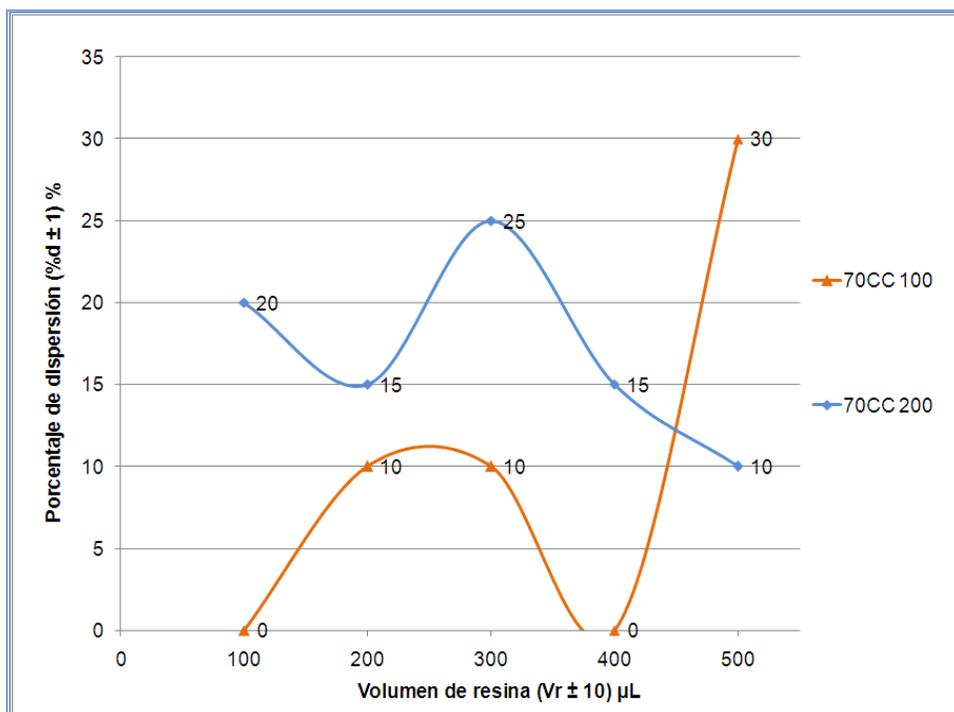


Figura A.23 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

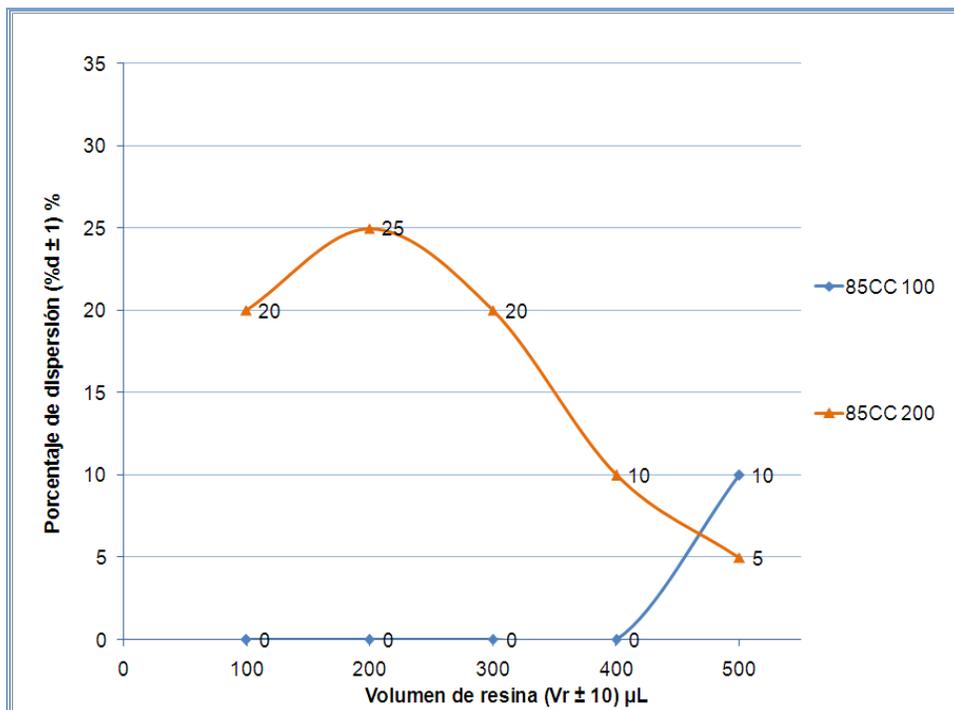


Figura A.24 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

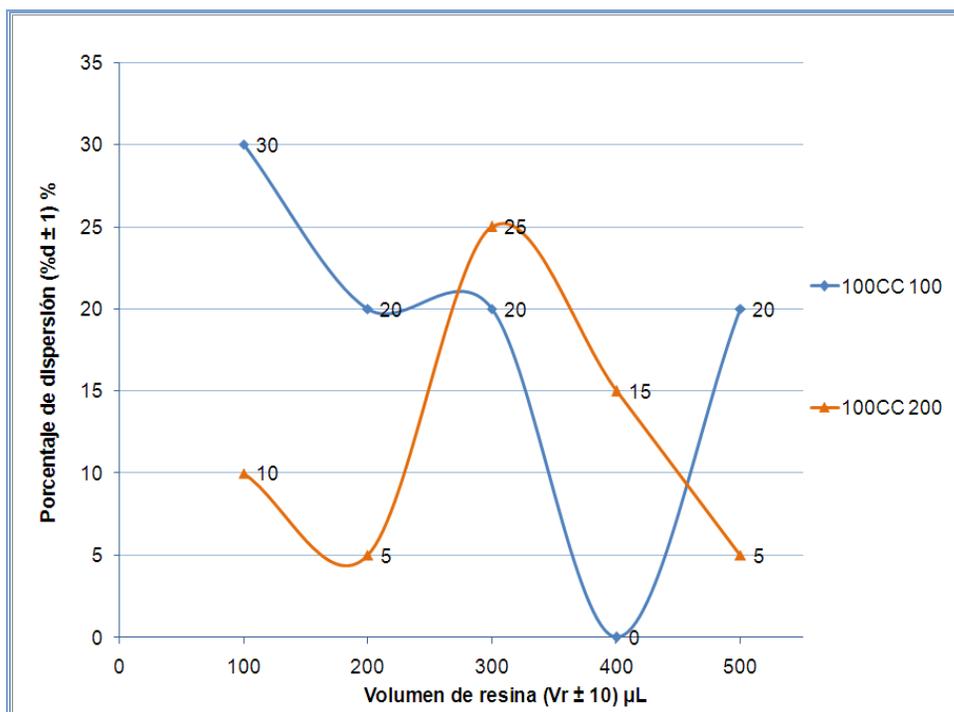


Figura A.25 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

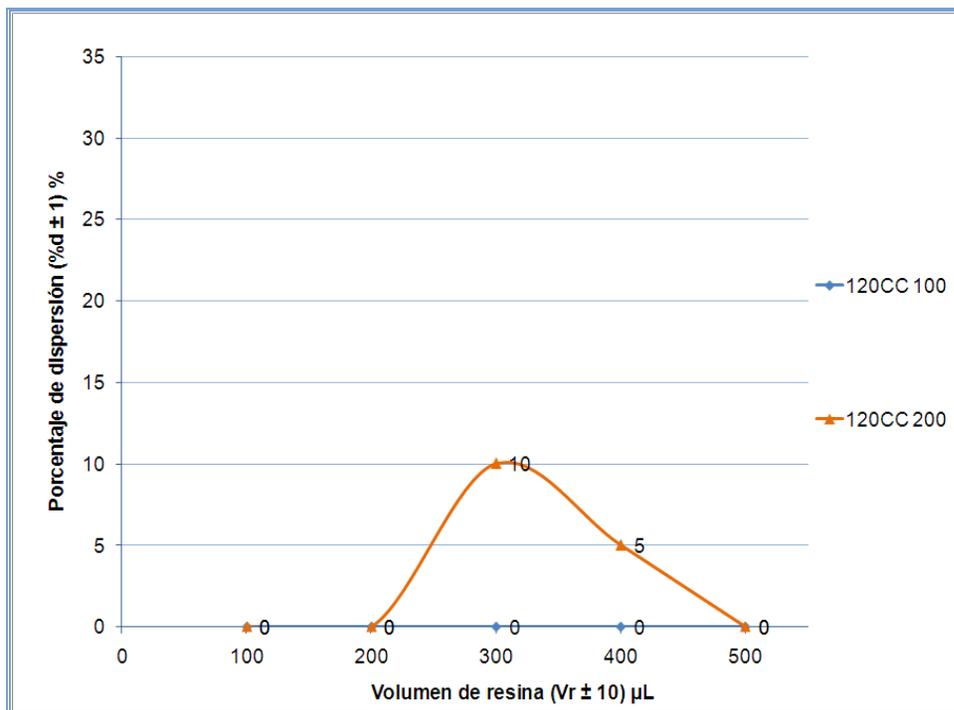


Figura A.26 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

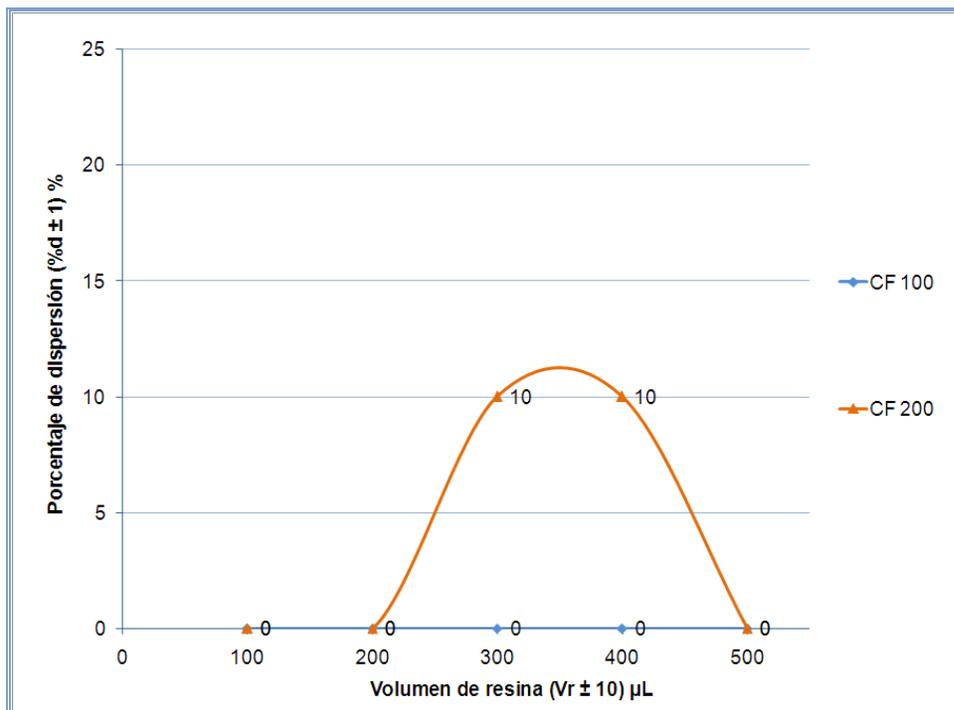


Figura A.27 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.

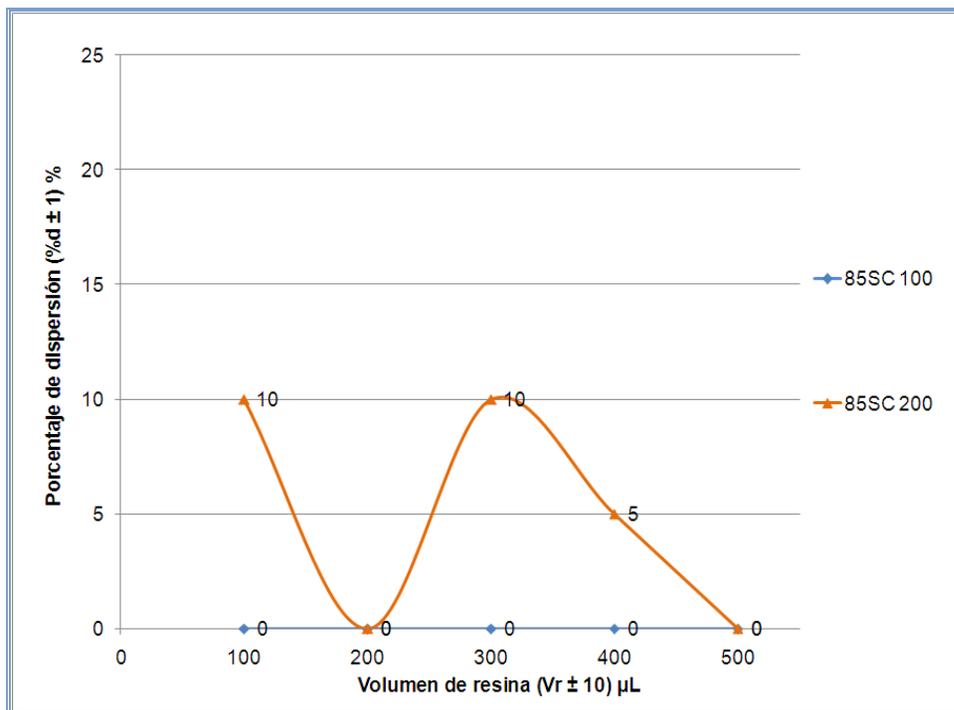


Figura A.28 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.

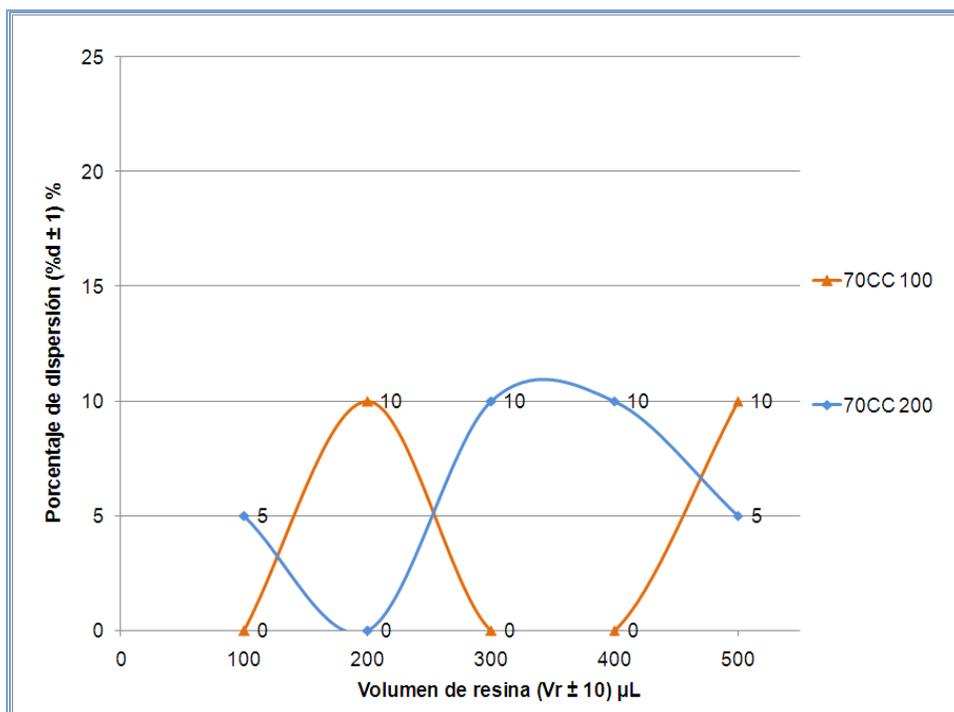


Figura A.29 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.

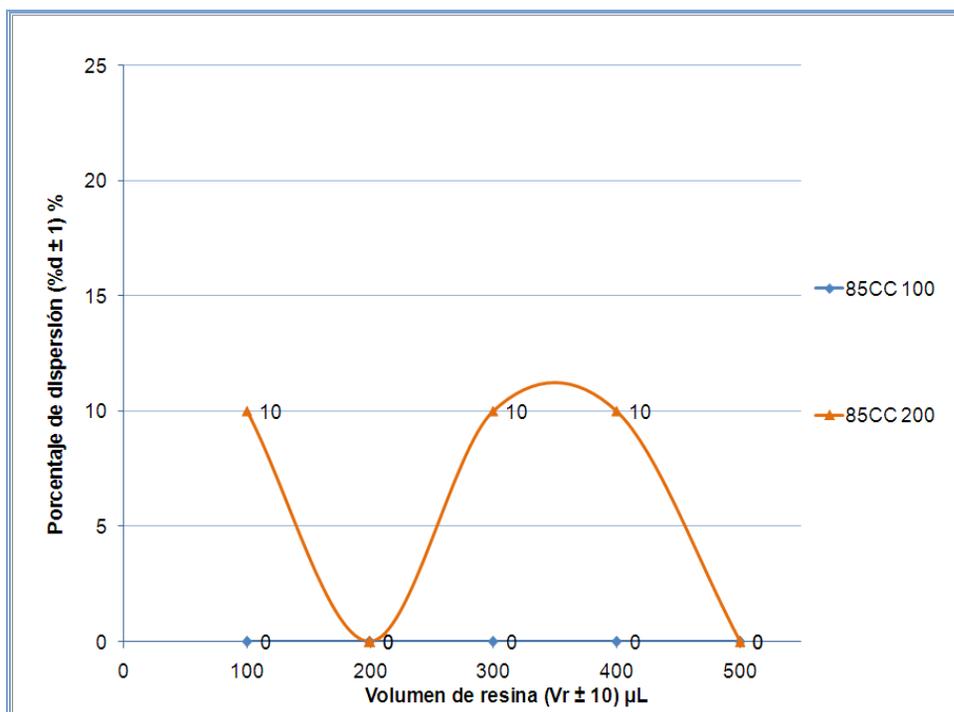


Figura A.30 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.

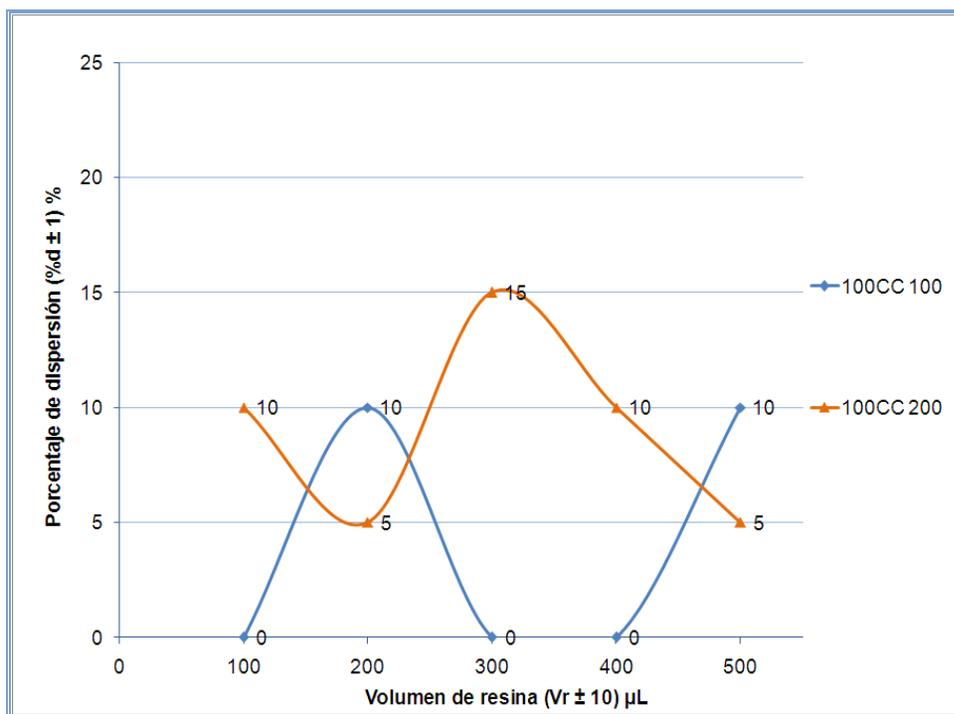


Figura A.31 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

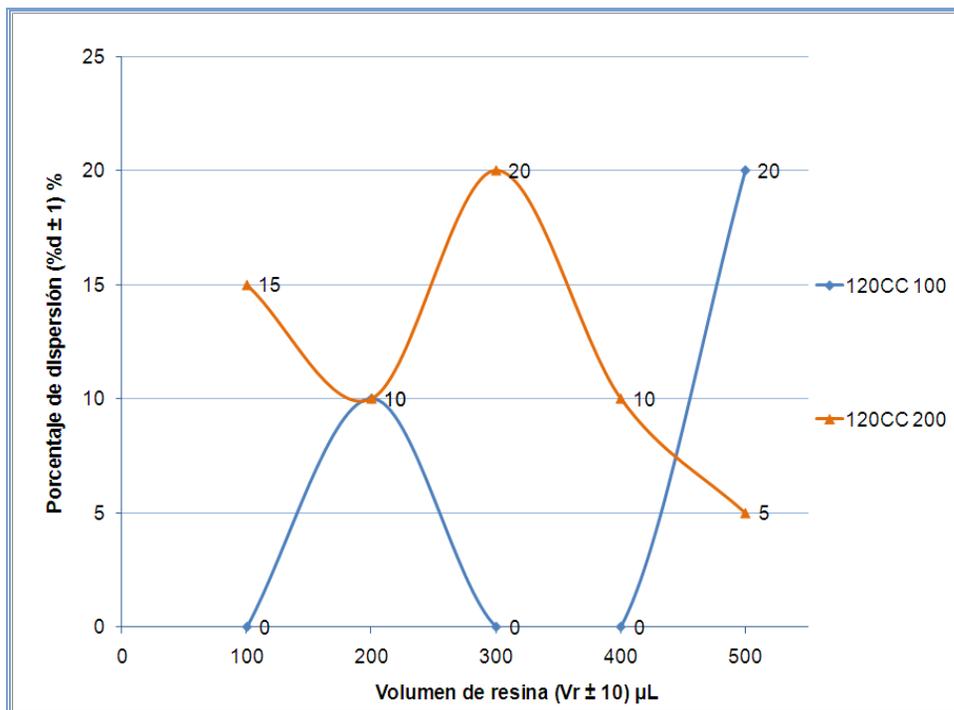


Figura A.32 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.

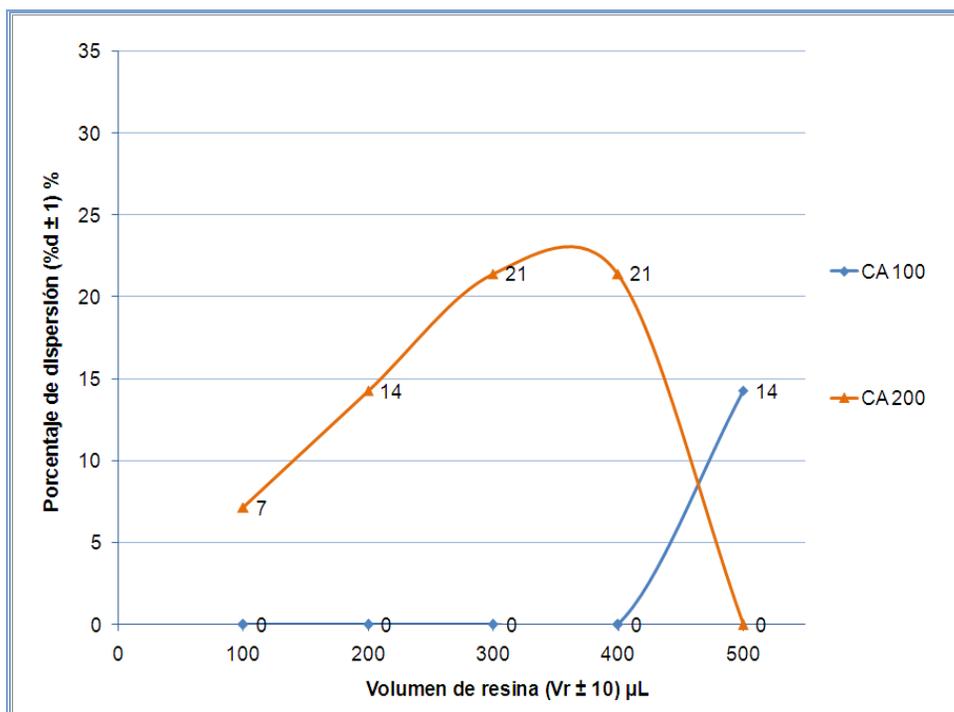


Figura A.33 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.

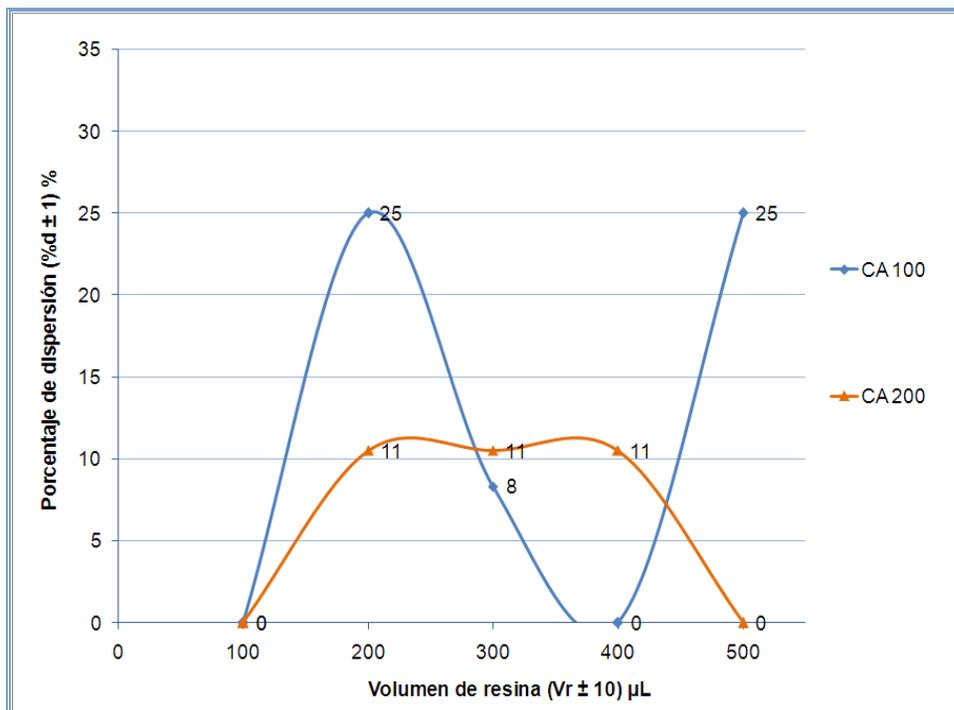


Figura A.34 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 7% de asfalteno.

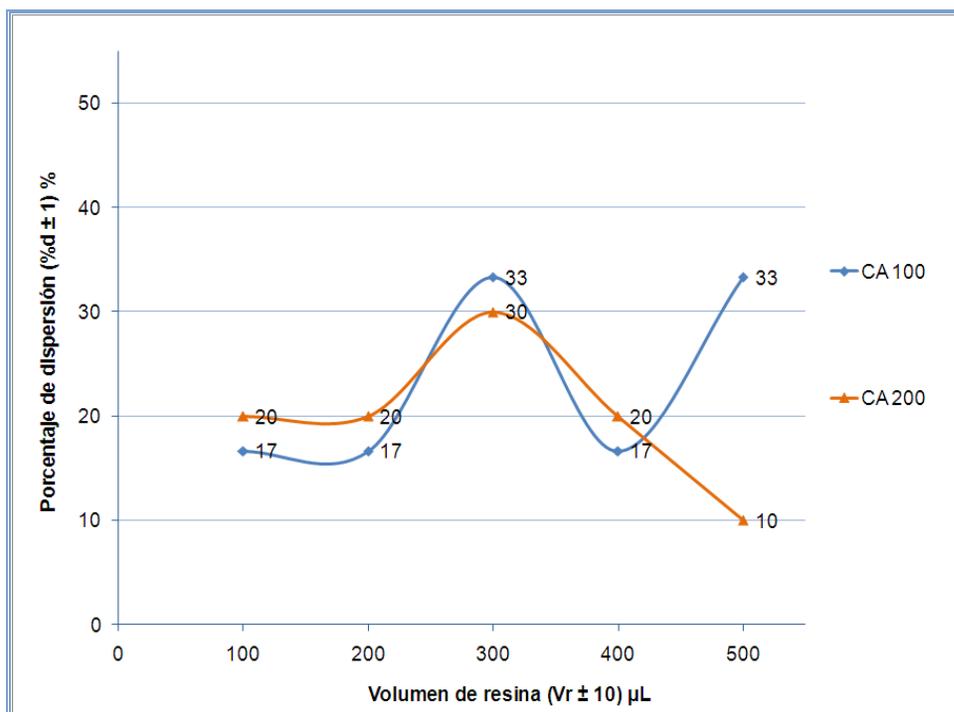


Figura A.35 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) µL de crudo Guafita.

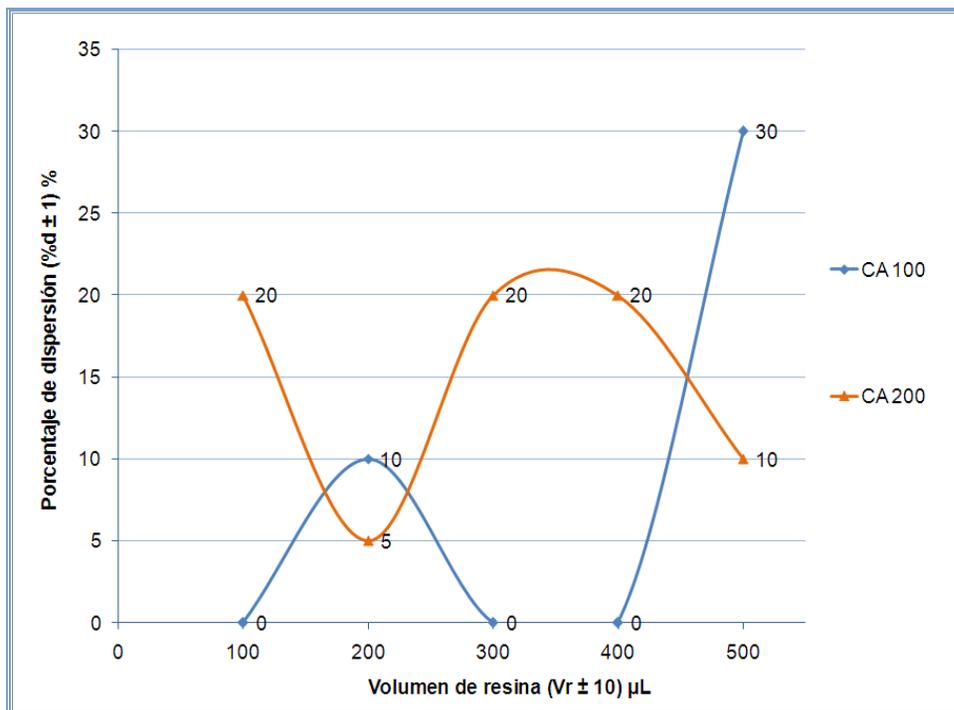


Figura A.36 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) µL de crudo Ayacucho.

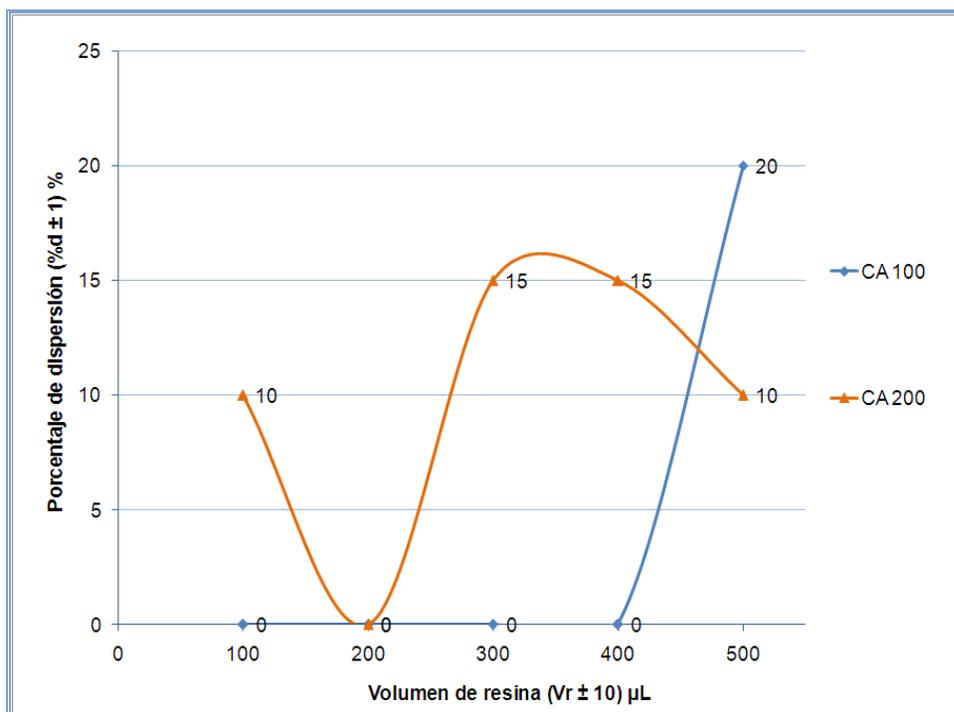


Figura A.37 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) µL de crudo Carabobo.



Tabla A.1 Datos de porcentaje de dispersión para el asfalteno CF y CA utilizando el método de umbral de floculación (UF).

Asfalteno	Porcentaje de resina ($P_r \pm 0,01$) %	Porcentaje de dispersión blanco ($P_{db} \pm 0,01$) %	Porcentaje de dispersión (Pr 0,01) %						
			Tipo de Resina						
			CF	85SC	70CC	85CC	100CC	120CC	CA
CF	0	2,40	0	0	0	0	0	0	0
	0,50		0	0	17	0	0	13	0
	0,75		0	0	21	-	0	17	0
	1,00		0	0	25	0	8	25	0
CA	0,00	2,60	0	0	0	0	0	0	0
	0,50		0	15	12	0	0	8	0
	0,75		0	31	19	-	4	12	0
	1,00		0	38	23	0	19	15	8



INDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
1.1 Proceso de obtención de las resinas del crudo Furrial Hidrotratado.....	6
2.1 Componentes de los hidrocarburos.....	16
2.2 Ubicación del pozo Furrial.....	18
2.3 Representación esquemática de una molécula de asfalteno.....	20
2.4 Estructura del asfalteno de Lagunilla.....	21
2.5 Estructura hipotética del asfalteno Furrial de Venezuela.....	22
2.6 Agregación y precipitación de asfaltenos.....	23
2.7 Estructuras propuestas en el año 1964.....	28
2.8 Estructuras moleculares.....	29
2.9 Estructura molecular promedio propuesta para resinas	29
2.10 Procedimiento de obtención de resinas, ASTM D-2006.....	31
2.11 Procedimiento de obtención de resinas, ASTM D-2007.....	31
2.12 Procedimiento de fraccionamiento de resinas, ASTM D-4124.....	32
2.13 Fraccionamiento del petróleo método ASTMD-4124 modificado.....	33
2.14 Procedimiento modificado IP 143 con resinas definidas por insolubilidad en pentano.....	33
2.15 Método alemán basado en la separación de asfaltenos de las resinas con etilacetato.....	34
3.1 Representación esquemática de actividades para llevar a cabo la investigación.....	40
3.2 Diagrama de flujo para la aplicación del método de dispersión.....	48
4.1 Curva del porcentaje en masa de las fracciones de los crudos en estudio...	52
4.2 Espectro IR de la muestra CF.....	55
4.3 Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 70CC.....	55



4.4	Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 100CC.....	56
4.5	Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 120CC.....	56
4.6	Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF, 70CC, 100CC y 120CC.....	57
4.7	Espectro RMN C ¹³ de resina natural extraída del crudo Furrial.....	58
4.8	Curva de porcentaje de dispersión de las resinas estudiadas en asfalto Furrial.....	67
4.9	Curva de porcentaje de dispersión de las resinas estudiadas en asfalto Ayacucho.....	68
A.1	Espectro RMN C ¹³ del crudo Furrial hidrotratado a 85 bar sin catalizador.....	81
A.2	Espectro RMN C ¹³ del crudo Furrial hidrotratado a 70 bar con catalizador....	82
A.3	Espectro RMN C ¹³ del crudo Furrial hidrotratado a 85 bar con catalizador....	82
A.4	Espectro RMN C ¹³ del crudo Furrial hidrotratado a 100 bar con catalizador...	83
A.5	Espectro RMN C ¹³ del crudo Furrial hidrotratado a 120 bar con catalizador...	83
A.6	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	84
A.7	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	84
A.8	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	85
A.9	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	85
A.10	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	86
A.11	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	86
A.12	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	87
A.13	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) µL de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	87



A.14	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) μ L de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	88
A.15	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) μ L de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	88
A.16	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) μ L de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	89
A.17	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μ L de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	89
A.18	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μ L de crudo Guafita.....	90
A.19	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) μ L de crudo Guafita.....	90
A.20	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μ L de crudo Guafita.....	91
A.21	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	91
A.22	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	92
A.23	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	92
A.24	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	93
A.25	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	93
A.26	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μ L de crudo Ayacucho.....	94
A.27	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina CF con (100 – 200) μ L de crudo Carabobo.....	94
A.28	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85SC con (100 – 200) μ L de crudo Carabobo.....	95
A.29	Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 70CC con (100 –	



200) μL de crudo Carabobo.....	95
A.30 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 85CC con (100 – 200) μL de crudo Carabobo.....	96
A.31 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 100CC con (100 – 200) μL de crudo Ayacucho.....	96
A.32 Gráficas de porcentaje de dispersión utilizando la resina 120CC con (100 – 200) μL de crudo Carabobo.....	97
A.33 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 4% de asfalto.....	97
A.34 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) μL de crudo Furrial con 7% de asfalto.....	98
A.35 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) μL de crudo Guafita.....	98
A.36 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) μL de crudo Ayacucho.....	99
A.37 Gráfica de porcentaje de dispersión utilizando resina del crudo Ayacucho, con (100 – 200) μL de crudo Carabobo.....	99



ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
2.1 Clasificación del crudo según su densidad y gravedad A.P.I.....	17
2.2 Composición elemental y pesos moleculares de resinas de diferentes orígenes.....	25
2.3 Grupos funcionales encontrados en resinas usando IR.....	26
2.4 Composición aromática de asfaltenos y resinas de tres crudos.....	27
3.1 Proporción de volúmenes de crudo y solvente	42
3.2 Proporciones de volúmenes de disolvente adicionados a la columna de adsorción.....	44
3.3 Masa de agente dispersante utilizado en el método de Umbral de Floculación.....	49
4.1 Leyenda de identificación de las muestras.....	50
4.2 Porcentaje en masa de las fracciones de las diferentes muestras en estudio.....	51
4.3 Grupos funcionales presentes en resinas identificados mediante espectros TFIR.....	54
4.4 Relación C_{Sp}^2/C_{Sp}^3 de resinas extraídas del crudo Furrial natural y crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones.....	60
4.5 Porcentaje de precipitado de los blancos.....	61
4.6 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Furrial con 4% de asfalteno.....	62
4.7 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Furrial con 7% de asfalteno.....	63
4.8 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Guafita.....	64
4.9 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Ayacucho...	65
4.10 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Carabobo	66



4.11	Costos de materia prima empleada en la investigación.....	70
4.12	Costos de análisis espectroscópicos para la caracterización de las resinas..	71
4.13	Costos de servicios empleados para la investigación.....	71
4.14	Costos de mano de obra empleados para la investigación.....	71
4.15	Costos totales de obtención y evaluación de las resinas.....	72
4.16	Costos totales de obtención de las resinas.....	72
A.1	Porcentaje de dispersión para el asfalteno CF y CA utilizando el método de umbral de floculación (UF).....	100



ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
Introducción.....	1
CAPITULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	7
1.2.1 Situación actual.....	7
1.2.2 Situación deseada.....	7
1.3 Objetivos.....	8
1.3.1 Objetivo general.....	8
1.3.2 Objetivos específicos.....	8
1.4 Justificación de la investigación.....	9
1.5 Limitaciones.....	10
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	
2.1 Antecedentes.....	11
2.2 Petróleo.....	16
2.2.1 Crudo Furrial.....	17
2.3 Maltenos.....	19
2.4 Asfaltenos.....	20
2.4.1 Características de los asfaltenos.....	21
2.4.2 Estructura de los asfaltenos.....	21
2.4.3 Modelos termodinámicos sobre la deposición de los asfaltenos en el crudo.....	22
2.4.4 Umbral de floculación.....	23
2.5 Resinas.....	24



2.5.1	Composición de las resinas.....	24
2.5.2	Estructura molecular de las resinas.....	26
2.5.3	Propiedades fundamentales de las resinas.....	29
2.5.4	Métodos de obtención de las resinas.....	30
2.6	Reacciones de hidrotratamiento (HDT).....	35
2.6.1	Hidrogenación de aromáticos (HA).....	36
2.6.2	Hidrodesnitrogenación (HDN).....	36
2.6.3	Hidrodesoxigenación (HDO).....	36
2.6.4	Hidrodesulfuración (HDS).....	37
2.6.5	Hidrodesmetalización (HDM).....	37
2.7	Catalizadores empleados en hidrotratamiento (HDT).....	38

CAPITULO III. MARCO METODOLÓGICO

3.1	Tipo de investigación.....	39
3.2	Diseño experimental.....	40
3.2.1	Esquema de trabajo.....	40
3.2.2	Materiales y reactivos.....	41
3.2.2.1	Maltenos modificados por hidrotratamiento a diferentes presiones.....	41
3.2.2.2	Crudos.....	41
3.2.2.3	Gases.....	41
3.2.2.4	Disolventes.....	41
3.2.3	Equipos.....	41
3.3	Metodología.....	42
3.3.1	Fraccionamiento de crudo Furrial y Ayacucho para la obtención de los asfaltenos.....	42
3.3.2	Fraccionamiento de los maltenos del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho para la obtención de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas.....	43
3.3.3	Resonancia Magnética Nuclear C13 (RMN C13).....	45



3.3.4 Espectroscopía Infrarroja (IR) por transformada de Fourier.....	46
3.3.5 Método de dispersión.....	46
3.3.6 Umbral de floculación.....	48

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Fraccionamiento del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho.....	50
4.2 Caracterización del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho.....	51
4.3 Comparación de la estructura molecular de las diferentes resinas.....	53
4.3.1 Espectroscopia Infrarroja	53
4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear C ¹³	57
4.4 Evaluación de la actividad dispersante de las resinas directamente en el crudo.....	60
4.5 Evaluación de la actividad dispersante de las resinas sobre la fracción de asfaltenos.....	67
4.6 Estructura de costo del proceso de obtención y evaluación de las resinas a nivel de laboratorio.....	70
CONCLUSIONES.....	73
RECOMENDACIONES.....	75
BIBLIOGRAFÍA.....	76

APENDICES

Apendice A.....	81
-----------------	----



INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que coexisten en fases sólida, líquida y gaseosa ocurriendo en forma natural en depósitos de roca sedimentaria, cuyo origen es de tipo orgánico. Su color varía entre ámbar y negro, y está constituido por cuatro fracciones las cuales interactúan entre sí para dar comportamientos específicos a cada tipo de crudo. Estas fracciones son: aromáticos, saturados, asfaltenos y resinas.

Los asfaltenos constituyen la fracción más polar, pesada y menos volátil del crudo y en ellos se pueden encontrar una mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y anillos aromáticos condensados de alto peso molecular, con un alto contenido de heteroátomos entre ellos nitrógeno, oxígeno y azufre; encontrándose también la presencia de metales como níquel y vanadio, entre otros. Todas estas características hacen de los asfaltenos la fracción más inestable del petróleo, propensa a precipitar en el crudo a medida que varias de sus moléculas se atraen hasta formar flóculos incapaces de mantenerse en disolución.

Las resinas por su parte constituyen la fracción del crudo soluble en solventes orgánicos excepto en alcoholes de baja masa molecular y acetona; estos poseen una estructura compuesta por una parte polar y otra apolar y su papel dentro del petróleo es de suma importancia debido a que se comportan como medio estabilizante de los asfaltenos ayudando a que esta fracción sólida se mantenga en disolución.

Actualmente uno de los principales problemas asociados a la extracción y transporte de petróleo es la deposición de los asfaltenos, lo cual trae como consecuencia la formación de incrustaciones en oleoductos, requiriendo una inversión económica importante para realizar mantenimiento periódico en estos sistemas de transporte de crudos. En relación a esto, la industria petrolera ha venido desarrollando compuestos que sean capaces de favorecer la solubilidad de los asfaltenos en el crudo y así evitar su perjudicial precipitación al momento de realizar su extracción y transporte.

La mayoría de estos compuestos usados actualmente para favorecer la solubilidad de los asfaltenos son sintetizados a nivel de laboratorio, su materia prima es



importada y tiene un costo elevado, aunado a que muchos de ellos son de naturaleza aromática lo que hace que generen un profundo impacto ambiental.

Debido a esto, y tomando en cuenta la tendencia natural de las resinas del crudo a estabilizar los asfaltenos, los científicos han venido estudiando la posibilidad de extraer las resinas del crudo y utilizarlas como agentes peptizantes de los asfaltenos en su mismo crudo o en otros, lo cual generaría una interesante alternativa de dispersión.

En Venezuela un porcentaje apreciable del crudo refinado diariamente es extraído del campo Furrial, el cual se encuentra situado en el estado Monagas, el crudo Furrial presenta problemas importantes en cuanto a la precipitación de sus asfaltenos, hecho que se debe a un mal papel estabilizante de sus resinas, sin embargo se espera que al someter este crudo a reacciones de hidrot ratamiento la estructura de sus fracciones varíen haciendo sus resinas más estables y por ende sus asfaltenos mas solubles.

En este orden de ideas, el objetivo general fue evaluar las resinas modificadas del crudo Furrial hidrot ratado a diferentes presiones como dispersante de los asfaltenos en el petróleo, para así generar una nueva alternativa a la hora de requerir un compuesto que mejore la solubilidad de estos asfaltenos, que además no genere problemas de contaminación ambiental y que no presente limitaciones con respecto al alcance de su materia prima.



CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En esta sección se presenta una breve descripción del problema en estudio, así como la situación actual y deseada, que permiten establecer lo que se tiene y lo que se quiere alcanzar a través de este proyecto de investigación. De igual manera se dan a conocer el objetivo general, los objetivos específicos y se exponen las razones que justifican la realización del proyecto, las limitaciones y el alcance del mismo.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACyT), ha venido desarrollando actividades de investigación, aportando conocimientos en las áreas de interés tecnológico para nuestro país. El desarrollo de los proyectos de investigación es realizado en el Laboratorio de Investigación del Departamento de Química de la referida facultad proporcionando apoyo a los estudiantes, instrucción para la utilización de los equipos y asesorías para el desarrollo de la experimentación.

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos pesados y livianos de cadenas carbonadas, posee un amplio intervalo de ebullición, se encuentra como una mezcla en estado sólido, líquido y gas en el subsuelo, y permanece generalmente como líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Según el orden decreciente de la gravedad API, el petróleo se clasifica como: liviano entre (31° a 39°) °API, mediano entre (22° a 31°) °API, pesado entre (10° a 22°) °API y extra-pesado menores a 10 °API.

Los crudos se caracterizan por presentar un sistema coloidal constituido por fracciones conocidas como: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, las cuales hacen de estos una masa estable. Al conjunto formado por aromáticos, saturados y resinas se denomina maltenos y conforman en el petróleo una fase continua, mientras



que los asfaltenos constituyen en el crudo una fase dispersa, por esta razón se considera que el petróleo esta formado por dos fracciones: maltenos y asfaltenos.

Los crudos que tienen mayor valor agregado para la industria petrolera, son los livianos y medianos; y esto se debe a que los procesos relacionados con la extracción, refinación y transporte de estos son relativamente fáciles comparados con los crudos pesados y extra-pesados, los cuales no presentan esta ventaja.

En la actualidad, la industria petrolera constituye la fuente de energía más importante a nivel mundial y esto hace que Venezuela, siendo uno de los principales productores de este combustible, perciba grandes divisas producto de la comercialización de este hidrocarburo con diferentes países, por lo tanto resulta factible y necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que optimicen los procesos involucrados en esta industria.

Los asfaltenos son compuestos de gran masa molecular que se encuentran en el crudo como partículas suspendidas en una fase dispersa y que debido a su tendencia a precipitar en los procesos de extracción, refinación, transporte y almacenamiento de crudo, crean incrustaciones que se dan lugar en las tuberías de perforación, en las paredes de los tanques de almacenamiento, desactivan los catalizadores en los procesos de refinación, etc., constituyendo uno de los principales problemas que presenta la industria del petróleo.

Como consecuencia de esto la industria química ha venido desarrollando tecnologías que aporten alternativas sobre compuestos que proporcionen estabilidad a la fracción de asfaltenos ayudándolos a mantenerse en solución, evitando que estos precipiten.

Actualmente en la industria del crudo se utilizan dispersantes sintéticos para la estabilización de los asfaltenos en el petróleo; estos dispersantes a pesar de representar una alternativa de solución al problema de las incrustaciones y taponamientos causadas por esta fracción del crudo, también se traducen en una inversión millonaria debido a que la materia prima para generarlos es traída desde otros países



Aunque en la mayoría de los casos las inversiones asociadas a la adquisición de materias primas para la producción de dispersantes sintéticos resulten económicamente factibles, los científicos no han cesado en la búsqueda de nuevas alternativas que promuevan una dispersión efectiva de los asfaltenos al más bajo costo de producción.

Con este trabajo de investigación se busca evaluar las resinas modificadas producto del Hidrotratamiento (HDT), extraídas del malteno Furrial, como un posible dispersante de la fracción de asfaltenos en el crudo, lo cual se llevará a cabo con la utilización de diferentes solventes con los que se fraccionará el malteno, para así obtener las resinas, y finalmente evaluar su poder dispersante en los asfaltenos, lo cual de comprobarse si eficacia significaría además de una nueva tecnología de dispersión, una disminución considerable en los costos debido a que el medio dispersante sería extraído directamente del propio crudo y se estaría eliminando costos adicionales por materia prima importada para la producción de dispersantes sintéticos.

El método por el cual se regirá esta investigación para llevar a cabo el fraccionamiento del malteno recibe el nombre de SAR (Saturados, Aromáticos y Resinas), el cual consiste básicamente en agregar la muestra del malteno a una columna cromatográfica previamente llena con sílice gel activada y debidamente empacada, y un solvente que dependerá de la fracción de malteno que se quiera separar.

Para el fraccionamiento de un malteno se usan principalmente tres solventes: hexano, el cual permitirá que los saturados se separen del resto de las fracciones; tolueno, que servirá para obtener los aromáticos y por último metanol, el cual será el solvente que arrastrará las resinas, como se puede apreciar en la Figura 1.1.

La relación recomendada entre gramos de muestra de malteno y de sílice gel activada es 1:30 respectivamente, así por cada gramo de muestra que se quiera fraccionar se deberán adicionar a la columna 30 gramos de sílice activada.

La función de la sílice en las columnas de cromatografía es servir como medio para el fraccionamiento del malteno y la activación de este consiste en dejarla por un



tiempo mayor a 8 (ocho) horas en una estufa a una temperatura superior que la temperatura de ebullición del agua, esto con la finalidad de evaporar toda la humedad contenida en los poros de la sílice gel, ya que de no ser así la muestra de malteno bajaría por gravedad a lo largo de la columna sin sufrir ningún tipo de separación o fraccionamiento

Es importante resaltar que una mala activación de la sílice traería como consecuencia que tanto la muestra de malteno como la cantidad de sílice utilizada en la columna se perdieran.

A continuación se muestra un esquema resumido del método de fraccionamiento SAR.

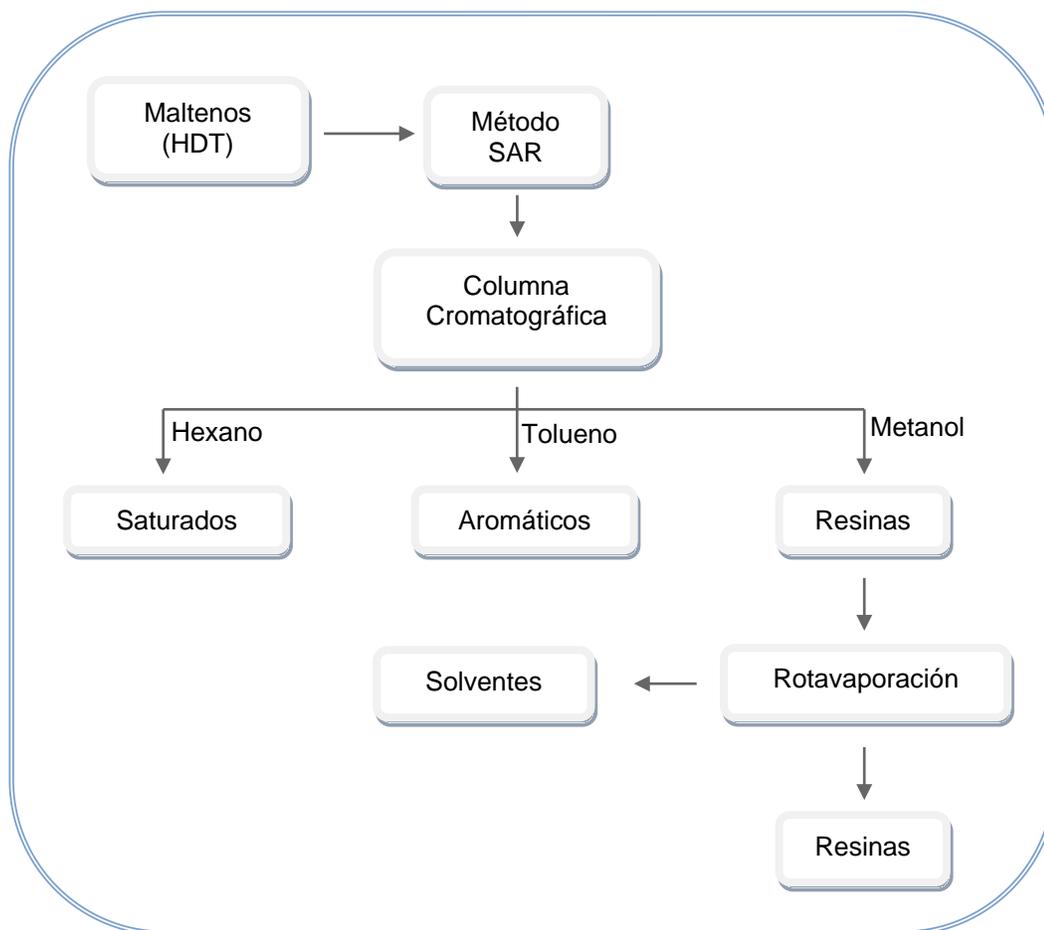


Figura 1.1 Proceso de obtención de las resinas del crudo Furrial Hidrotratado.



1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El principal problema que presenta la industria petrolera, es la precipitación de los asfaltenos, trayendo consigo gastos en mantenimiento o cambio de los equipos, y se quiere sustituir los dispersantes sintéticos por su elevado costo, por lo que se busca nuevos métodos de dispersión de bajo costo, para la estabilización de estos en el crudo evitando su precipitación.

1.2.1 Situación actual

El crudo extraído por las industrias petroleras, requiere un tratamiento químico especial que consiste en utilizar dispersantes sintéticos para lograr estabilizar la fracción de asfaltenos en el crudo, evitando que estos precipiten a lo largo del proceso de extracción, refinación, entre otros.

Las sustancias utilizadas actualmente como dispersantes tienen un costo elevado de producción debido a que sus materias primas no se pueden obtener dentro de las fronteras venezolanas

En el Laboratorio de Investigaciones de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACyT) se tiene crudo furrial el cual es un híbrido del petróleo muy inestable y con tendencia a la precipitación, este fue sometido a un proceso de hidrotratamiento con el que se espera cambios a nivel de estabilidad en la fracción de resina de este.

1.2.2 Situación deseada

Se quiere comprobar el poder dispersante de las resinas obtenidas a partir del malteno furrial sobre la fracción de asfaltenos del petróleo, comparándolas con resinas naturales sin hidrotratar tanto de crudo furrial como de otros crudos y con dispersantes sintéticos para evitar la precipitación de los asfaltenos.

En cuanto al alcance de la investigación se pretende lograr el mayor efecto dispersante del producto desarrollado, así como también obtener los más bajos costos de manufactura con relación a los dispersantes comerciales.



1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Evaluar las resinas modificadas del crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones, como posible dispersante de los asfaltenos en el petróleo con la finalidad de generar un método de dispersión efectivo y económicamente factible.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Fraccionar el crudo Furrial hidrotratado y no hidrotratado mediante el método SARA con la finalidad de obtener las fracciones: asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas.
2. Determinar los porcentajes en peso de las fracciones de crudo Furrial hidrotratado y no hidrotratado a fin de observar los cambios que presentan.
3. Estudiar las resinas del crudo Furrial hidrotratado con las técnicas de RMN, C^{13} e Infrarrojo, con el objeto de conocer los cambios en su estructura molecular.
4. Analizar la actividad dispersante de las resinas en los asfaltenos utilizando para ello el método de dispersión, con el propósito de medir el poder estabilizante de estas.
5. Analizar la actividad dispersante de las resinas utilizando para ello el método de umbral de floculación, con la intención de medir el poder estabilizante de estas.
6. Analizar la actividad dispersante de resinas naturales a fin de compararla con la actividad de las resinas que se están estudiando.
7. Determinar la estructura de costos del proceso, con la finalidad de obtener el costo de elaboración a nivel de laboratorio.



1.4 JUSTIFICACIÓN

La propuesta de la utilización de resinas modificadas como dispersante de los asfaltenos en el crudo proporciona una innovadora solución al problema de la precipitación de los asfaltenos, ya que además de que propicia la creación de una nueva rama en la industria de los dispersantes, los costos asociados son considerablemente menores a las tecnologías existentes y usadas actualmente.

Desde el punto de vista socio-ambiental esta investigación contribuirá a disminuir los efectos tóxicos y dañinos que causan muchos de los dispersantes sintéticos sobre el medio ambiente y sobre las personas que los manejan, generando así la alternativa más segura a la hora de recurrir a un método de dispersión de la fracción de asfaltenos en el crudo.

En cuanto a la conveniencia, este trabajo aportará grandes beneficios a la industria petrolera debido a que el medio dispersante que se usará para estabilizar los asfaltenos en el petróleo será extraído del mismo crudo, y esto permitirá el ahorro de grandes cantidades de dinero ya que la materia prima usada para la fabricación de los dispersantes sintéticos es importada y en su mayoría muy costosa.

Es importante recalcar que durante la elaboración de este proyecto se llevarán a cabo prácticas que reforzaran conocimientos y habilidades adquiridas a lo largo de la carrera universitaria, específicamente en el área de química orgánica, además de requerir el manejo de información y conocimientos no impartidos en los cursos de pregrado de la Escuela de Ingeniería Química, demandando la revisión y la documentación extensa en áreas de escaso dominio previo lo cual contribuirá al crecimiento profesional de los investigadores o tesisistas que en ella trabajaran.

Por otro lado, la realización de esta investigación realzará el nombre de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, debido a que proporcionará información inédita acerca de un nuevo método de dispersión de los asfaltenos en el petróleo basado fundamentalmente en el uso de resinas extraídas del crudo previamente hidrotratado.



1.5 LIMITACIONES

Entre las limitaciones más relevantes para llevar a cabo la investigación se tienen:

1. La dificultad para trabajar con las resinas extraídas del crudo debido a que son compuestos que se oxidan fácilmente y si esto ocurre se perdería la muestra afectada.
2. La gran viscosidad que presentan las resinas, lo que hace que resulten muy difíciles de manejar al momento de tomar las muestra para la realización de las diferentes pruebas involucradas en la investigación.
3. Tiempo establecido para la culminación del trabajo de grado.
4. Número y tiempo de las pruebas necesarias para llevar a cabo el estudio experimental.
5. El análisis de Resonancia Magnética Nuclear de carbono, que se realizará en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. (IVIC).
6. Los problemas existentes actualmente en las instalaciones de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT) en cuyos laboratorios se realizarán casi la totalidad de las experiencias prácticas relacionadas con la investigación.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

En esta sección se presentan trabajos especiales de grado, investigaciones y proyectos científicos que sirven de apoyo a la investigación a llevar a cabo, los cuales desarrollaron objetivos similares a los planteados en el presente trabajo.

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 Reyes V; Riascos J. (2007). Desarrollo y evaluación del compuesto N,N,N'-trimetil-N'-hexadecil-1,3-propanadiamina como dispersante de la fracción de asfaltenos en el petróleo. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

En esta investigación se propuso la utilización del compuesto N,N,N'-trimetil-N'-hexadecil-1,3-propanadiamina (THPD), el cual presenta una estructura anfifílica, para la estabilización de asfaltenos en el crudo, y tuvo como objetivo principal sintetizar el compuesto THPD y evaluar su actividad dispersante de la fracción de asfaltenos.

Para el desarrollo de esta investigación se procedió a sintetizar el compuesto mediante el mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica alifática bimolecular (S_{N_2}), luego se realizó la separación de los asfaltenos y las resinas del crudo Ayacucho y Furrial, y finalmente se evaluó la actividad dispersante del THPD y se comparó con el efecto producido por la resina y un dispersante comercial, empleando las técnicas de UV-visible y umbral de floculación (UF) para los asfaltenos extraídos y el método de dispersión aplicado a crudos de distinta naturaleza.

La conclusión más resaltante de este estudio, fué que durante los ensayos de peptización (dispersión), se encontró que la presencia del THPD en la mezcla asfalteno-



tolueno-n-heptano, favoreció las interacciones ácido-base con las moléculas de asfaltenos, estabilizando así estas macromoléculas, encontrándose para el método de dispersión mejores resultados para los crudos Furrial, Boscán y Ayacucho, ya que se obtuvieron los más altos porcentajes de dispersión para las técnicas de UV-visible y UF.

2.1.2 Cárdenas, I. (2005). Estudio de la fracción malténica del crudo Furrial después de hidrotratamiento (HDT) del crudo empleando como catalizador NiMoS soportados sobre γ -Alúmina. FACyT, Universidad de Carabobo, Venezuela.

La investigación tuvo como objetivo estudiar el efecto de las reacciones de HDT sobre el crudo Furrial, empleando como catalizador el NiMoS en diferentes proporciones soportado sobre γ -Alúmina.

Se concluyó que por efecto de las reacciones de hidrotratamiento las resinas se vieron afectadas, aumentando el porcentaje en masa de los saturados y de los aromáticos.

Se encuentra que la similitud con nuestro trabajo de investigación es que las fracciones malténicas estudiadas fueron extraídas del crudo Furrial.

2.1.3 Silva, F. y Salas R. (2005). Estudio de las interacciones asfaltenos-resinas, empleando isotermas de adsorción: correlación con su estabilidad coloidal en el petróleo. Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

El objetivo de este trabajo fue analizar las interacciones entre resinas y asfaltenos mediante la construcción de isotermas de adsorción, entre las fracciones de asfaltenos y resinas provenientes del crudo Guafita en n-heptano a 25 °C, con el fin de obtener información útil para el diagnóstico y la prevención de problemas asociados a la precipitación de asfaltenos en el petróleo.

La principal conclusión fue que para el sistema resina-asfalteno-sílice gel activada y no activada, mostraron un comportamiento tipo Langmuir obteniendo una



mayor afinidad de las resinas para este sistema comparado con el sistema isoterma resina-asfalteno.

La similitud con nuestro trabajo es que se desea conocer la interacción que hay entre la resina y el asfalteno para así predecir el comportamiento de la resina utilizándola como dispersante del asfalteno, para así evitar la precipitación de este en el petróleo.

2.1.4 Castro L., Gallardo L. (2005). **Mejoramiento de las propiedades de los asfaltenos del crudo Guafita (Edo. Apure) para ser probados en Hidrotratamiento.** Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

El objetivo principal que persiguió este estudio fue mejorar las propiedades de las fracciones del crudo Guafita (mediano), utilizando metales alternativos para ser evaluadas en hidrotratamiento. De esta manera verificar los cambios que pudieron haberse generado producto de la inserción del metal.

Se concluyó que el método de inserción del metal por fase homogénea resultó más efectivo, alterando el ambiente químico del asfalteno, obteniéndose resultados más favorables en las reacciones de HDT a las condiciones de operación dadas.

La aplicación de HDT al crudo para comparar las características fisicoquímicas de este con respecto al crudo no hidrotratado, le atribuye a este estudio una semejanza con respecto a nuestro trabajo de investigación.

2.1.5 Douda, J., Llanos M. E., Álvarez R. y Navarrete J. (2004). **Estructuras de complejos asfalteno-resina Maya a través de fracciones extraídas del análisis Soxhlet.** Instituto Mexicano del Petróleo, México. Energy & Fuels, 18, 736-742.

En la presente investigación se analizaron una serie de fracciones del maltenos extraídas de una muestra de asfalteno Maya, que fue expuesta a un proceso de purificación usando las técnicas de extracción Soxhlet. Estas fracciones fueron analizadas en detalle vía espectrometría de masa de desorción por campo (FDMS),



espectrometría de masa de impacto de electrones (EIMS), y técnicas de espectroscopia infrarroja de transformación de Fourier (FTIR).

La principal conclusión fue que la estructura de la muestra de malteno es dependiente de los tiempos de extracción. Tentativamente, concluyeron que los “núcleos” de asfalteno presentan una dependencia estructural. El centro del “núcleo” del asfalteno es más aromático y más polar, en comparación con la periferia. Los datos presentados en este trabajo son útiles para la caracterización química de asfalteno y resinas. Pudiéndose utilizar para modelar la estructura molecular y los potenciales de interacción intermolecular. El modo funcional y parámetros de tales potenciales son indispensables para estudiar, predecir, e impedir la formación de agregados de asfalteno en petróleo crudo.

Al igual que en nuestro trabajo, este estudio del Instituto Mexicano del Petróleo, procuró conocer la interacción que existe entre la resina y el asfalteno, para así predecir el comportamiento de la resina utilizándola como dispersante del asfalteno.

2.1.6 Kolster, M. (2003). Contribución al estudio estructural de la fracción resina de crudos venezolanos. Correlación con la estabilización de los asfaltenos en el petróleo. FACyT. Universidad de Carabobo. Venezuela.

En esta investigación se analizó la relación que tienen las fracciones de resinas con la estabilización de los asfaltenos en los crudos venezolanos, con el fin de plantear procedimientos para evitar la deposición de estos sólidos los cuales son muy perjudiciales para el proceso de extracción y refinación del crudo venezolano.

La conclusión más resaltante fue que las resinas polares siendo insoluble en disolventes parafínicos como el n-heptano y un disolvente aromático como el tolueno, las masas moleculares promedios determinados por VPO mostraron mayor complejidad y mayor tendencia agregativa de cada fracción, estas resinas deben poseer dentro de su estructura anillos aromáticos altamente condensados o sustituidos por pequeñas cadenas alifáticas con un gran contenido de heteroátomos. Se concluyó que las resinas son responsables de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.



Se resalta que la principal analogía de esta investigación con respecto a la nuestra, es que se estudió como influyen las estructuras de las resinas con respecto al comportamiento que tienen estas con el asfalteno, para así ser utilizada como dispersante de este y difiere que en nuestro caso las muestras de crudo usado fueron sometidas previamente a un HDT.

2.1.7 Buenrostro E., Espinosa M., Ivar S. y Lira C. (2001). La Caracterización de asfaltenos y resinas de los crudos Mexicanos problemáticos. Laboratorio de Investigación Termodinámico, Instituto Mexicano del Petróleo, México. PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, 19(3&4), 299–316.

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo la caracterización de asfaltenos y resinas de crudos Mexicanos con problemas de precipitación, mediante los métodos de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), composición elemental (CHNSO), y la determinación de metales y masas moleculares usando cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). Las técnicas de RMN fueron aplicadas a dos muestras del asfaltenos. El alcance global del trabajo fue tener una mejor comprensión de la naturaleza de la estabilidad del asfalteno en un nivel molecular en estos petróleos problemáticos.

Se concluyó que aunque la proporción resina asfalteno fuese alta, la estabilidad de los asfaltenos fue baja por el material sólido encontrado en las muestras. Las resinas por otra parte carecieron de largas cadenas alquílicas. Asumiendo que la presencia de largas cadenas le da una mayor contribución al poder equilibrante a las resinas, se nota que las resinas investigadas tienen muy poca actividad. Al mismo tiempo un alto contenido de saturados entregaría el crudo un disolvente pobre en asfalteno.

Análogamente a nuestro trabajo, esta publicación buscó conocer la interacción que hay entre la resina y el asfalteno, para así predecir el comportamiento de la resina extraída del petróleo para ser utilizada como dispersante del asfalteno.



2.2 PETRÓLEO

La palabra petróleo significa aceite de piedra, siendo esta una mezcla compleja de hidrocarburos que coexisten en fases sólida, líquida y gas ocurriendo en forma natural en depósitos de roca sedimentaria, cuyo origen es de tipo orgánico. Su color varía entre ámbar y negro (Sequera y Flores, 2006).

En cuanto a la composición elemental el petróleo está constituido por varios hidrocarburos, los cuales a su vez se dividen según las estructuras que forman, en tres componentes:

- **Parafinas o alcanos:** son hidrocarburos saturados homólogos al metano (CH_4). Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$, siendo su contenido en el crudo aproximadamente del 35% (Rodríguez, 1996). (Ver Figura 2.1a)
- **Cicloparafinas-Naftenos:** son hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopentano (C_5H_{10}) y del ciclohexano (C_6H_{12}). Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo en contacto con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es C_nH_{2n} . Siendo su contenido en el crudo aproximadamente del 50% (Rodríguez, 1996). (Ver Figura 2.1b)
- **Aromáticos:** son hidrocarburos cíclicos insaturados constituidos por el benceno (C_6H_6) y sus homólogos. Raramente se encuentran por encima del 15% del total del crudo y frecuentemente se concentran en las fracciones más pesadas. Su fórmula general es C_nH_n (Rodríguez, 1996). (Ver Figura 2.1c)

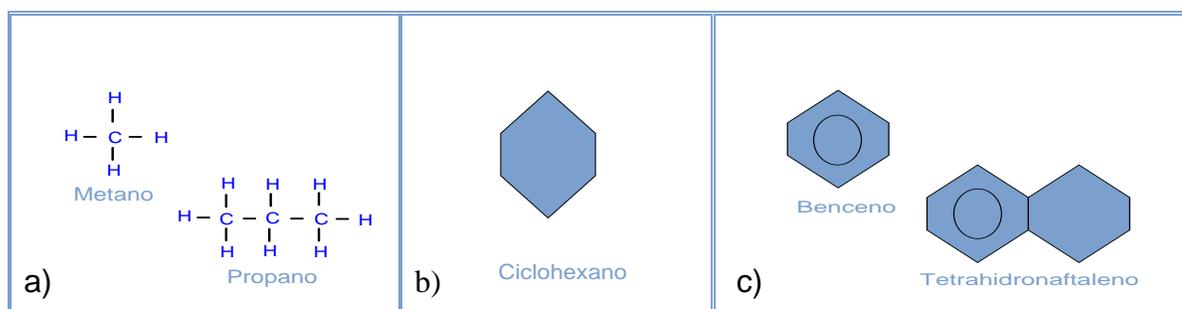


Figura 2.1 Componentes de los hidrocarburos.

Fuente: Wade, (1993)



Además se puede decir que según el número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que conformen los crudos, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo en liviano, mediano, pesado y extrapesado de acuerdo a su gravedad específica, medida en grados °API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo); que esta asociada al contenido relativo de las fracciones que lo conforman como: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Tal como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación del crudo según su densidad y gravedad A.P.I.

Crudo	Densidad (g / mL)	Gravedad (Grados A.P.I.)
Extrapesado	> 1,0	≤ 10
Pesado	0,92-1,0	10-22
Mediano	0,87-0,92	22-31
Liviano	0,83-0,87	31-39

Fuente: Instituto Mexicano del Petróleo, (2003).

En la actualidad el petróleo es la principal fuente de energía de los países industrializados, donde se han procesado distintos tipos de crudo y desarrollado numerosas técnicas para la obtención de productos beneficiosos.

2.2.1 CRUDO FURRIAL

El Furrial es un campo petrolero situado al este de Venezuela, se encuentra en la zona norte del Estado Monagas, vecina al campo de Jusepín, 35 Km al suroeste de la ciudad de Maturín, como se puede ver en la Figura 2.2.

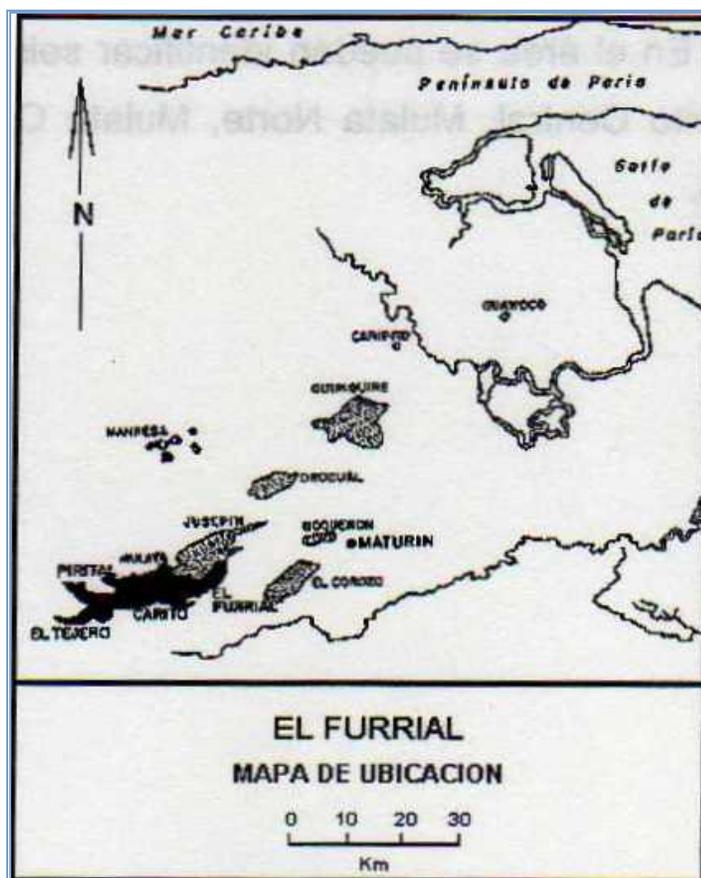


Figura 2.2 Ubicación del pozo Furrial.

Fuente: Betancourt, (1998).

A partir de 1985 la exploración sísmica moderna y la interpretación geológica bajo nuevos conceptos, llevaron al descubrimiento de yacimientos profundos de El Furrial en 1986, Musipán en 1987 y Carito en 1988. El esfuerzo exploratorio prosiguió hasta principios de 1988 con la perforación de cinco pozos exploratorios profundos. Los pozos que siguieron en el sector El Furrial-Musipán continuaron obteniendo producción excepcional de 5000 a 6000 barriles diarios, y en algunos casos sobrepasó los 7000.

El área de El Furrial se interpreta como una estructura anticlinal en una alineación de rumbo este-oeste, ligeramente asimétrica con buzamiento máximo entre 10° y 20°. Presenta fallas inversas longitudinales en sus flancos y se encuentra segmentada en bloques por fallas normales transversales. En el área se pueden



identificar seis bloques independientes: El Furrial, Carito, Mulata Norte, Mulata Oeste, Carito Sur y Santa Bárbara-Pirital.

2.3 MALTENOS

El crudo está constituido por las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los maltenos están formados por las fracciones de los saturados, los aromáticos y las resinas presentes en el crudo. También se pueden definir los maltenos como la fracción del crudo que es soluble en n-hexano, n-heptano, tolueno y metanol.

Para separar los crudos en sus fracciones constituyentes y determinar las proporciones relativas de cada una, se emplean diversos métodos, entre los cuales se encuentra el método SARA. En este, primero se separa la fracción de asfalteno agregando al petróleo un agente precipitante, y a los maltenos basándose en diferencias de polaridades de los saturados, los aromáticos y las resinas, utilizando mayormente Cromatografía de Columna de adsorción variando la polaridad del disolvente (González y Méndez, 2004).

La fracción de saturados es la de menor masa molecular promedio y está constituida por cadenas alquílicas y cicloparafinas. Es poco probable la presencia de heteroátomos.

Los hidrocarburos saturados de cadena abierta forman un grupo homólogo denominado alcanos o parafinas. Los primeros cuatro miembros son gases a presión y temperatura ambiente; los miembros intermedios son líquidos, y los miembros más pesados son semisólidos o sólidos.

El petróleo contiene una gran variedad de hidrocarburos saturados, y los productos del petróleo como la gasolina, el aceite combustible, aceites lubricantes y la parafina consisten principalmente en mezclas de estos hidrocarburos que varían de los líquidos más ligeros a los sólidos (González y Méndez, 2004).

La fracción de aromáticos son estructuras sencillas no polares, formadas por policiclos de seis átomos de carbono (Koichi y col., 2004).

Los aromáticos son hidrocarburos derivados del benceno; este último se caracteriza por una inusual estabilidad, que le viene dada por la particular disposición de los dobles enlaces conjugados y a su estructura.



Los hidrocarburos aromáticos, son aquellos que poseen las propiedades especiales asociadas con el núcleo o anillo del benceno, en el cual hay seis grupos de carbono-hidrógeno unidos a cada uno de los vértices de un hexágono. Los enlaces que unen estos seis grupos al anillo presentan características intermedias, respecto a su comportamiento, entre los enlaces simples y los dobles. Así aunque el benceno puede reaccionar para formar productos de adición, como el ciclohexano, la reacción característica del benceno no es una reacción de adición, sino de sustitución, en la cual el hidrógeno es reemplazado por otro átomo, ya sea un elemento univalente o un grupo funcional (González y Méndez, 2004).

2.4 ASFALTENOS

Los asfaltenos son definidos operacionalmente como la fracción de crudo insoluble en disolventes alifáticos de baja masa molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en disolventes aromáticos como benceno, tolueno, etc. Ferworn definió el término asfaleno como aquellos sólidos depositados de un crudo debido a la adición de un exceso de n-pentano. Otra definición considera que los asfaltenos son moléculas planas, poli-aromáticas y poli-cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensa que están poli-dispersos. (Alayon, 2004).

Las definiciones anteriores de asfaltenos son buenas para fines prácticos, pero no dan mayor información desde el punto de vista de su comportamiento fisicoquímico en relación a la precipitación de estos (Alayon, 2004). (Ver Figura 2.3).

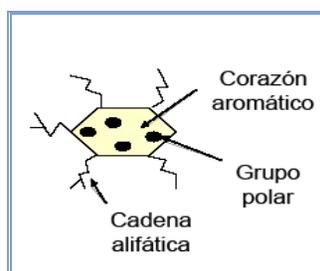


Figura 2.3 Representación esquemática de una molécula de asfaleno.

Fuente: Alayon, (2004)



2.4.1 CARACTERÍSTICA DE LOS ASFALTENOS

En las investigaciones realizadas por Acevedo y col. (2001); Michael y Speight (1973); Yen. (1981), Moschopedis y col. (1976), entre otro, se exponen las siguientes características:

- Sólido de color marrón negrozco
- Aproximadamente el 0 y 20% de la masa total del crudo
- Relación H/C promedio: 1,15
- Poli-dispersos de naturaleza coloidal
- Tamaño de la microestructura entre 5 y 40 nm
- Tamaño de la macroestructura entre 40 y 100 nm
- Masa molecular entre 500 y 5000 Dalton
- Grado de asociación molecular depende del disolvente, la temperatura y la concentración de asfaltenos.

2.4.2 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

La estructura de las moléculas de asfaltenos, muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales (Yang y col., 2001).

Yen y col. 1981, proponen una estructura hipotética para los asfaltenos de Lagunilla, propios de un crudo venezolano. (Ver Figura 2.4).

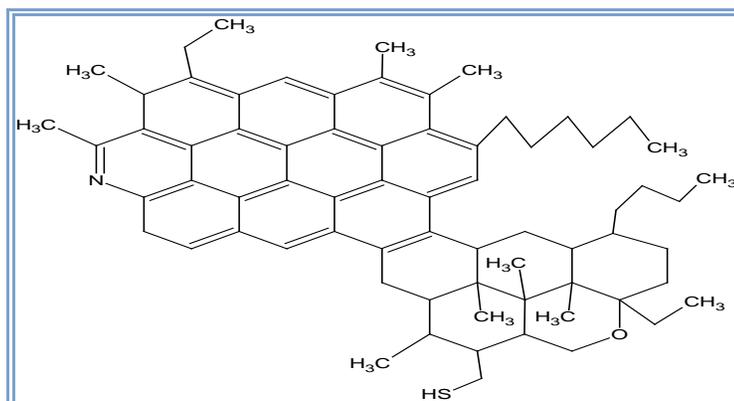


Figura 2.4 Estructura del asfalteno de Lagunilla.

Fuente: Yen, (1981)



En la Figura 2.5 se presenta otra estructura hipotética propuesta por **Acevedo 2001**, que muestra los asfaltenos del Furrial.

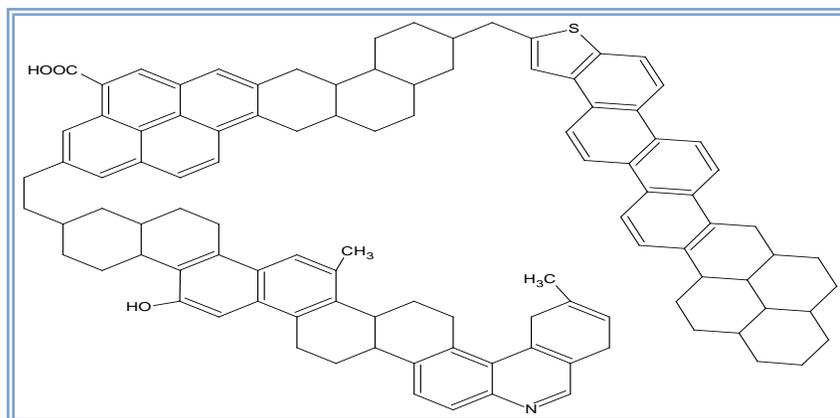


Figura 2.5 Estructura Hipotética del asfalteno Furrial de Venezuela.

Fuente: *Acevedo, (2001).*

2.4.3 MODELOS TERMODINÁMICOS SOBRE LA DISPOSICIÓN DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO

El interés por el estudio del comportamiento y la forma como están presentes los asfaltenos en el crudo, han dado lugar al desarrollo de modelos termodinámicos que tratan de explicar este fenómeno, y que a la vez funcionan como herramientas predictivas de la precipitación de los mismos. Entre los principales modelos termodinámicos expuestos en las diversas publicaciones se pueden mencionar: el modelo molecular (Liofílico) y el modelo termodinámico coloidal (Liofóbico), expuesto por Salager, (1999).

El **Modelo termodinámico molecular (Liofílico)** define la idea de solubilidad, ya que se considera que los asfaltenos en disolución se comportan como un componente más de una mezcla, que obedece las leyes del equilibrio termodinámico multifásico.

El **Modelo termodinámico coloidal (Liofóbico)** señala que los asfaltenos no son realmente solubles, sino que están dispersos en el crudo. Se asocian de tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. Es un proceso estable que sustrae la parte polar del medio apolar (micela inversa).

Yen y col. 1981, desarrollaron un modelo termodinámico coloidal para explicar el comportamiento de los asfaltenos; en este modelo las resinas son consideradas como agentes peptizantes, es decir, se adsorben rodeando a los agregados de asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo.

En este modelo, los cambios en las condiciones de presión, temperatura, composición u otra variable relevante, hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de los asfaltenos, se transfieran a la fase líquida, por lo que los asfaltenos al quedar desprotegidos pueden agregarse y eventualmente flocular. En la Figura 2.6, se representa el proceso de floculación según este modelo.

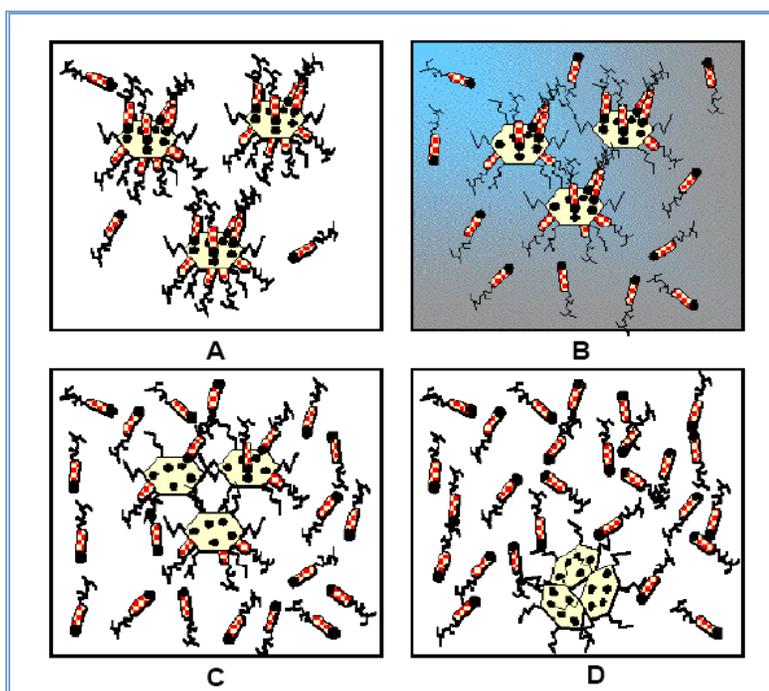


Figura 2.6 Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) en estado coloidal peptizados por las resinas, (B) por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienzan a abandonar a estos, (C) agregación de asfaltenos y (D) precipitación de los asfaltenos.

Fuente: Alayon, (2004)

2.4.4 UMBRAL DE FLOCULACIÓN

El umbral de floculación es una de las técnicas que se emplea para encontrar el punto donde se inicia la precipitación de los asfaltenos, mediante la realización de una titulación con un disolvente precipitante, hasta observar la presencia de una fase sólida,



la cual puede ser detectada mediante el test de la mancha de Oliensis; aplicando una pequeña gota sobre un papel de filtro. Posteriormente por observación en el microscopio, transmisión óptica y dispersión de luz por partícula, medición de conductividad, viscosimetría, entre otras. Si la forma de la gota difundida en el papel es uniforme en color y densidad, indica ausencia de flóculo, ya que cuando los asfaltenos precipitan por este método el centro de la gota se torna oscuro (presencia de anillos) y el exterior más claro (Fourest, 1995).

2.5 RESINAS

Las resinas al igual que los asfaltenos son estructuras que no pueden ser definidas en términos químicos. Ambas fracciones deben ser definidas en términos operacionales por métodos de separación. Para nuestro caso las resinas es la fracción del crudo que es soluble en líquidos donde los asfaltenos no lo son. Usualmente son solubles en solventes orgánicos excepto en alcoholes de baja masa molecular y acetona, pero precipitan por la adición de propano ó n-butano. Otra definición dice que las resinas son la fracción obtenida de la elusión con una mezcla de tolueno-metanol en una columna cromatográfica de adsorción para una muestra de maltenos (mezcla de saturados, aromáticos y resinas). Las resinas son sustancias viscosas y poco móviles, cuyo color desde marrón oscuro hasta pardo, con una densidad algo mayor de la unidad y su peso molecular oscila entre 300 y 1000 Dalton. (Proskuriakov y Drabkin, 1984).

Investigadores consideran que las resinas son compuestos heteroatómicos y es poco probable que en su composición se presenten moléculas de hidrocarburos alifáticos. Sin embargo, dicha conjetura es difícil de demostrar, por cuanto la separación de los compuestos heteroatómicos y de los hidrocarburos empleando cromatografía de adsorción es una tarea muy ardua y en muchos casos, incluso irreversible debido a la proximidad de las propiedades de adsorción de los arenos bicíclicos, policíclicos y de los compuestos que contienen azufre y nitrógeno.

2.5.1 COMPOSICIÓN DE LAS RESINAS

En la Tabla 2.2 se aprecia el análisis elemental de resinas obtenidas de varios crudos aisladas con la misma técnica, a diferencia de los asfaltenos la composición de las resinas varía en un intervalo estrecho.

**Tabla 2.2** Composición elemental y masas moleculares de resinas diferentes orígenes.

Origen	Composición elemental, %					Mw	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	0,5	4,2	914	1,49
	84,0	10,3	1,1	0,4	4,2	810	1,47
	84,1	10,0	0,8	0,5	4,6	865	1,42
	84,4	10,9	0,7	0,4	3,6	1019	1,54
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

P: Porcentaje atómico de cada elemento, %.

Mw: Masa molecular en peso, g/mol.

H/C: Relación atómica entre hidrógeno y carbono, adim.

Fuente: Andersen y Speight, (1998).

Se suele considerar que en la composición de un crudo las resinas se hallan entre los aceites y asfaltenos, y que en estas se repiten en cierto grado las unidades estructurales características para el petróleo dado. Al pasar de los aceites a las resinas y de las resinas a los asfaltenos crece el grado de condensación de las estructuras aromáticas.

Las resinas de distinto origen contienen una cantidad disímil de heteroátomos. Por ejemplo, los porcentaje en masa del oxígeno oscila entre 1 y 7 %; el de azufre, entre unas decimas de por ciento y 10%; el de nitrógeno oscila desde centésimas de por ciento hasta 2% y más. Con frecuencia, en la composición de las sustancias resinosas del petróleo se encuentran metales como: Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co, entre otros.



2.5.2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LAS RESINAS.

Por espectroscopia de infrarrojo (IR) y por resonancia magnética nuclear (RMN), han dado algunos datos sobre los tipos de estructuras encontradas en la fracción de resina. Por ejemplo, estudios de infrarrojo muestran una variedad de tipos de grupos funcionales, tal como se ilustra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Grupos funcionales encontrados en resinas usando IR.

Grupos funcionales	Banda de absorción (cm^{-1})
-OH fenólico (H no enlazado)	3610
-NH, -OH (H no enlazado)	3500-3200
CH aromático	3100-3000
C-H de CH_3 -	2950-2850
C-H de CH_2 -	2920-2830
C=O de COOH (H no enlazado)	1730
C=O Aldehído y cetona	1720-1680
C=O de amidas	1700-1650
C=C conjugado y de aromático	1600
C-CH ₃ y metiles asimétricos	1465
C-CH ₃ asimétricos	1375
HC-N	1285
Unión éter R-O	1050
Sulfóxidos	1030
1 H enlazado al anillo	860
2 H adyacentes enlazados al anillo	810
3 H adyacentes enlazados al anillo	770
4 H adyacentes unidos al anillo	745
Cadena alquílica $-(\text{CH}_2)_x-$, $x > 4$	728-720

Fuente: Andersen y Speight, (1998).

Hay evidencias que el aspecto estructural de la fracción resina puede diferenciarse muy poco de la fracción asfaltenos y la principal diferencia es la proporción de carbonos aromáticos y alifáticos en cada fracción, esto se muestra en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4** Composición aromática de asfaltenos y resinas de tres crudos.

Fracción	Tipo de carbono	Crudos		
		A	B	C
Resina	Aromático	41,6	39,8	46,9
Asfalteno	Aromático	60,3	56,6	63,0

Fuente: Koots y Speight, (1975); Selucky y col., (1981)

El esqueleto hidrocarbonado de las moléculas de las resinas está formado de sistemas cíclicos condensados que pueden contener hasta 5 ó 6 anillos, entre los cuales de 2 a 4 son aromáticos. Los datos obtenidos en la investigación de los petróleos soviéticos concuerdan bien con los resultados de los estudios realizados en otros países. (Proskuriakov y Drabkin, 1984).

Por ejemplo, una molécula “media” de las resinas del petróleo venezolano contiene 2 anillos aromáticos y 3 alicíclicos. La distribución másica del carbono en esta molécula es la siguiente: carbono de los anillos aromáticos, 24,4%; carbono de los anillos alicíclicos, 25,4%; carbono de los sustituyentes metílicos asociados a anillos aromáticos (carbono bencílicos), 9,8% y carbono de los sustituyentes alquílicos, 40%.

La masa principal de los heteroátomos forman parte de la composición de las estructuras cíclicas, y una porción insignificante sirve de puentes entre los fragmentos estructurales individuales de las moléculas. Este hecho viene confirmado por la hidrogenación selectiva de las sustancias resinosas de los diferentes petróleos. Como resultado de esta hidrogenación se obtienen productos cuya masa molecular es próxima a la de las resinas iniciales.

La mayoría de los investigadores consideran que el azufre entra en la composición de las sustancias resinosas del petróleo, en forma de ciclos de tiofeno y tetrahidrotiofeno condensados con los anillos alicíclicos y aromáticos. El nitrógeno está representado, principalmente, por los derivados del pirrol condensados con los fragmentos cíclicos de las moléculas, incluyendo también los complejos de porfirinas; estos últimos se deben en gran medida a que las resinas presentan metales.

Se supone que la mayoría de las moléculas de las sustancias resinosas del petróleo contienen dos heteroátomos de distinto género: oxígeno y azufre, ú oxígeno y



nitrógeno. Es menos probable la presencia de tres heteroátomos o de uno solo. (Proskuriakov y Drabkin, 1984).

Hasta el último periodo no se han estudiado en un grado suficiente la composición y la estructura de las moléculas de las resinas. La separación de las resinas mediante disolvente de distinta polaridad (benceno, acetona, diferentes éteres, alcoholes, fenol) no ha proporcionado todavía bastantes datos acerca de su composición. Evidentemente, se puede obtener una información mas completa utilizando el conjunto de métodos instrumentales fisicoquímicos de análisis.

Hace mucho que se ha intentado crear modelos de la estructura de una molécula “media” de las resinas. Por ejemplo, en estudios hechos por Proskuriakov y Drabkin, (1984), se muestra en la tabla 2.7 los modelos promedios conocidos para 1964.

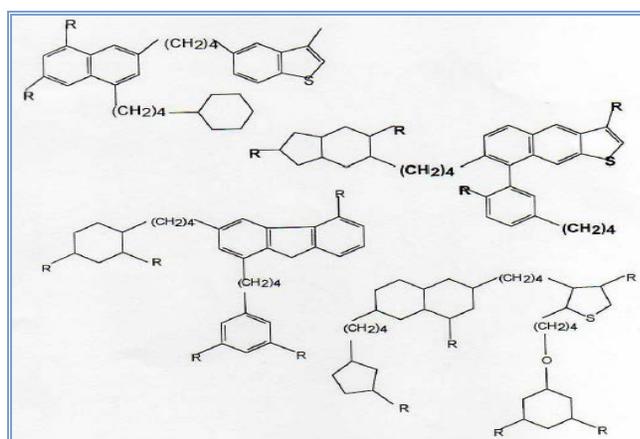


Figura 2.7 Estructuras propuestas en el año 1964.

Fuente: Proskuriakov y Drabkin, (1984)

Estos modelos concuerdan satisfactoriamente con los conceptos modernos formados basándose en diferentes métodos fisicoquímicos, al investigar algunos petróleos de otros países.

La fracción resinas fue aislada del crudo Athabasca, por medio de cromatografía de adsorción sobre sílice gel. Los resultados fueron analizados por espectrometría de infrarrojo y otros. La mayoría de las fracciones de resinas fueron sometidas a diferentes tipos de reacciones de formación de derivados para facilitar la determinación de su estructura molecular, dando como resultado las nuevas estructuras señaladas en la



Figura 2.8 (las moléculas señaladas son las más abundantes encontradas en la fracción de Athabasca).

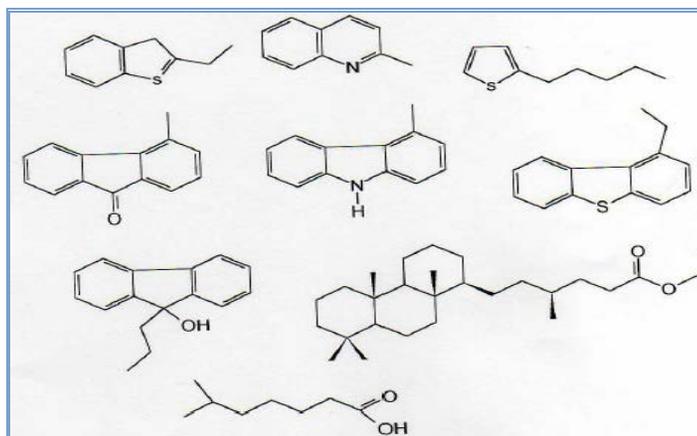


Figura 2.8 Estructuras moleculares.

Fuente: Murgich y col., (1999)

Existe otro modelo estructural planteado mediante análisis de composición elemental y espectros de ^1H , mostrados en la Figura 2.9.

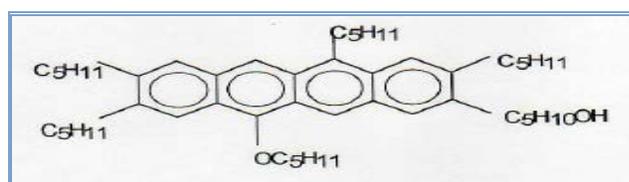


Figura 2.9 Estructura molecular promedio propuesta para resinas.

Fuente: León y col, (2001)

2.5.3 PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LAS RESINAS

Las propiedades químicas de las sustancias resinosas del petróleo también se conocen solo en intervalos muy generales. Las resinas son sustancias inestables. Sin acceso de aire, la transformación de resinas en asfalteno tiene a lugar a una temperatura de (260-300)°C. A propósito, dicha circunstancia hace muy dificultosa la determinación del verdadero contenido de resinas en el petróleo. Durante la destilación primaria, la temperatura en el alambique supera los 300°C y una parte de las resinas se transforma en asfaltenos o en productos intermedios, que por su composición y estructura de las moléculas se distinguen de las resinas iniciales.



Las sustancias resinosas del petróleo forman también complejos con cloruros de metales, un ácido fosfórico y otros reactivos. La capacidad de los compuestos sulfurosos y nitrogenados de las resinas de reacciones con el tetracloruro de titanio, sirve de base para el método de su determinación analítica.

Teniendo en cuenta el gran contenido potencial de sustancias resinosas del petróleo, asimismo como la incorporación a la producción industrial de petróleos resinosos pesados, en los últimos años los científicos de todo el mundo prestan cada vez mayor atención al estudio de la composición química y de las propiedades de éste componente del petróleo. Por ahora, sus esfuerzos están encaminados a la transformación del petróleo en derivados más ligeros, recurriendo, en la mayoría de los casos a la hidrogenación (hidrocraqueo). Sin embargo, no cabe duda de que un estudio más profundo de las sustancias resinosas permitirá encontrar otros caminos para su utilización calificada. Por ejemplo, en la composición de las resinas entra una serie de sustancias que tiene una fuerte acción antiséptica. La separación a partir de las resinas de complejos de petroporfirina, puede proporcionar a la industria un tipo de catalizadores sumamente eficaces.

2.5.4 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE RESINAS

Las resinas pueden ser separadas de los maltenos por adsorción en cualquier material de superficie activada tales como arcillas, grasas, alúmina o sílice gel. (Andersen y Speight). Luego son separadas por medio de la adición de un disolvente como la piridina o mezclas de benceno-metanol o mezclas parecidas. La adsorción y la desorción pueden relacionarse con interacciones donde se involucran grupos funcionales tales como amidas, ésteres y aromáticos presentes en las resinas. Las interacciones pueden ser fuerzas polares, puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión y características ácido-base. (Midttun y Kvalheim, 2001)

Los métodos más antiguos de fraccionamiento del crudo son ASTM D-2006 mostrado en la Figura 2.10, este incluye el uso de disolventes polares, obteniéndose las resinas como los componentes polares; y la norma ASTM D-2007 mostrada en la Figura 2.11, donde el uso de arcillas produce la obtención de las resinas.

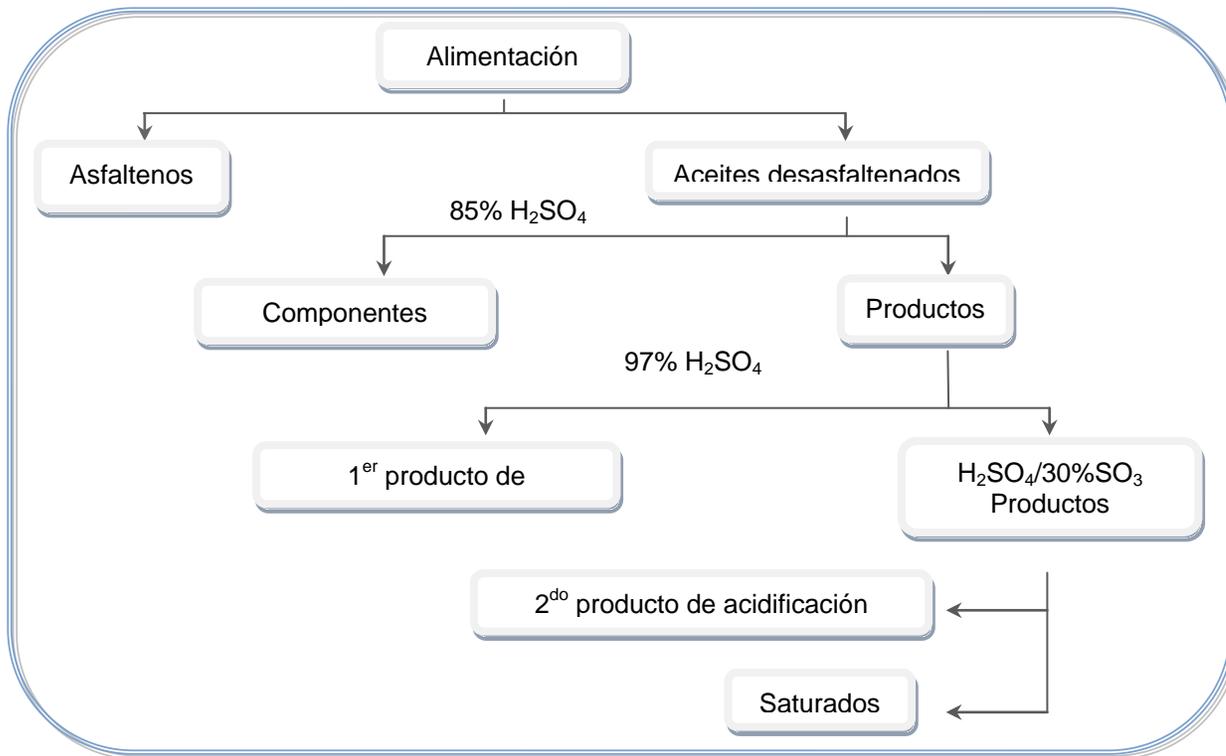


Figura 2.10 Procedimiento de obtención de resinas, ASTM D-2006

Fuente: Kolster, (2003).

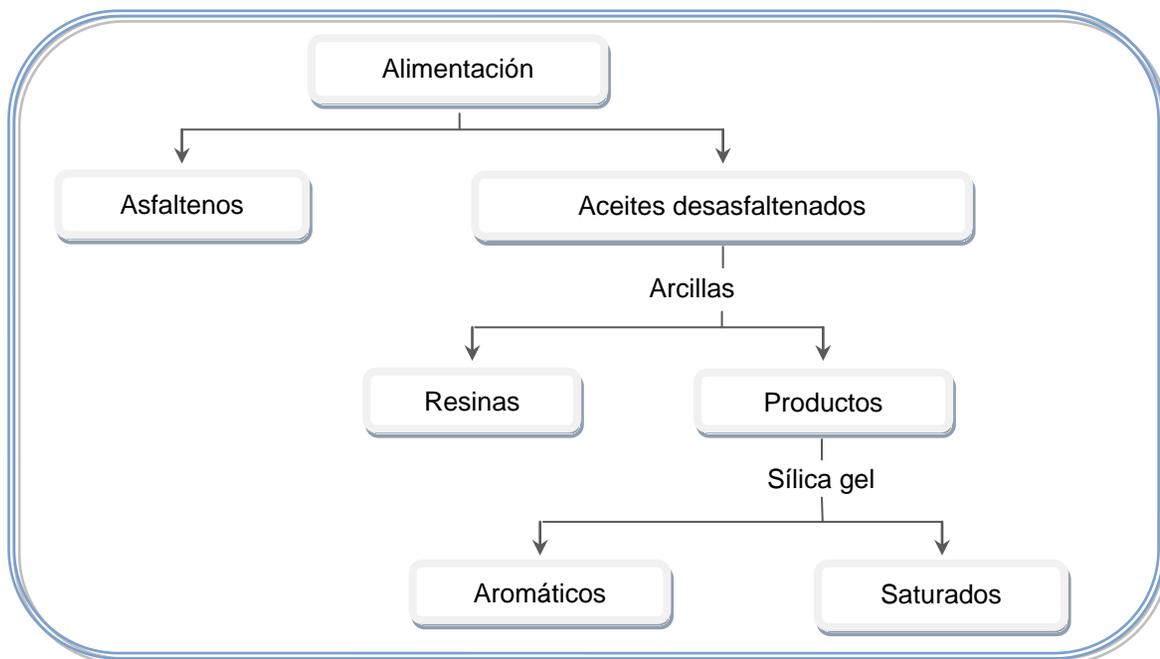


Figura 2.11 Procedimiento de obtención de resinas ASTM D-2007.

Fuente: Kolster, (2003).



Además de los métodos antes mencionados, podemos encontrar otros basado en las propiedades y características que presentan las resinas, como lo es la solubilidad. En la Figura 2.12 se ilustra el uso de n-heptano para remover la fracción de asfaltenos (ASTM D-4124) y la alúmina para el fraccionamiento de los maltenos, en aromáticos polares y resinas, aromáticos nafténicos y saturados.

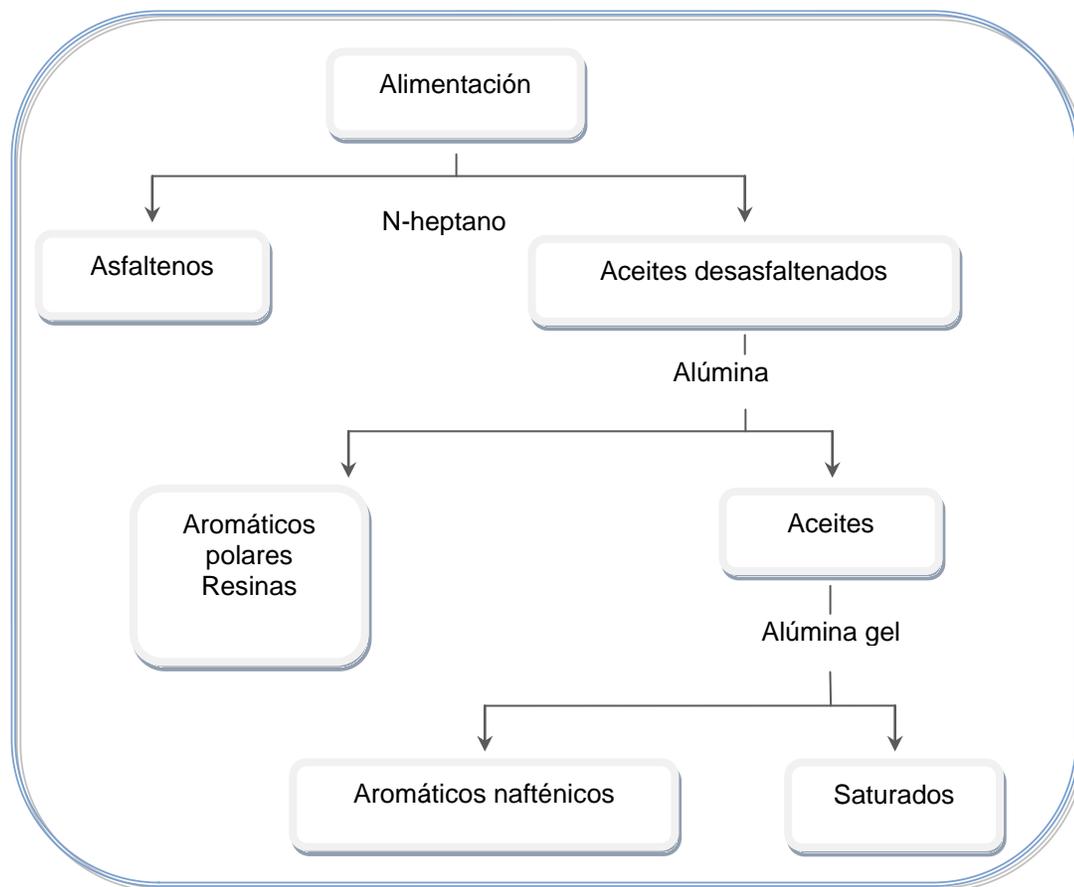


Figura 2.12 Procedimiento de fraccionamiento de resinas, método ASTM D-4124.

Fuente: Kolster, (2003).

La Figura 2.13 muestra una modificación realizada al esquema anterior, donde se incluye la obtención de fracciones que en condiciones térmicas formarían deposición de coke (carboides y carbenos).

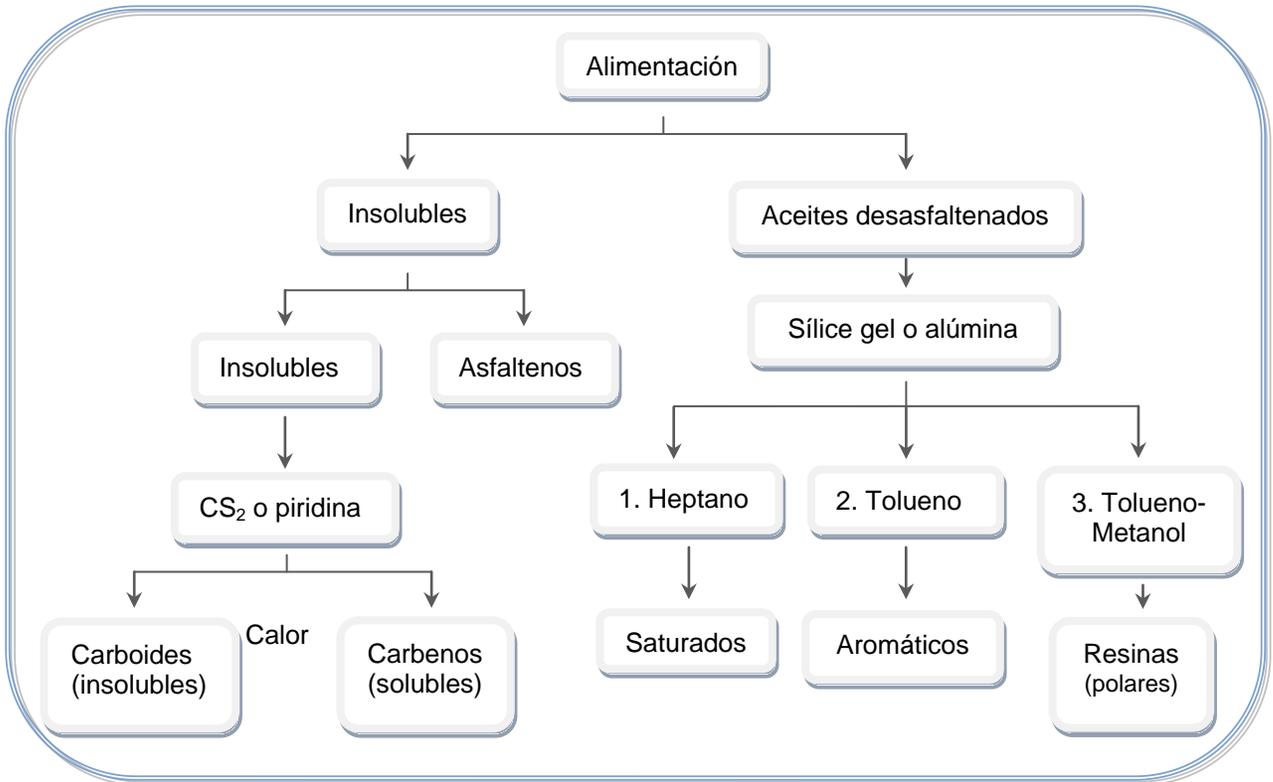


Figura 2.13 Fraccionamiento del petróleo, método ASTM D-4124 modificado.

Fuente: Kolster, (2003).

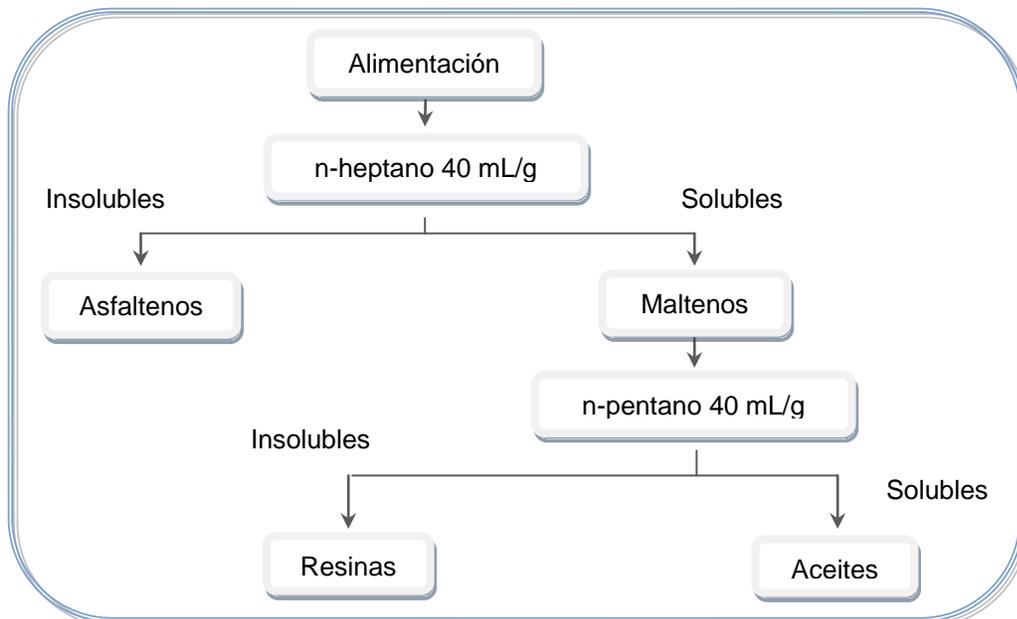


Figura 2.14 Procedimiento modificado IP 143 con resinas definidas por insolubilidad en pentano.

Fuente: Kolster, (2003).



Para la Figura 2.14 la modificación realizada se hizo, con la finalidad de remover la fracción resina de alto peso molecular.

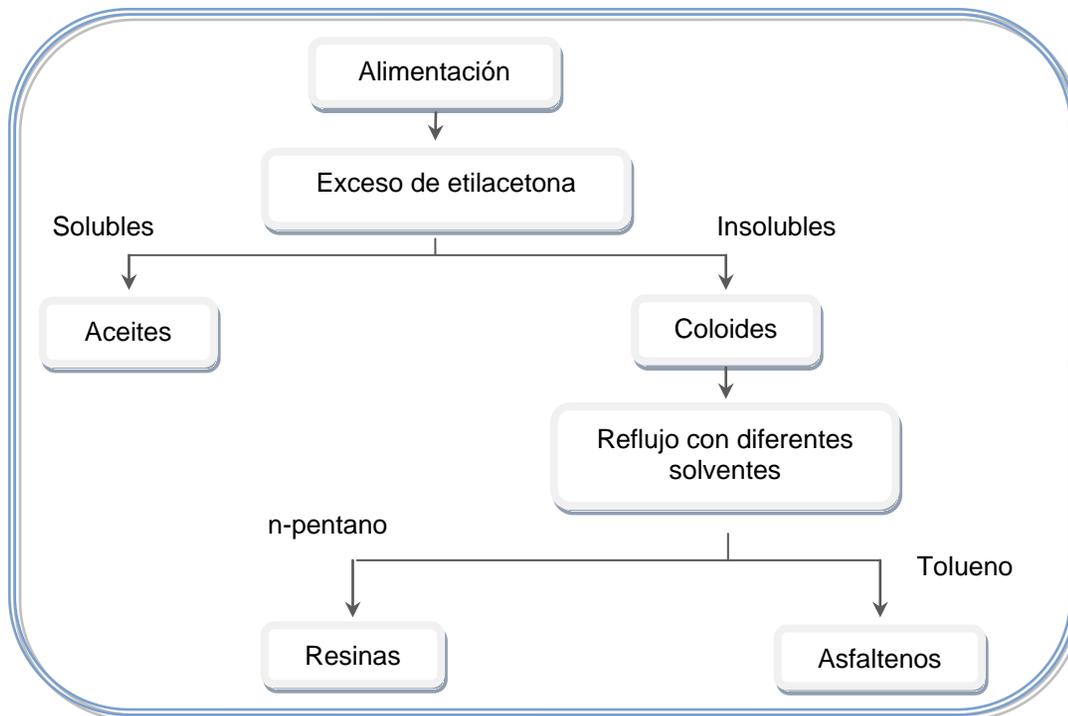


Figura 2.15 Método alemán basado en la separación de asfaltenos de las resinas con etilacetato.

Fuente: Kolster, (2003).

En el German Petroleum Institute, de Alemania, el método de fraccionamiento consiste en el uso de etilacetona, (Figura 2.15), en la cual los coloides del crudo (asfaltenos y resinas) son insolubles, lo que permite separarlos y luego por el uso de disolventes parafínicos de baja masa molecular (n-heptano o n-pentano) se obtienen las fracciones por separado.

A pesar de la variedad de métodos que se emplean para la separación y obtención de la fracción resina, el método usado generalmente es aquel donde se incluye la cromatografía de adsorción, separando a los maltenos en saturados, aromáticos y resinas (SAR).

La cromatografía de adsorción, o líquido-sólido la introdujo Tswett por primera vez a principios de siglo XX (Day y Underwood, 1997). Las únicas fases que se utilizan



con Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC) líquido-sólido son la sílice gel y la alúmina, siendo la primera la que se prefiere para casi todas las aplicaciones debido a su mayor capacidad de carga y a su mayor diversidad de presentaciones. Con ambos, el orden de tiempo de retención es: olefinas < hidrocarburos aromáticos < haluros, sulfuros < éteres < nitrocompuestos < ésteres \approx aldehídos \approx cetonas < alcoholes \approx aminas < sulfonas < sulfóxidos < amidas < ácidos carboxílicos.

La cromatografía de adsorción aplicada para la obtención de las resinas se basa de manera general, como se presenta en la Figura 2.12.

En algunas ocasiones se usa triclorometano como disolvente para eluir las fracciones de resinas de la columna (Aske y col., 2001), y en otros se usa una mezcla de xileno-metanol (al 40% con respecto al xileno) para el mismo fin (Carnahan y col., 1999).

Este análisis requiere una estricta observación de las condiciones adoptadas en cuanto a la cantidad de disolventes, la masa de la muestra ensayada, la temperatura y el tiempo de permanencia de la muestra en la columna. En la separación cromatográfica de los maltenos también se observa una serie de condiciones referentes a la cantidad de muestra pesada y disolvente, la actividad del adsorbente, volumen de las sustancias eluyentes y el tiempo de su paso por la columna. Incluso con el seguimiento de todas estas condiciones no se consigue obtener una separación lo suficientemente precisa, por cuanto no existen diferencias bruscas en la composición y propiedades de estos componentes.

Es cierto que como resultado de esta separación en resinas y asfaltenos, se obtienen fracciones que se distinguen considerablemente por su masa molecular media y los elementos integrantes.

2.6 REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO (HDT)

El HDT define en forma general aquellos procesos que incluyen etapa de hidrogenación catalítica, con el fin de mejorar la calidad de los productos finales y servir de pre-tratamiento. La importancia radica en la eliminación de las impurezas, lo que obedece a factores de tipo operacional, como N y S que envenenan catalizadores de craqueo, reformación o hidrocraqueo, que se emplean comúnmente en los patrones de



refinación. Al igual existen las restricciones mundiales en pro de disminuir la presencia de aromáticos y materiales tóxicos, de los destilados del petróleo (Química del Petróleo y del Gas, 2000).

2.6.1 HIDROGENACIÓN DE ARÓMATICOS (HA)

Este tipo de reacciones se manifiesta en la mayoría de las reacciones de HDT, ya que antes de la ruptura del enlace C-heteroátomo, ocurre una hidrogenación previa del anillo. Estas reacciones permiten reducir los niveles de aromáticos en las gasolinas y otros combustibles, mediante la saturación parcial o completa, de los anillos aromáticos, que pueden variar en el crudo desde monoaromáticos hasta sistemas aromáticos más complejos. (Shih y Katzer, 1997). Dentro de los compuestos aromáticos característicos por distintas fracciones del crudo se ubican: benceno, tetralina, bifenil, naftenos, antracenos, fenantrenos y pirenos.

2.6.2 HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN)

El nitrógeno, generalmente, está concentrado en fracciones pesadas, aun más que aquellas fracciones que contienen azufre. Típicamente cerca de una tercera parte está presente en forma de compuestos de naturaleza básica que contienen núcleos piridínicos (Sheu y Mullins, 1995), el resto existe como compuestos no básicos que contienen núcleos pirrolidínicos. Los nitrocompuestos más comunes en las fracciones del petróleo son los pirroles, indoles, carbazoles, piridina, quinolina y acridina, entre otros.

2.6.3 HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO)

En las fracciones medias de destilación de los derivados del petróleo, el oxígeno puede representarse por los compuestos del tipo: alcoholes, éteres, fenoles y ácidos nafténicos. En las fracciones de alto punto de ebullición, el oxígeno se encuentra principalmente en los enlaces de puente y en moléculas cíclicas. La mayor cantidad de compuestos que contienen oxígeno se concentran en resinas y asfaltenos. (Betancourt, 1998).



2.6.4 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

El azufre es el heteroátomo más abundante de los crudos, variando su concentración significativamente de acuerdo al yacimiento de origen. Entre estos compuestos sulfurados presentes en las fracciones del petróleo se ubican: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofeno. En las fracciones de bajo punto de ebullición los compuestos tiofénicos además de estructuras de benzo y dibenzotiofénicas. (Nag y col., 1979).

En los procesos de hidrodepuración la reacción principal es la hidrogenación destructiva de los compuestos organosulfúricos, y como resultado se obtienen los hidrocarburos correspondientes y el sulfuro de hidrogeno. Betancourt, (1998), expone que la reactividad de las reacciones de HDS depende del tamaño molecular y de la estructura que contiene el átomo de azufre, reportándose el orden de reactividad para la HDS como sigue:

Tiofeno > Benzoatofeno > Dibenzotiofeno

2.6.5 HIDRODESMETALIZACIÓN (HDM)

La hidrodesmetalización es la remoción de compuestos metálicos de las fracciones del crudo; proceso que adquiere mayor importancia en el hidroprocesamiento de las fracciones más pesadas, ya que en estas se ubica la mayor cantidad de compuestos metálicos.

Alrededor del 50 % del metal se encuentra en forma de petroporfirinas (Desikan y Amberg, 1964). Las petroporfirinas son compuestos aromáticos, altamente conjugados, poseedores de un gran número de estructuras de resonancia. (Smith, 1975).

Los compuestos organometálicos presentes en las fracciones de petróleo, se descomponen sobre catalizadores activos, separándose así, el metal libre que resulta un envenenador catalítico (Smith, 1975). Las metalporfirinas están presentes en las fracciones más pesadas, en las cuales existe vanadio y níquel entre otros; éstos contienen nitrógeno en bloques pirrólicos.

Los compuestos porfirínicos causan problemas en los problemas HDT, debido a su elevada capacidad de obstruir y envenenar los catalizadores, mediante el bloqueo de



los sitios activos. En el proceso ocurre una descomposición de la metalporfirina produciendo iones metálicos.

2.7 CATALIZADORES EMPLEADOS EN HIDROTRATAMIENTO (HDT)

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en cualquiera de los procesos de HDT son los sulfuros metálicos de los grupos VIB (Mo, W), promovidos por los sulfuros metálicos del grupo VIIIB (Co, Ni, Fe), soportados sobre alúmina, sílice gel o zeolitas de alta superficie específica (Le Page, 1978).

La combinación de los pares de sulfuros en forma adecuada, garantiza distintas actividades de acuerdo a la reacción que se desea llevar a cabo, así para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionales empleados están basados en sulfuros de cobalto-molibdeno, para HDN los basados en níquel-molibdeno y para HA el par níquel-tungsteno; esto se debe principalmente al llamado efecto sinérgico, el cual involucra la relación entre la actividad y el costo de los materiales a emplear. La actividad de un par de composición dada, no sólo dependerá del par en sí, sino también del tipo de soporte, cuando se trata de catalizadores soportados (Le Page, 1978).

Actualmente, se estudia el empleo de otros metales de transición para la síntesis catalizadores para hidrotratamiento que sustituyan a los promotores clásicos con la finalidad de reducir las cantidades de aromáticos y azufre a los niveles regulados (Betancourt y col., 2000).



CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta la metodología a emplear durante la realización del trabajo de investigación, con la finalidad de alcanzar con éxito y lograr a cabalidad los objetivos planteados, para la evaluación de las resinas modificadas extraídas del crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones como dispersante de los asfaltenos en el petróleo.

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El modelo o patrón de investigación del presente proyecto de grado, se ajusta a las investigaciones de tipo experimental y de profundidad evaluativa, ya que se establecen los criterios de medición de variables y el análisis e interpretación de datos, a través del cual se permitirá obtener conclusiones sobre el objeto en estudio y decidir las acciones a seguir, y su propósito es analizar la actividad dispersante de las resinas modificadas extraídas del crudo Furrial hidrotratado sobre los asfaltenos del crudo natural, utilizando para ello el método de dispersión y umbral de floculación, con la intención de medir el poder estabilizante de estas. Para lo cual se llevara el siguiente orden de acciones:

- Mediante el método SARA, se obtienen las fracciones del crudo.
- Haciendo uso de técnicas espectroscópicas se elucida la estructura molecular de las resinas modificadas obtenidas.
- A través del método de dispersión y umbral de floculación se determina la actividad dispersante de resinas provenientes del crudo Furrial modificado y se compara con la actividad dispersante de resinas extraídas de los crudos Furrial y Ayacucho, ambos sin modificar.
- Haciendo un análisis económico del proceso se estima la inversión asociada para obtener los costos de elaboración a nivel de laboratorio.



3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN

3.2.1 Esquema de trabajo

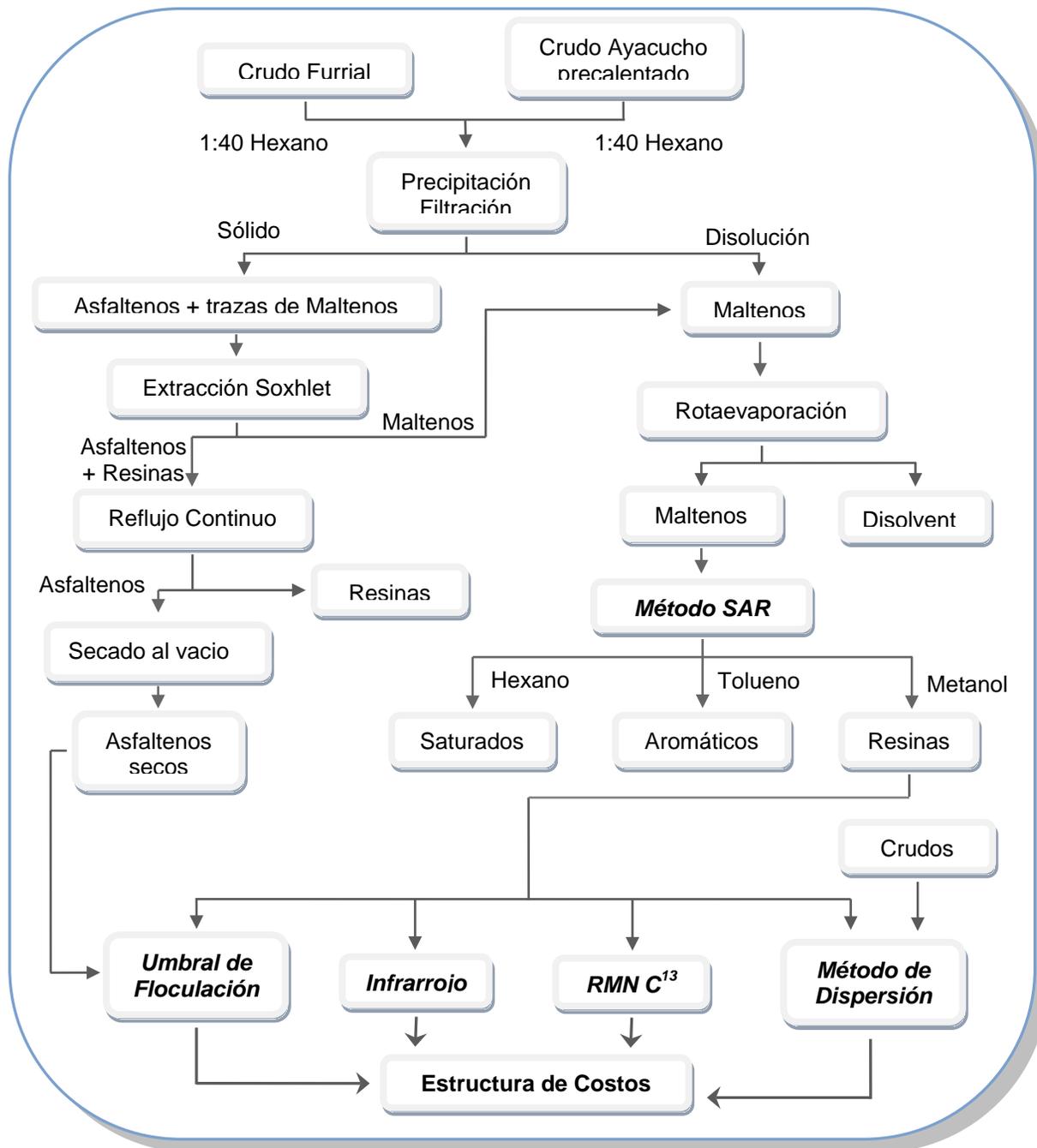


Figura 3.1 Representación esquemática de actividades para llevar a cabo la investigación.



3.2.2 Materiales y Reactivos

3.2.2.1 Maltenos modificados por hidrotratamiento, tiempo de reacción: 8 horas, temperatura: 310°C, a diferentes presiones. Aportados de una investigación anterior realizada en el Laboratorio de Investigación de la FACYT de la Universidad de Carabobo.

- Cuatro muestras modificadas a 70, 85, 100 y 120 bar usando NiMoS como catalizador.
- Una muestra modificada a 85 bar en ausencia de catalizador.

3.2.2.2 Crudos

- Furrial, Ayacucho y Hamaca, donados por Petróleos de Venezuela Sociedad Anónima (PDVSA), en su dependencia del Instituto de Tecnología Venezolana para el petróleo (INTEVEP).
- Guafita donado por la Refinería El Palito.

3.2.2.3 Gases

- Nitrógeno (N₂) (U.A.P.), suministrado por AGA Gás, C.A. de Venezuela.

3.2.2.4 Disolventes

- Agua (H₂O) destilada.
- n-Hexano (C₆H₁₂) al 99% p/v.
- n-heptano (C₇H₁₆) al 99% p/v.
- Tolueno (C₇H₈) al 99% p/v.
- Metanol (CH₃OH) al 99,5% p/v.
- Diclorometano (CH₂Cl₂) al 99,8% p/v.
- Cloroformo Deuterado (CDCl₃) (Sigma).

3.2.3 Equipos

- Rotaevaporador. YAMATO Water Batt BM100.



- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear, marca Bruker Advanced 300 MHz.
- Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier.

3.3 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.3.1 Fraccionamiento de los crudos Furrial y Ayacucho para la obtención de los asfaltenos.

El fraccionamiento del crudo comienza con la precipitación de los asfaltenos, utilizando como agente precipitante el n-hexano en lugar de n-heptano por razones económicas. Debido a la naturaleza del crudo Furrial de ser un crudo mediano, hace fácil su manejo. En el caso del crudo Ayacucho, se calienta debido a su alta viscosidad por ser un crudo extrapesado. Para la precipitación de los asfaltenos se tomó un volumen de crudo y se agregó hexano en una relación (1:40) volúmenes de crudo/hexano. La relación de volúmenes de crudo y n-hexano utilizados para la precipitación de los asfaltenos está reportada en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Proporción de volúmenes de crudo y solvente.

Crudo	Volumen de crudo (V±1) mL	Volumen de disolvente (V±1) mL
Furrial	40	1600
Ayacucho	20	800

La mezcla (crudo/n-hexano) se colocó en agitación mecánica por 6 h, posteriormente se dejó en reposo por 24 h. Transcurrido el tiempo de reposo se filtró la mezcla por gravedad, utilizando papel de filtro N° 2. Se dejó secar el papel por 18 h aproximadamente. El sólido contenido en el papel se colocó en un papel de filtro nuevo, con el mismo se le hizo una envoltura y se colocó en un extractor soxhlet, para ser lavado con n-heptano, hasta la transparencia del disolvente en el mismo, extrayendo las trazas de maltenos contenidas. El tiempo aproximado de lavado es de 48 h, Se dejó secar el papel por 18 h aproximadamente. El sólido contenido en el papel ya lavado se



colocó en un balón con n-heptano en reflujo continuo, aproximadamente 24 h, extrayendo las trazas de resinas contenidas. Luego se filtró por gravedad la disolución, quedando en el papel de filtro la fracción de asfalteno ya lavado. Se procedió a secar el asfalteno en un tubo schlenk bajo atmósfera de vacío, en un baño térmico a 90 °C por 6 h para eliminar las trazas de disolvente presentes. Una vez transcurrido el tiempo se procedió a envasar el asfalteno en un frasco color ámbar, bajo atmósfera de nitrógeno, esto para evitar su oxidación **(Reyes y Riascos, (2007))**.

3.3.2 Fraccionamiento de los maltenos del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho para la obtención de las fracciones: saturados, aromáticos y resinas.

Para el fraccionamiento de los maltenos del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho, se recurrió al método SAR. Para la preparación de las muestras, se tomó los filtrados de cada uno de los crudos y se procedió a extraerles el disolvente utilizando para ello el rotaevaporador.

El método SAR para fraccionar maltenos constó de un montaje de una columna de adsorción, que se rellenó con sílice gel activado y por la adición de los diferentes disolventes se obtuvieron las fracciones de los maltenos. La sílice gel se activó previamente colocándola en una estufa a una temperatura mayor de 110 °C por un período de 8 hrs., esto para eliminar la humedad que pudiera haber contenido. Se preparó la columna colocándole en la punta una pequeña cantidad de lana de vidrio para retener la sílice gel, esto debido a que como la sílice gel utilizado para este proceso tiene un tamaño de partícula diminuto y sin la protección proporcionada por la lana de vidrio, estas partículas pudieron haber salido con las fracciones a medida que se realizaba la separación. Para el empacado de la columna se procedió a llenarla casi en su totalidad con el disolvente apolar, en este caso el n-hexano, se abrió la válvula y se adicionó poco a poco la sílice gel mientras se golpeaba la columna con una manguera de goma, esto para eliminar las burbujas de aire que quedaban atrapadas y así obtener un empacado homogéneo y sin fracturas. El disolvente que se iba recolectando a la salida de la columna se volvía a cargar a esta, ya que el nivel de



disolvente siempre debía mantenerse por encima del nivel de la sílice gel debido a que si ésta absorbe humedad del ambiente pierde su condición de sílice gel activada y con esto la propiedad que asegura la separación del malteno dentro de la columna. La relación utilizada entre gramos de muestra de malteno y de sílice gel activada es 1:30 respectivamente, así por cada gramo de muestra que se quiera fraccionar se deberán adicionar a la columna 30 g de sílice gel activada.

Ya culminado el empacado de la columna se adicionó la muestra de malteno y se procedió a recolectar la primera fracción del malteno: los saturados, la cual fue arrastrada tras la adición de n-hexano. A medida que se van recolectando las fracciones hay que hacer la adición de solventes en las proporciones como se muestra en la Tabla 3.2. Para reconocer cuando se realiza la recolección de la segunda fracción del malteno: los aromáticos; se utiliza para ello una lámpara de rayos ultravioleta, esto debido a que los saturados son fracciones incoloras y los aromáticos poseen familias que también son incoloras pero tienen una particularidad, son fluorescentes en presencia de estos rayos. Las familias siguientes de los aromáticos presentan una coloración que va desde el amarillo tenue hasta marrón oscuro. Y por último la recolección de la última fracción de los maltenos: las resinas, se diferencian por presentar una coloración marrón oscuro.

Tabla 3.2 Proporciones de volúmenes de disolvente adicionados a la columna de adsorción.

Número de proporciones	Volumen de disolvente ($V_{\pm 1}$) mL		
	n-Hexano	Tolueno	Metanol
1	40	0	0
2	30	10	0
3	20	20	0
4	10	30	0
5	0	40	0
6	0	20	20
7	0	0	40



El procedimiento anteriormente descrito se realizó por triplicado para cada una de las muestras de maltenos.

Se procede a extraerle el disolvente a cada una de las fracciones mediante el uso del rotaevaporador, se pesa un balón limpio, se adiciona la fracción al balón y se coloca en el rotaevaporador, donde el balón estará en un baño de agua a cierta temperatura, dependiendo del disolvente que se le quiera extraer. Se coloca el vacío al sistema del rotaevaporador y se enciende el rotor de giro, esto para homogenizar la temperatura en el balón. Posteriormente es colocado en el rotaevaporador hasta ver que todo el disolvente ha sido extraído. Luego se apaga el rotor de giro, se cierra la válvula de vacío y se abre la del sistema. Se desmonta el balón y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se pesa el balón y finalmente se calcula el porcentaje en masa de la fracción, utilizando la siguiente ecuación:

$$P_m = \frac{m_{bf} - m_{bv}}{m_m} * 100$$

Donde:

P_m : Porcentaje en masa de la fracción, %.

m_{bf} : Masa del balón con la fracción, g.

m_{bv} : Masa del balón vacío, g.

m_m : Masa de la muestra, g.

Debido a la naturaleza de las resinas, que tienden a oxidarse fácilmente, es conveniente después de ser calculado su porcentaje en masa, colocarla en un disolvente, para mantener sus características y ser utilizadas en las pruebas siguientes (Reyes y Riascos, (2007).

3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear C^{13} (RMN C^{13})

Los espectros de RMN C^{13} fueron realizados en un espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear marca Bruker Advanced 300 MHz, el cual se encuentra en el Instituto



Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en el edificio de Química, específicamente en el Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear.

3.3.4 Espectroscopía Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier

Las mediciones de espectroscopia infrarrojo realizadas a las resinas modificadas, fueron llevadas a cabo siguiendo el procedimiento correspondiente a muestras líquidas, ya que el estado natural de las resinas provenientes del petróleo es una fase transitoria entre líquido y sólido, lo que hace inaplicable el método de la pastilla, el cual se usa exclusivamente para muestras en fase totalmente sólida.

Para tomar medidas de espectro infrarrojo utilizando el procedimiento de compuestos líquidos, se usó una celda especial para este tipo de muestras que consta básicamente de dos láminas circulares de bromuro de potasio (KBr) y se colocó la muestra a analizar, formando una película muy fina a través de la cual pasa la luz infrarroja. Cabe destacar que el KBr es un compuesto que absorbe luz infrarroja fuera del intervalo apreciado por el equipo, por lo que no refleja ningún tipo de bandas ni picos en el espectro.

Para la preparación de las muestras, se tomaron resinas modificadas provenientes de la separación por cromatografía en columnas de adsorción de los maltenos modificados (ver punto 3.3.2 del presente capítulo), las cuales se purificaron mediante destilación al vacío, haciendo uso del rotovaporador con el fin de obtener resinas completamente libres de disolventes.

Una vez preparada la muestra, se adicionó una gota de resina entre las dos láminas de KBr de la celda para muestras líquidas, se cerró herméticamente y se introdujo en el espectrómetro para realizar la medida.

3.3.5 Método de dispersión

El método de dispersión nos permitió evaluar el poder estabilizante de las resinas en estudio y realizar una comparación entre ellas. Como primera etapa de este método se procedió a determinar el blanco de los diferentes crudos que se utilizaron, para lo cual



se preparó una disolución de relación (1:1) crudo/tolueno. Se le adicionó 10 mL de n-heptano en tubos graduados para centrífuga, y con una micropipeta se añadió a los tubos diferentes cantidades de disolución crudo/tolueno. Se taparon herméticamente utilizando tapones de goma y se procedió a agitar vigorosamente por un período de un 1 min.

Posteriormente se dejaron en reposo por un espacio de dos 2 h y pasado este intervalo de tiempo se tomó nota de la cantidad de sólido depositado, la cual debido al factor de dilución se multiplicó por 10, y se seleccionaron las dosis de disolución crudo/tolueno cuyo porcentaje de precipitado fuese mayor o igual a 4 %.

Una vez seleccionadas las dosis de disolución crudo/tolueno, se procedió a realizar la segunda etapa del método, la cual consistió en preparar disoluciones de resinas modificadas, el cual es el agente dispersante, a una concentración de 10000 mg/L, para lo cual se pesaron 0,1 g de resina en un balón aforado de 10 mL y se enrasó con gasoil. Una vez preparada estas disoluciones, se prepararon los tubos de centrifuga siguiendo el mismo procedimiento que en la primera etapa, con n-heptano, adicionando de las dosis de crudo seleccionadas, pero ahora se añadió diferentes cantidades de agente dispersante a los distintos tubos, igualmente utilizando la micropipeta (**Reyes y Riascos, 2007**).

Luego se agitaron, se dejaron reposar por dos horas y seguidamente se tomaron los valores de precipitado con los cuales se calculó el porcentaje de dispersión de las resinas modificadas haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\% Disp = \frac{P_{blanco} - P_{c/d}}{P_{blanco}} * 100$$

Donde:

%Disp: Porcentaje de dispersión, %

P_{blanco} : Precipitado del blanco.

$P_{c/d}$: Precipitado con dispersante, g.

En la Figura 3.2 se ilustra de manera esquemática los pasos a seguir para la realización de este método.

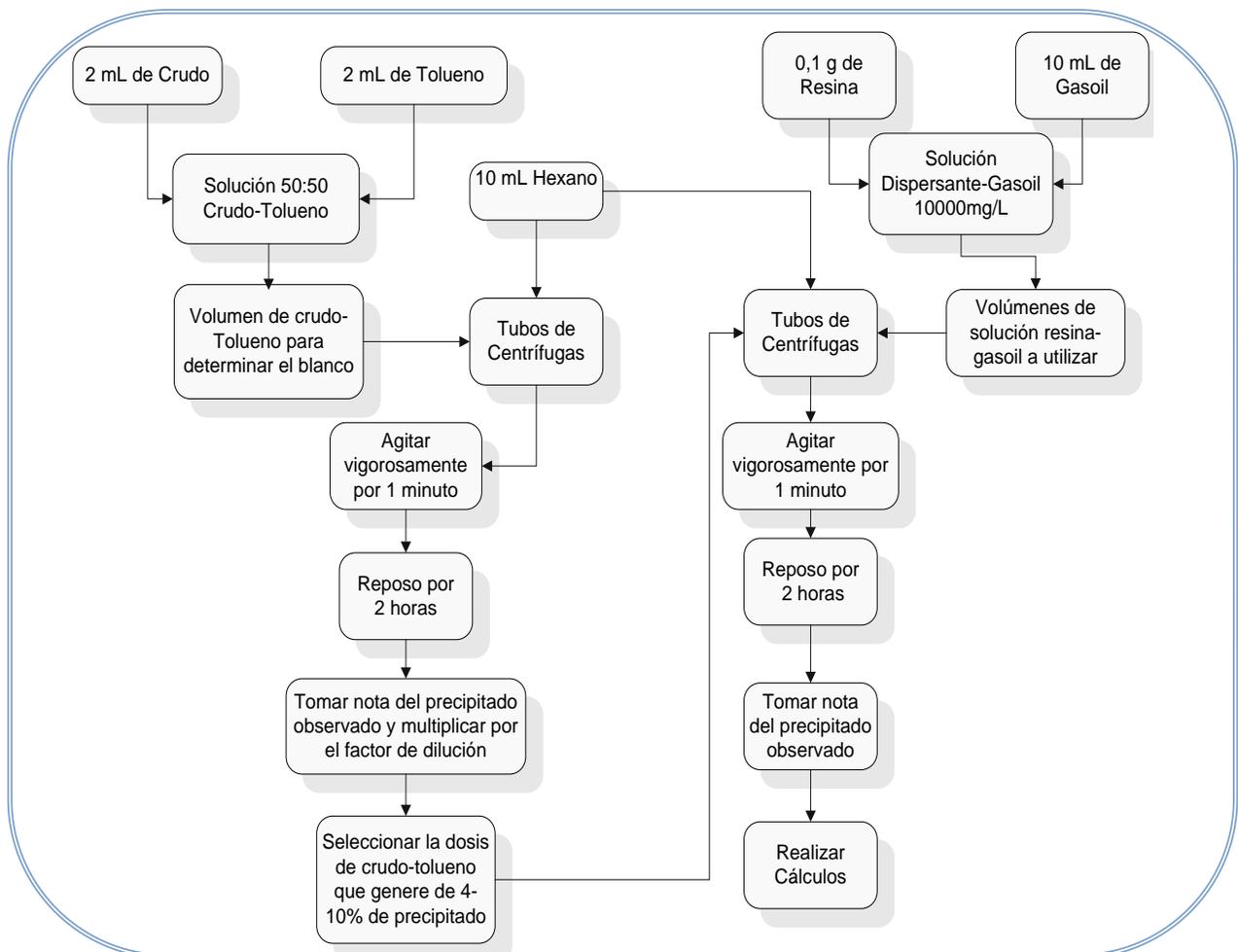


Figura 3.2 Diagrama de flujo para la aplicación del método de Dispersión.

Fuente: Reyes y Riascos, (2007)

3.3.6 Umbral de floculación

El método de umbral de floculación al igual que el de dispersión nos permitió evaluar la actividad dispersante de las resinas modificadas y compararlas entre si. Consistió en la preparación de una disolución de asfalteno de la siguiente manera: se pesó 0,030 g de asfaltenos en un balón de 10 mL, luego se agregó tolueno hasta cubrir un medio de su capacidad y seguidamente se colocó en el ultrasonido por aproximadamente 4 min. para asegurar una disolución homogénea asfalteno/tolueno y finalmente se enrasó el balón con tolueno.



Posteriormente se adicionaron alícuotas de 2 mL de la disolución de asfalto preparada anteriormente en 5 fioles de 25 mL. Luego con el uso de una bureta con n-heptano, pipeta Pasteur y papel de filtro N°2, se inició la toma de datos o búsqueda del umbral de floculación, para lo cual se tituló la primera alícuotas de 2 mL de disolución de asfalto-tolueno adicionando n-heptano por intervalos de 1 mL., entre cada adición se agitó la fiola y se tomó una muestra con ayuda de la pipeta de pasteur y luego la punta de la pipeta se colocó en contacto con el papel de filtro, el cual absorbió la muestra, y conllevó a la formación de una gota homogénea mientras los asfaltenos se encontraron en disolución pero que a medida que se añadió n-heptano evidenció la formación de un anillo de color negro en su centro, lo cual significó la precipitación de estos y por ende el fin de la titulación para esa alícuota.

Para la titulación de la siguiente alícuota el volumen inicial de n-heptano fue el inmediato anterior correspondiente a la gota donde no se apreciaba el anillo negro, y se hizo un barrido entre este valor y el que si lo evidencio, y así de igual manera con las demás alícuotas se fue reduciendo el intervalo donde se presumía estaba el umbral de floculación, hasta conseguir el volumen exacto de n-heptano donde los asfaltenos iniciaban la precipitación.

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento pero adicionando a la disolución asfalto-tolueno, disoluciones de agente dispersante a tres concentraciones distintas mostrado en la Tabla 3.3. Esto se realizó para cada asfalto estudiado y a su vez para cada resina modificada.

Tabla 3.3 Masa de agente dispersante utilizado en el método de umbral de floculación.

Muestra	Concentración de resina ($C_R \pm 0,01$) % p/v	Masa de resina ($m_R \pm 0,001$) g
1	0,50	0,050
2	0,75	0,075
3	1,00	0,100



CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos, mediante tablas y figuras de las diferentes pruebas realizadas, para los logros de los objetivos planteados en esta investigación.

4.1 Fraccionamiento del crudo Furrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho.

El fraccionamiento de los diferentes crudos consta de dos etapas: la primera realizada a los crudos, siguiendo el método descrito en el punto 3.3.1 y como segunda realizada a los maltenos, cuyo método se describió en el punto 3.3.2.

En la investigación se analizaron (7) muestras, de las cuales (2) de ellas fueron crudos: El Furrial y El Ayacucho. Mientras que las otras (5) muestras fueron maltenos (Ver punto 3.2.2).

Para la presentación de los resultados se le asignó una identificación a cada una de las muestras, indicados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Leyenda de identificación de las muestras.

Muestras	Identificación
Crudo Furrial	CF
Crudo Furrial hidrotratado a 85 bar sin catalizador	85SC
Crudo Furrial hidrotratado a 70 bar con catalizador	70CC
Crudo Furrial hidrotratado a 85 bar con catalizador	85CC
Crudo Furrial hidrotratado a 100 bar con catalizador	100CC
Crudo Furrial hidrotratado a 120 bar con catalizador	120CC
Crudo Ayacucho	CA



4.2 Caracterización del crudo Furrrial hidrotratado, no hidrotratado y crudo Ayacucho.

Las muestras de crudo Furrrial sometidas a HDT se compararon con la muestra CF. Observando que el hidrotratamiento a diferentes presiones generó cambios en las cuatro fracciones de la muestra, tal y como se observa en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Porcentaje en masa de las fracciones de las diferentes muestras en estudio.

Muestras	Porcentaje en masa ($P_m \pm 1$) %			
	Asfaltenos	Saturados	Aromáticos	Resinas
CF	3	44	41	12
85SC	3	45	37	15
70CC	2	37	45	16
85CC	2	39	43	17
100CC	3	43	44	10
120CC	3	40	41	17

La muestra 85SC mantuvo su porcentaje de la fracción de asfalteno, mientras que presentó un aumento en saturados y resinas; y una disminución en la fracción de aromáticos, producto del HDT sin presencia de catalizador.

Para las muestras con HDT en presencia de catalizador se presentó un aumento porcentual en las fracciones de los aromáticos y resinas, mientras que para la fracción de saturados se reflejó una disminución, manteniéndose el porcentaje de asfaltenos.

Estos resultados se compararon de los obtenidos por **Cárdenas, (2005)**, en cuyo estudio se reportó una caracterización del malteno Furrrial Hidrotratado a condiciones de presión y temperatura diferentes a las de esta investigación, variando la cantidad de catalizador, observándose igualmente los cambios porcentuales generados por las condiciones de hidrotratamiento en las diferentes fracciones del malteno. Los valores promedios de porcentajes en masa reportados en este estudio para las fracciones de saturados, aromáticos y resinas fueron: (39 ± 3) , (50 ± 3) y (11 ± 2) respectivamente.

En la Figura 4.1 se muestran las curvas de los diferentes porcentajes en masas de las resinas en estudio en la presente investigación, tanto modificadas por HDT como



no hidrotratadas, en las cuales se puede notar de manera clara las diferencias en porcentajes de las diferentes fracciones con respecto a cada muestra.

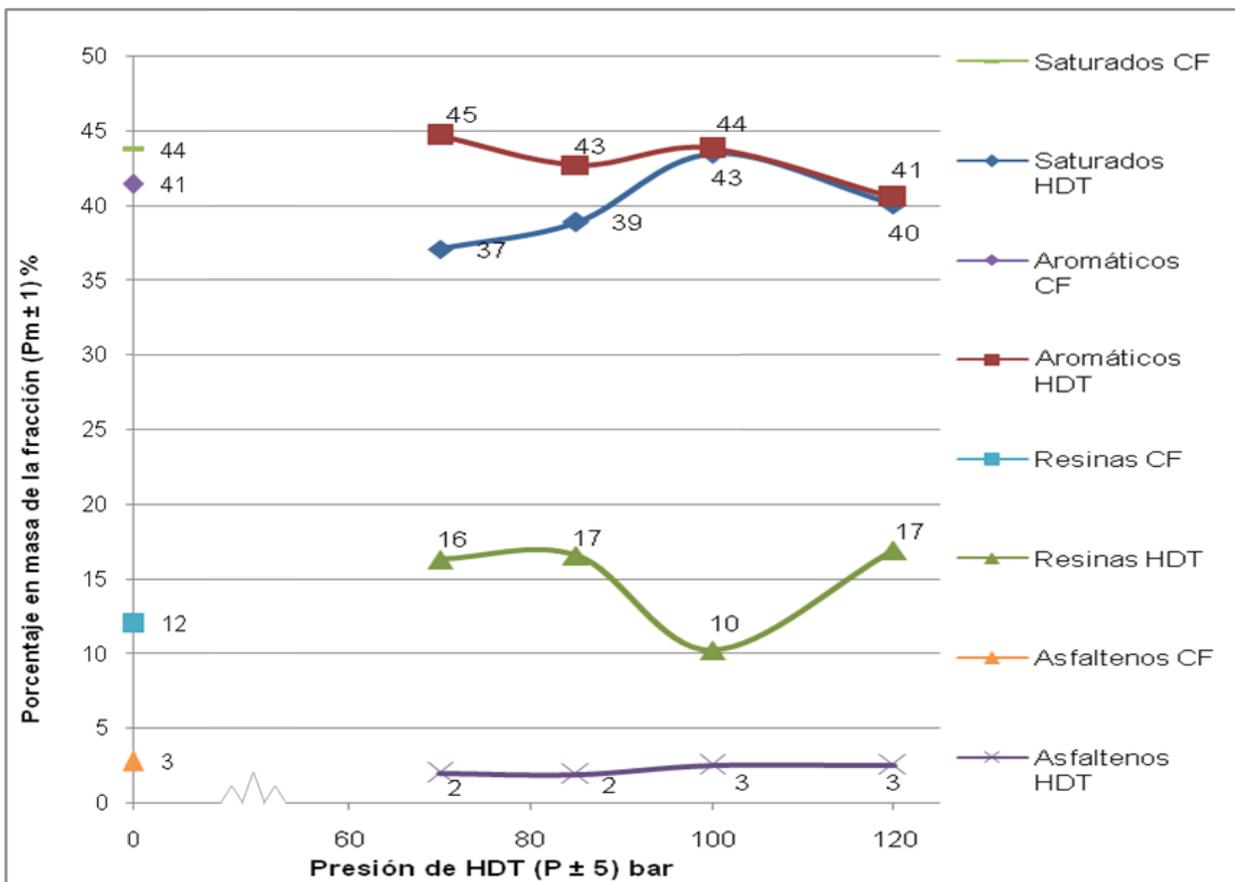


Figura 4.1 Curva del porcentaje en masa de las fracciones de los crudos en estudio.

Este cambio en los porcentajes de las fracciones pudo deberse a que durante el proceso de hidrotratamiento se dan entre otros, dos fenómenos que son: en primer lugar la hidrogenación de anillos aromáticos debido a las condiciones severas de reacción donde los dobles enlaces de estos compuestos sufren rupturas transformándolos en compuestos alquílicos cíclicos, y en segundo lugar ocurre el proceso de craqueo de moléculas el cual consiste en la ruptura de compuestos de gran masa molecular para formar otras moléculas más simples y de menor masa molecular. Química del Petróleo y del Gas, (2000)



Comparando las muestras de crudo hidrotratadas entre sí, se nota cambios en el porcentaje en masa de cada una de las fracciones, favoreciendo a los saturados, que nos da un crudo de mejor calidad, y aumento de la fracción de resinas, esto debido a lo que se dijo anteriormente. Ahora comparando estas muestras con el crudo Furrial tenemos que:

Las muestras tienen diferencias entre sí en cada una de las fracciones, y no se puede sacar un patrón específico, esto puede ser debido a las condiciones severas de reacción a las que fueron sometidas, que producen cambios en las estructuras moleculares de los compuestos presentes.

4.3 Comparación de la estructura molecular de las diferentes resinas.

Como se mencionó en el capítulo III las moléculas de resinas son estructuralmente muy complejas por lo que no es fácil proponer modelos físicos exactos para estos compuestos a partir de espectros de RMN C^{13} y TFIR; por tanto específicamente en esta investigación la información proporcionada por estos espectros será utilizada para elucidar cambios en la estructura de las resinas modificadas por hidrotratamiento a diferentes presiones con respecto a la resina natural provenientes del crudo Furrial y así relacionar la influencia de estos cambios en la capacidad dispersante de estas.

Cabe destacar que la identificación de los diferentes grupos funcionales correspondientes a las vibraciones o bandas detectadas por las técnicas de FTIR y RMN C^{13} , se llevo a cabo haciendo uso de los valores reportados por **Wade, (1993)**.

4.3.1 Infrarrojo por Transformada de Fourier (TFIR)

La espectroscopía TFIR se realizó a las muestras: CF, 70CC, 100CC y 120CC y es importante señalar que todos los espectros obtenidos fueron muy similares (Figuras 4.3-4.5), encontrándose la presencia de diferentes grupos funcionales entre los cuales están alcanos, carbonilos y aromáticos que se encuentran indicados en la Figura 4.2.

En el caso del grupo carbonilo se pudo verificar que este corresponde a la presencia del ácido carboxílico ya que los espectros presentaron señales entre 1780-1700 cm^{-1} que corresponden al ácido, además se observó la presencia del estiramiento



O-H alrededor de 3100 cm^{-1} y del estiramiento C-O aproximadamente entre 1100 cm^{-1} , resultados que confirman la presencia del ácido carboxílico.

En la Tabla 4.3 se aportan los valores de estiramientos y flexiones presentados por las resinas estudiadas a través de espectros TFIR

Tabla 4.3 Grupos funcionales presentes en resinas identificados mediante espectros TFIR.

Número de ondas (cm^{-1})	Tipo de vibración		Grupos funcionales
3400-3200	Tensión	O-H	Ácidos carboxílicos
~ 3030	Tensión	C-H, sp^2	Alcanos
2962-2853	Tensión	C-H, sp^3	Alcanos
1725-1700	Tensión	C=O	Ácidos carboxílicos
~ 1600	Tensión	C=C	Aromáticos
1485-1445	Deformación angular	CH_2	Alcanos
1380-1370	Deformación angular	CH_3	Alcanos
1000-1200	Tensión	C-O	Ácidos carboxílicos
< 1000	Deformación angular	H	Aromáticos

En las Figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 se muestran los solapamientos de los diferentes espectros de FTIR obtenidos para las resinas modificadas con respecto a la resina natural donde se observaron algunas diferencias en la zona de su huella dactilar, que corresponde a las señales localizadas entre 1400 y 800 cm^{-1} , lo cual nos indica diferencias estructurales en las resinas obtenidas producto del HDT del crudo.

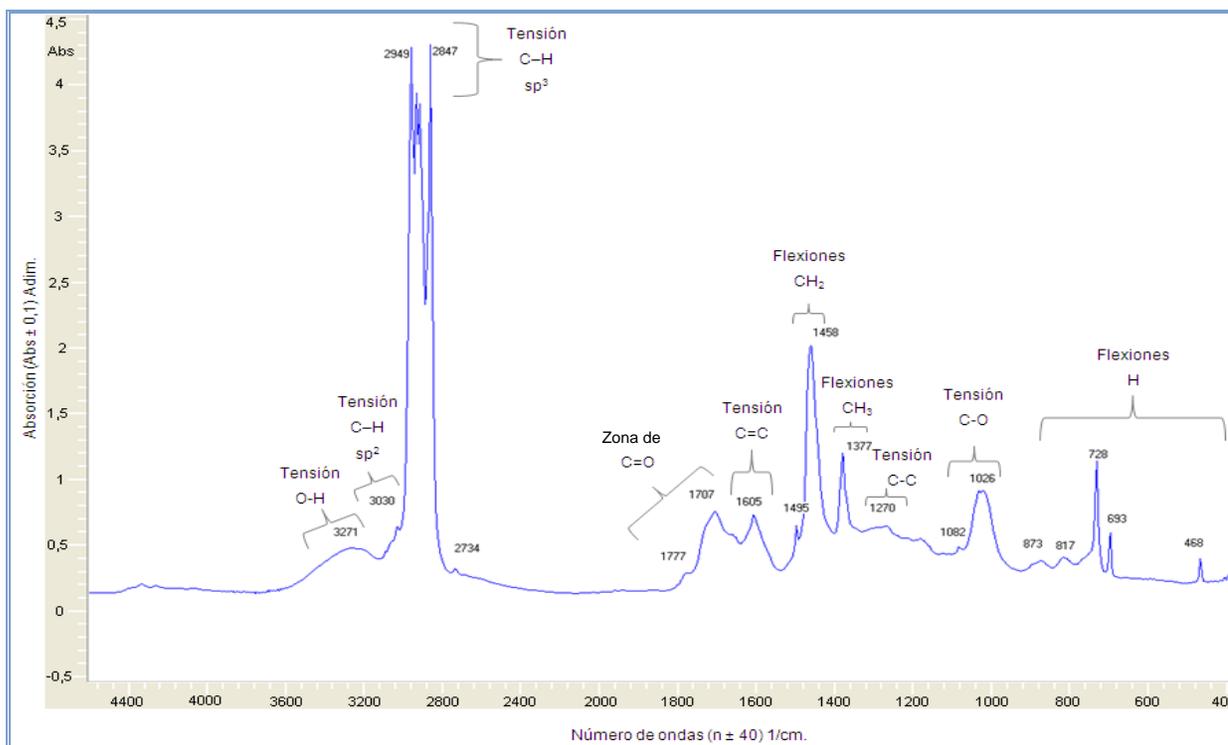


Figura 4.2 Espectro IR de la muestra CF.

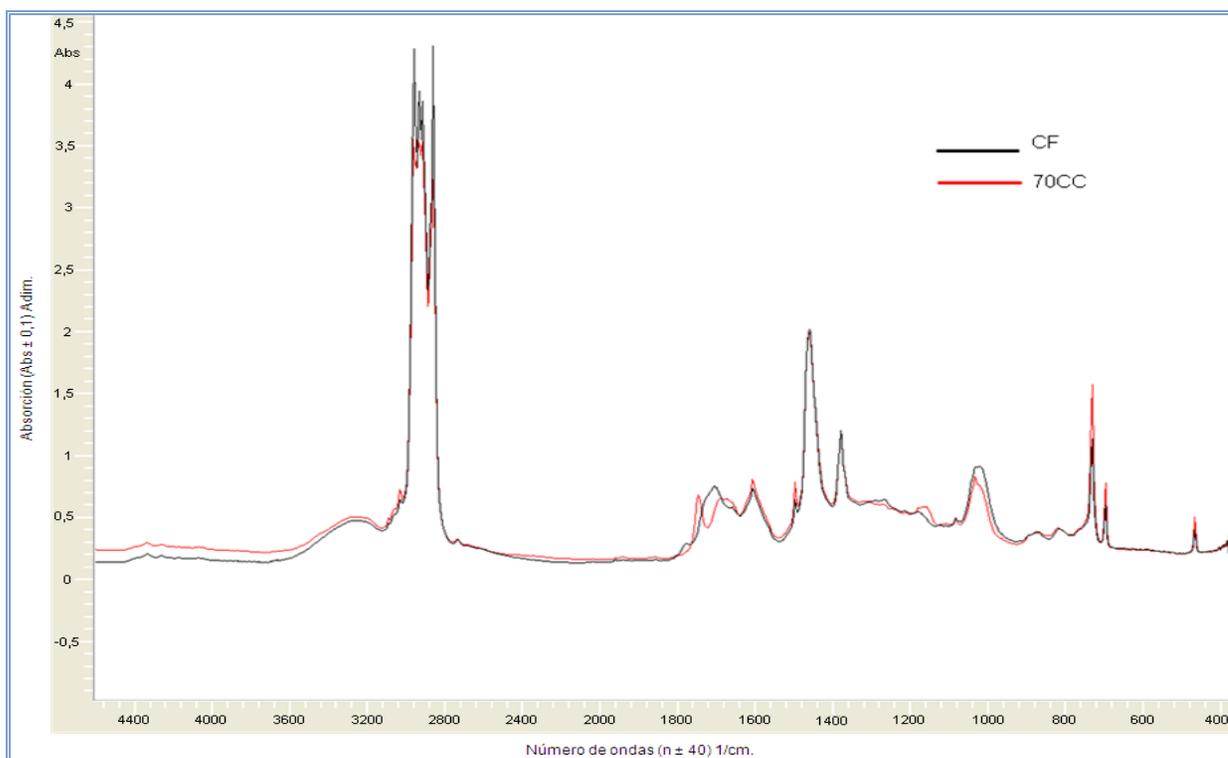


Figura 4.3 Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 70CC.

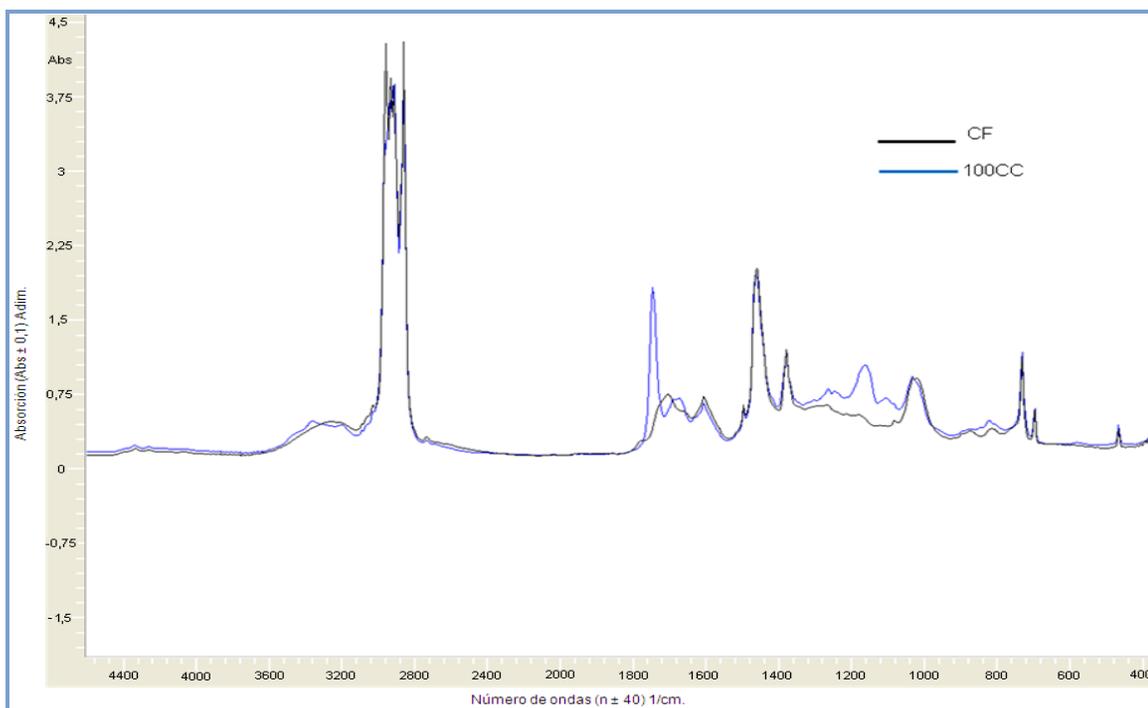


Figura 4.4 Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 100CC.

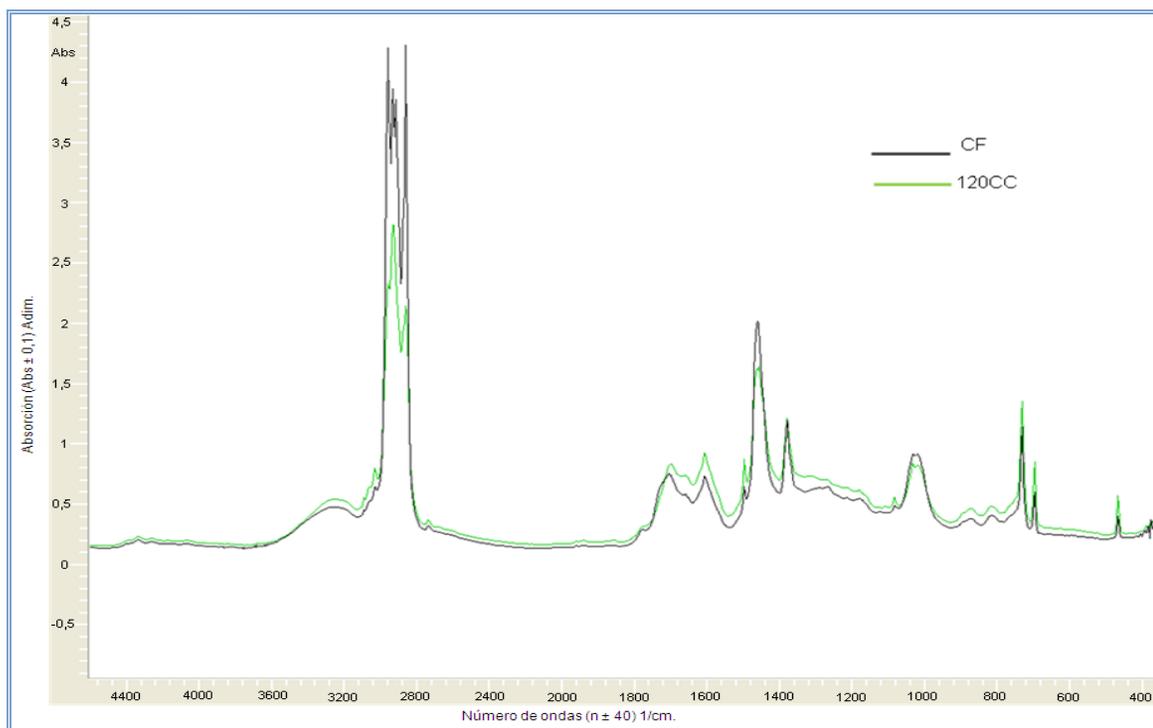


Figura 4.5 Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF y 120CC.

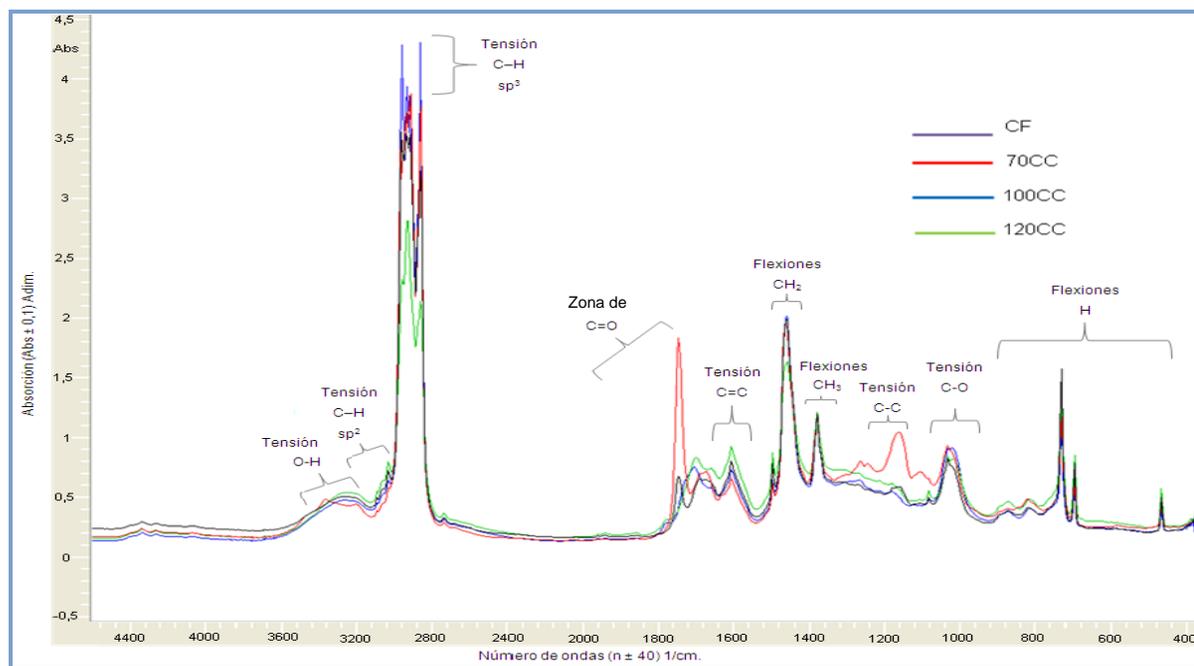


Figura 4.6 Solapamiento de espectros IR entre las muestras CF, 70CC, 100CC y 120CC.

Las diferencias entre las resinas se observa entre 100 y 1800 cm^{-1} , se puede apreciar en la Figura 4.6, resaltando que para el caso de la muestra 70CC, la señal del grupo carbonilo fue la más intensa. Estos espectros obtenidos por FTIR indican cambios en las estructuras bajo estudio.

4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear C^{13} .

En los espectros de RMN C^{13} realizados a las seis muestras en estudio se observó principalmente una señal que generó un pico base alrededor de 80 ppm, se puede apreciar en la Figura 4.7, el cual se identificó como la resonancia común del CHCl_3 que fue el reactivo utilizado para disolver las muestras antes de realizar estos espectros. Esta señal generada por el disolvente dividió los seis espectros en dos zonas: una que va desde 0 a 80 ppm, la cual fue identificada como zona A y otra acotada entre 90 a 180 ppm a la que se llamó zona B.

Analizando por separado las zonas mencionadas anteriormente se encontró que la zona A presentó una serie de picos entre 15 y 35 ppm lo cual evidencia la presencia de alcanos o cadenas de carbonos saturados, y otro grupo de señales entre 55 y 70

ppm lo cual advierte sobre la presencia de carbonos unidos a heteroátomos como oxígeno, azufre y/o nitrógeno cuyos porcentajes dentro de las resinas varían de un tipo a otro (Capítulo II , Marco Teórico Referencial, punto 2.5.1). Es importante señalar que la hibridación en esta zona para los átomos de carbonos fue sp^3 ; característica de los carbonos alifáticos, por lo que a manera general esta zona se llamó zona de átomos de carbonos sp^3 o zona sp^3 .

Por otra parte en la zona B se apreciaron igualmente dos grupos de señales, uno que va desde 120 y 140 ppm el cual proporcionó información sobre la existencia de compuestos aromáticos, y otro grupo entre 160 y 180 ppm debido a señales generadas por la presencia del grupo carbonilo (ácidos carboxílicos). Siendo señales generadas por los carbonos de hibridación sp^2 característicos de estos grupos, por lo que esta zona se llamó zona de hibridación sp^2 o zona sp^2 .

Tanto las zonas como los grupos definidos anteriormente se pueden apreciar en la Figura 4.7 y son parecidas para los seis espectros de RMN C^{13} en estudio, presentando variación en cuanto al número de picos en cada grupo (Ver Apéndice A), esto indica un cambio de estructura de las resinas producto de HDT lo cual trae como consecuencia que su efecto de dispersión sobre los asfaltenos pueda variar.

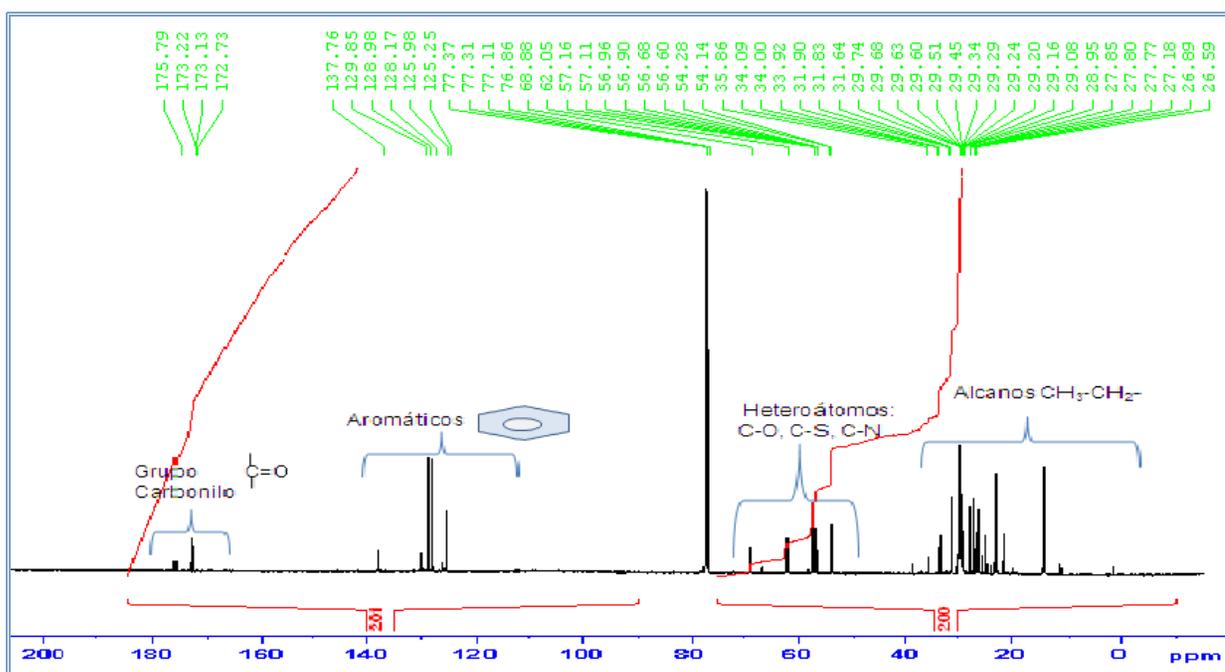


Figura 4.7 Espectro RMN C^{13} de resina natural extraída del crudo Furrial.



Como se explicó en el capítulo II, el HDT en un proceso que consiste en someter una determinada muestra a condiciones severas de presión y temperatura utilizando hidrógeno como gas presurizante, lo cual genera una serie de reacciones químicas que pudieran modificar la estructura del compuesto en estudio, comparando el espectro RMN C¹³ obtenido de la resina Furril natural (Ver Figura 4.7), con los obtenidos para las muestras de resinas modificadas (Ver Apéndice A) se puede apreciar que las reacciones predominaron al someter estas resinas a HDT fueron la de hidrogenación de anillos aromáticos, la cual se lleva a cabo bajo condiciones extremas, y la de rompimiento de cadenas alquílicas la cual da origen a moléculas de menor masa molecular.

En la Figura 4.7, se encuentran señales correspondientes a la presencia del grupo carbonilo, aromáticos, carbonos unidos a heteroátomos (mayormente C-O) y carbonos de alcanos pero con respecto específicamente al grupo carbonilo, se identificó que este corresponde al ácido carboxílico ya que su señal está entre 170 y 180 ppm, lo cual nos confirma la presencia del ácido en las resinas como se observó en los FTIR.

Otro parámetro importante aportado por los espectros de RMN C¹³, es el referido al valor numérico del área de las zonas A y B, lo que permite hacer una relación de carbonos sp² con respecto a carbonos sp³ presentes en estas resinas y así corroborar si hubo cambios a nivel de estructura por efecto del HDT.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados porcentuales de la relación $(C_{sp^2}/C_{sp^3}) \cdot 100$, así como también los valores del área de cada zona, reflejándose una disminución de la relación C_{sp^2}/C_{sp^3} en las resinas a medida que aumentó la presión en las reacciones de HDT sobre el crudo, favoreciendo las reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos haciéndolas más alquílicas.

En el caso donde no se utilizó el catalizador, resina 85SC, la relación fue muy similar a la de la resina CF (Ver Tabla 4.4), indicando que el porcentaje % de aromaticidad es parecido para ambas, posiblemente debido a pocos cambios estructurales de esta fracción. En cambio donde se usó el catalizador para hidrotratar el crudo, se encontró que se favoreció la reacción de hidrogenación en las resinas, dando



como resultado cambios estructurales en esta fracción pudiendo afectar su poder estabilizante sobre los asfaltenos.

Hay que resaltar que los cambios presentados por la zona de huella dactilar en los espectros de FTIR para las diferentes resinas (Figuras 4.3, 4.4 y 4.5) confirman estos cambios estructurales evidenciados por los espectros de RMN C¹³.

Tabla 4.4 Relación C_{sp^2}/C_{sp^3} de resinas extraídas del crudo Furrial natural y crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones.

Tipo de Resina	Área de la zona sp^2	Área de la zona sp^3	Relación $(C_{sp^2}/C_{sp^3}) * 100$
CF	2,01	2,00	50
70CC	1,03	2,00	40
85SC	1,85	2,00	48
85CC	0,91	2,00	31
100CC	0,93	2,00	32
120CC	0,14	2,00	7

4.4 Evaluación de la actividad dispersante de las resinas mediante el método de dispersión.

Se realizó el método de dispersión tomando (5) muestras de crudos: Furrial (4% de asfalteno), Furrial (7% de asfalteno), Guafita, Ayacucho y Carabobo. Constando de dos etapas: la primera, selección de los blancos mediante la determinación del volumen de precipitado, que son los crudos sin dispersante, y como segunda etapa la determinación de los porcentajes de dispersión de los crudos seleccionados utilizando las resinas modificadas como agente dispersante.

En la Tabla 4.5 se presentan los volúmenes de crudo seleccionados, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo II (Marco Teórico Referencial), punto 3.3.5

**Tabla 4.5** Porcentaje de precipitado de los blancos.

Crudo	Porcentaje de precipitado (%P ± 1) %	
	Volumen de crudo (Vc ± 10) µL	
	100	200
Crudo Furrial 4% de Asfalteno	7	14
Crudo Furrial 7% de Asfalteno	12	19
Crudo Guafita	6	10
Crudo Ayacucho	8	13
Crudo Carabobo	10	20

Como se observa en la Tabla 4.3, para los crudos medianos Furrial y Guafita el porcentaje de precipitación de los asfaltenos osciló entre 6 y 19 %, apreciándose una clara diferencia entre los dos crudos extraídos del campo Furrial, debido a la cantidad de asfalteno presente en cada uno de estos. Para los crudos extra-pesados, Ayacucho y Carabobo, los porcentajes de precipitación oscilaron entre 8 y 20 %.

Ya seleccionado los volúmenes de crudo, se procedió a la adicción de las muestras de resinas, como se explicó en el punto 3.3.5.

En las Tablas 4.6 a la 4.10 se muestran los resultados del porcentaje de dispersión obtenidos usando cinco (5) resinas modificadas y dos (2) naturales, a diferentes concentraciones y aplicadas a los crudos bajo estudio. Con este método el objetivo principal fué conseguir el mayor porcentaje de dispersión a la menor concentración de resina y conocer si el HDT del crudo afecta el papel dispersante de las resinas sobre los asfaltenos.



Tabla 4.6 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Furrial con 4% de asfalteno.

Resinas	Volumen de crudo (Vc ± 10) µL	Porcentaje de dispersión (%d ± 1) %				
		Concentración de resina (C _R ± 10) mg/L				
		100	200	300	400	500
CF	100	0	0	0	0	0
	200	0	14	7	14	7
85SC	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	14	7	0
70CC	100	0	0	0	0	0
	200	7	7	7	14	14
85CC	100	0	0	0	0	0
	200	14	0	21	0	0
100CC	100	0	0	0	0	0
	200	7	7	21	0	0
120CC	100	0	14	0	0	0
	200	0	29	29	7	0
CA	100	0	0	0	0	14
	200	7	14	21	21	0

Como se observa en la Tabla 4.6, para el crudo Furrial 4% de asfaltenos la resina que propició mayor estabilidad a los asfaltenos fue la de 120CC, la cual evidenció mayor carácter alifático de acuerdo a los espectros de RMN C¹³, esto señala la influencia de los cambios estructurales producto del HDT sobre el carácter dispersante de la resina Furrial natural (CF), la cual a manera general fue mal dispersante para este crudo.

Por otro lado la resina CA tuvo una dispersión apreciable en la dosis de 200 µL de crudo para 300 mg/L de concentración pero no superó el 29% dispersado por la de 120CC, mientras que las resinas de 70CC Y 85SC no lograron mantener los asfaltenos en el crudo, favoreciendo su estabilidad solo comparándolas con la CF.



Tabla 4.7 Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Furrial con 7% de asfalteno.

Resinas	Volumen de crudo (Vc ± 10) µL	Porcentaje de dispersión (%d ± 1) %				
		Concentración de resina (C _R ± 10) mg/L				
		100	200	300	400	500
CF	100	25	33	17	25	25
	200	11	11	21	21	11
85SC	100	0	8	0	0	25
	200	0	5	11	16	16
70CC	100	25	25	17	17	0
	200	0	16	11	16	5
85CC	100	17	25	17	8	25
	200	5	11	16	21	5
100CC	100	17	33	25	17	33
	200	16	21	21	16	11
120CC	100	17	33	0	25	33
	200	11	11	21	16	5
CA	100	0	25	8	0	25
	200	0	11	11	11	0

En la Tabla 4.7 se aprecia que para el crudo Furrial 7% de Asfalteno, se encontró que la resina CF presentó los mejores valores de dispersión de asfaltenos sobre el crudo a pesar que todas las resinas modificadas con presencia de catalizador favorecieron la dispersión, esto posiblemente debido a que la interacción resina-asfalteno esta favorecida para la CF con este crudo, ocasionando un impedimento estérico suficiente como para que las asfaltenos no se agreguen y por ende no floculen.

En el caso de la resina 85SC su estabilidad proporcionada para mantener los asfaltenos en el malteno fue poco notoria.

**Tabla 4.8** Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Guafita.

Resinas	Volumen de crudo (V _c ± 10) µL	Porcentaje de dispersión (%d ± 1) %				
		Concentración de resina (C _R ± 10) mg/L				
		100	200	300	400	500
CF	100	17	17	17	17	50
	200	0	0	10	20	0
85SC	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0
70CC	100	0	0	17	0	17
	200	10	20	0	0	0
85CC	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0
100CC	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0
120CC	100	17	17	17	0	33
	200	10	10	30	20	0
CA	100	17	17	33	17	33
	200	20	20	30	20	10

Como se aprecia en la Tabla 4.8 para el crudo Guafita, solo 2 de las muestras modificadas presentaron dispersión: 70CC y 120CC. Mostrando una mayor estabilidad las resinas de 120CC.

Analizando el comportamiento de las resinas modificadas que dispersaron en comparación con la muestra CF, se nota que para la dosis de 100 µL de crudo la resina CF presentó una dispersión aceptable pero no la mantuvo para la dosis de 200 µL, a diferencia de la resina 120CC la cual reprodujo su poder dispersante para las dos (2) dosis de crudos a todas las concentraciones probadas, lo cual evidencia su estabilidad.

La muestra CA también logró dispersar satisfactoriamente los asfaltenos del crudo Guafita alcanzando un 33 y 30% (100 y 200µL respectivamente) a una concentración de 300 mg/L lo cual supera la dispersión alcanzada por todas las demás resinas.

**Tabla 4.9** Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Ayacucho.

Resinas	Volumen de crudo (Vc ± 10) µL	Porcentaje de dispersión (%d ± 1) %				
		Concentración de resina (C _R ± 10) mg/L				
		100	200	300	400	500
CF	100	10	0	0	0	20
	200	15	10	20	10	5
85SC	100	0	20	0	0	20
	200	10	5	20	15	5
70CC	100	0	10	10	0	30
	200	20	15	25	15	10
85CC	100	0	0	0	0	10
	200	20	25	20	10	5
100CC	100	30	20	20	0	20
	200	10	5	25	15	5
120CC	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	10	5	0
CA	100	0	10	0	0	30
	200	20	5	20	20	10

La Tabla 4.9 reporta los datos de dispersión de las resinas en estudio aplicadas al crudo Ayacucho donde resalta la estabilidad proporcionada por la resina 100CC a una dosis de crudo de 100 µL, en el resto de las resinas se observó un comportamiento variable dependiendo de la concentración adicionada al crudo donde se tuvo que la mayor dispersión de los asfaltenos fue de 30%, para 200µL de crudo con la muestra 70CC.

La resina CF presentó dispersión para 200 µL de crudo, mientras que la resina 85CC mejoró su estabilidad para la misma dosis.

Analizando la muestra CA se tiene que para una dosis de 200 µL presento valores de dispersión aceptables pero a pesar de que se trata de resinas nativas del crudo en estudio no lograron proporcionar mayor estabilidad que la muestra de 100CC.

De acuerdo a los resultados obtenidos para este crudo también se puede decir que las resinas modificadas mejoraron su capacidad dispersante de los asfaltenos.

**Tabla 4.10** Porcentaje de dispersión de las diferentes resinas en el crudo Carabobo.

Resinas	Volumen de crudo (Vc ± 10) µL	Porcentaje de dispersión (%d ± 1) %				
		Concentración de resina (C _R ± 10) mg/L				
		100	200	300	400	500
CF	100	0	0	0	0	0
	200	0	0	10	10	0
85SC	100	0	0	0	0	0
	200	10	0	10	5	0
70CC	100	0	10	0	0	10
	200	5	0	10	10	5
85CC	100	0	0	0	0	0
	200	10	0	10	10	0
100CC	100	0	10	0	0	10
	200	10	5	15	10	5
120CC	100	0	10	0	0	20
	200	15	10	20	10	5
CA	100	0	0	0	0	20
	200	10	0	15	15	10

En la Tabla 4.10 se reportan valores de dispersión para el crudo Carabobo donde la mayoría de las resinas estudiadas fueron mal dispersantes presentándose un mayor porcentaje en la muestra 120CC para 200 µL.

La resina CF tuvo una dispersión prácticamente nula para este crudo al igual que la resina CA la cual solo evidenció dispersión para la dosis de 200 µL pero tan solo en un 10 % a la mínima concentración.

Una vez presentados los resultados de dispersión de todas las resinas evaluadas sobre los diferentes crudos estudiados, se puede indicar que las resinas obtenidas de los crudos hidrotratados sufrieron cambios estructurales, afirmación que fue ratificada por los espectros de FTIR (Figuras 4.2 hasta la 4.6) y RMN C¹³ (Figuras 4.7 y A.1 a la A.5), y esos cambios alteraron el poder estabilizante que tienen sobre los asfaltenos, mayormente se encontró un aumento de la capacidad de mantener los asfaltenos en los maltenos, es decir, las reacciones de HDT realizadas al crudo Furrial a diferentes presiones, hicieron a las resinas más efectivas y de mejor calidad en su capacidad de mantener los asfaltenos en el crudo.



Hay que resaltar que la capacidad dispersante de las resinas CF fue muy baja lo que nos confirma su poca estabilidad en el crudo y justifica la necesidad de utilizar métodos que mejoren su poder dispersante, y al evaluar estos resultados obtenidos mediante el método de dispersión y con ayuda de los espectros realizados a las muestras bajo estudio se puede afirmar que el proceso de hidrotreamiento realizado al crudo Furrial ayudó a mejorar el poder dispersante de sus resinas inestables, debido a una disminución de su contenido aromático.

Cabe destacar que los resultados de dispersión obtenidos para la resina Ayacucho presentan similitud con los reportados por **Reyes y Riascos, (2007)**, donde se encuentra que esta resina presenta un porcentaje de dispersión bastante bajo, alcanzando un máximo de 20% cuando fue probada como dispersante en el crudo Furrial; mientras que cuando esta resina aplicada a su crudo nativo (crudo Ayacucho) se obtuvo un máximo porcentaje de dispersión de 38%, lo cual mostró concordancia con los resultados obtenidos en esta investigación donde esta resina probada en su mismo crudo alcanzó un porcentaje de dispersión de 30%.

4.5 Evaluación de la actividad dispersante de las resinas utilizando para ello el método de umbral de floculación (UF).

Se realizó el método de umbral de floculación descrito en el punto 3.3.6, utilizando para ello (2) asfaltenos, provenientes de los crudos: Furrial y Ayacucho.

- *Asfalteno del crudo Furrial:* las resinas que lograron la dispersión de los asfaltenos fueron: 70CC, 100CC y 120CC.

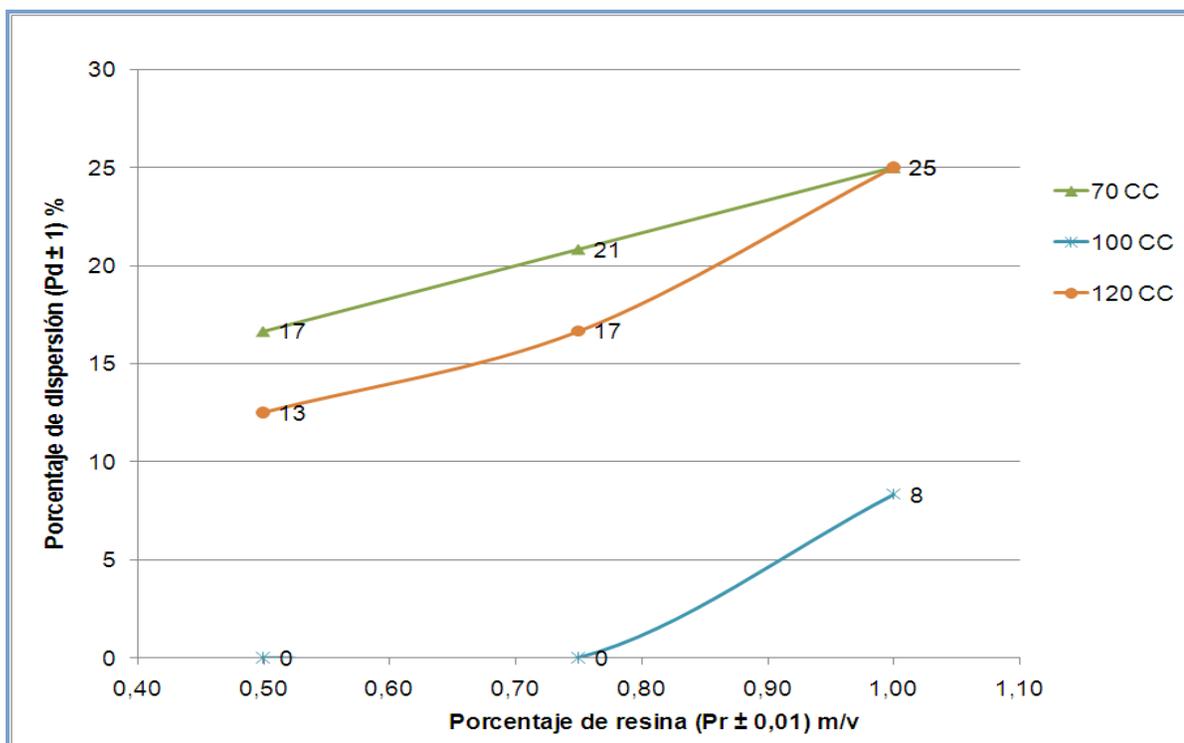


Figura 4.8 Curva de porcentaje de dispersión de las resinas estudiadas en asfalto Furrial.

En la figura 4.8 se encontró que las resinas 70CC y 120CC aumentaron la tolerancia del asfalto al n-heptano, mientras que las resinas CF no estabilizaron sus propios asfaltos, este resultado está indicando que una de las posibles causas de que los asfaltos precipiten son las resinas, ya que no están cumpliendo su papel estabilizante y esto posiblemente debido a que estas resinas tienen una estructura promedio que al interactuar con los asfaltos no evita su agregación, hecho que demuestran estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión en los cuales se observó que el asfalto Furrial se encuentra floculado en su crudo. **Acevedo y col, (2004).**

Sin embargo en las resinas obtenidas producto del HDT del crudo Furrial se encontró una mejoría de la dispersión, debido a los cambios estructurales haciéndolas más alifáticas.

- *Asfalto Ayacucho*: las resinas que lograron estabilizar los asfaltos fueron: 85SC, 70CC, 100CC 120CC y CA.

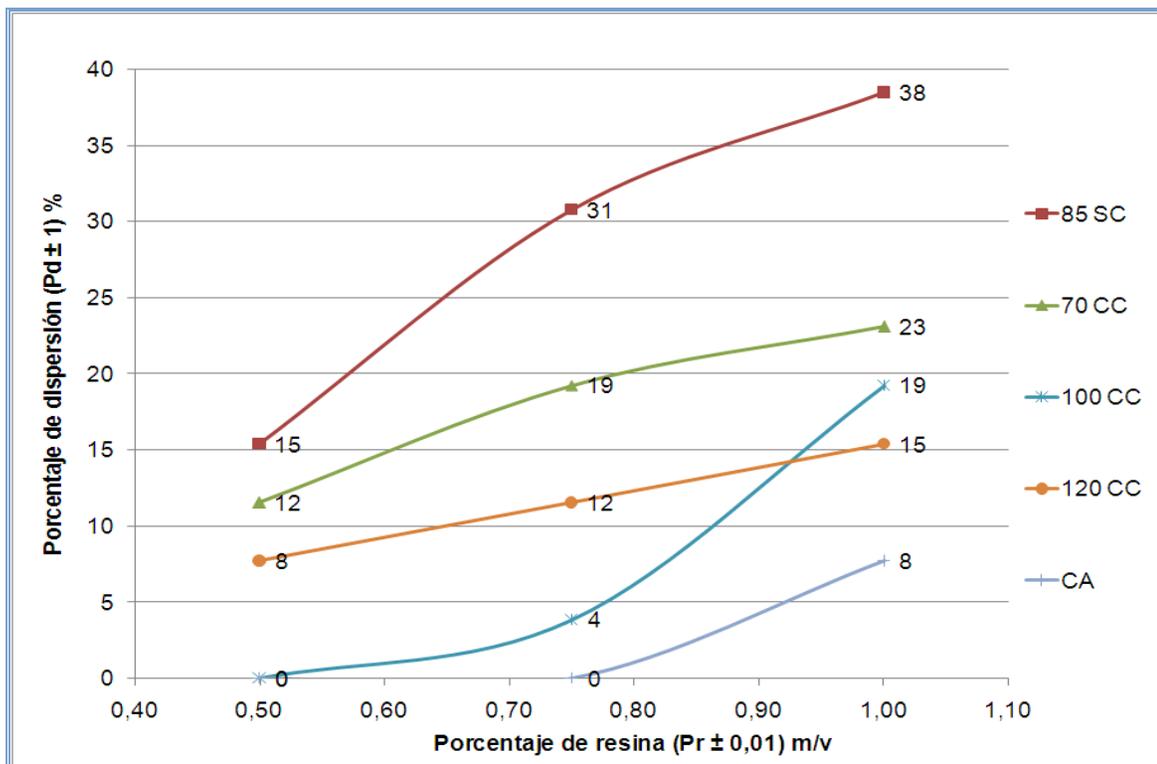


Figura 4.9 Curva de porcentaje de dispersión de las resinas estudiadas en asfalto Ayacucho.

Analizando los resultados presentados por la Figura 4.9 se determinó que todas las resinas evaluadas favorecieron un aumento de la estabilidad del asfalto Ayacucho, sin embargo las que presentaron la menor estabilidad fueron las provenientes del propio crudo Ayacucho, hecho contrario a lo que ocurriría naturalmente ya que las resinas provenientes del mismo crudo son mejores dispersantes de su propio asfalto ya que por tener cierta similitud o parecido logran una mayor interacción entre sí, pero en este caso no fue así puesto que la resina que presentó el mejor papel dispersante del asfalto fue la de 85CC.

Este resultado pudiera explicarse por el hecho de que los cambios de estructura que tuvieron lugar en esta muestra propiciaron un modelo promedio que interaccionó de manera más efectiva con el asfalto Ayacucho que su propia resina.

En el caso donde se usó el método de dispersión (Tablas 4.6 a la 4.10) la resina CA obtuvo sus mejores valores de dispersión en el crudo Ayacucho, pero siempre estuvo por debajo con respecto a las resinas modificadas.



Hay que resaltar que los métodos evaluados son diferentes, en un caso se evalúa el asfalto en su crudo (método de dispersión) y en el otro se evalúa el asfalto en tolueno donde se le agrega n-heptano (UF).

De igual manera hay que destacar que la resina CF no estabilizó el asfalto Ayacucho, pero la resina 85CC fue la mejor. Si comparamos la relación C_{Sp}^2/C_{Sp}^3 entre estas dos resinas, son las que tienen resultados más cercanos, sin embargo esos pequeños cambios sufridos por la resina 85SC causaron que su poder estabilizante de los asfaltos en mezcla n-heptano-tolueno fuera el más elevado.

Todos estos resultados indican que los asfaltos y resinas son mezclas complejas, y específicamente en este trabajo de investigación cualquier alteración estructural en estos puede variar considerablemente los resultados, confirmándose así que el HDT modificó la estructura de las resinas y por ende la capacidad peptizante de los asfaltos.

Los datos de las Figuras 4.8 y 4.9 están reflejados en Tabla A.1 (Apéndice A).

4.6 Estructura de costo del proceso de obtención y evaluación de las resinas a nivel de laboratorio.

Se realizó un estudio de costos a nivel de laboratorio, para la obtención de 1g de resina. Los costos se presentaron en Dólar Americano, siendo el valor oficial 2150 Bs./\$, en Bolívares y Bolívares Fuerte, siendo este último 1000 Bs./Bs. F. Se tomaron en cuenta los siguientes factores:

- **Materia prima**

Se muestran los costos de los disolventes utilizados para la obtención y evaluación de las resinas, indicados en la Tabla 4.11, extraídos del catálogo **Aldrich (2005-2006)**. Cabe destacar que son estimaciones, ya que no se toman en cuenta los costos correspondientes al flete de los productos, en caso de que estos no sean elaborados en el país.

**Tabla 4.11** Costos de materia prima empleada en la investigación.

Disolventes	Cantidad	Costos \$	Costos Bs.
n-Heptano	0,154	23,71	50,97
n-Hexano	1,880 L	39,70	85,35
Tolueno	0,350	13,17	28,31
Metanol	0,200	9,22	19,83
Gasoil	0,010	$1,30 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-4}$
Costo total de materia prima		85,80	184,47

- **Análisis Espectroscópicos**

Se efectuaron (2) análisis espectroscópicos, para la caracterización de las resinas. Los costos se ven reflejados en la Tabla 4.12, donde el RMN C¹³, se realizó en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y el IR, realizado en el Laboratorio de Instrumentación, de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT), Universidad de Carabobo.

Tabla 4.12 Costos de análisis espectroscópicos para la caracterización de las resinas.

Análisis	Cantidad	Costos \$	Costos Bs.
RMN C13	1	13,95	30,00
IR	1	9,30	20,00
Costo total de análisis		23,26	50,00

- **Servicios**

Los costos de servicios de agua y energía eléctrica se reportan en la Tabla 4.13, datos suministrados respectivamente por: C.A. Hidrocentro, calculándose estos, con un valor de 450 Bs. por m³/h de agua utilizado y CADAPE, con un valor de 105 Bs. correspondiente a un 1kW/h.

**Tabla 4.13** Costos de servicios empleados para la investigación.

Servicios	Cantidad	Costos \$	Costos Bs.
Agua	16	0,42	0,9
Energía eléctrica	16	4,88	10,5
Costo total por servicios		5,30	11,40

- **Mano de obra**

Para la mano de obra profesional, se tomaron los costos suministrados por la Fundación Educación Industrial (FUNDEI) (Tabla 4.14).

Tabla 4.14 Costos de mano de obra empleados para la investigación.

Personal	Cantidad	Horas laborales	Costos \$	Costos Bs.
Tesista	1	16	14,88	32,00
Costo total de mano de obra			14,88	32,00

Costo Total

Se presentan en la Tabla 4.15, los costos totales para la obtención y evaluación de las resinas, tomando en cuenta los factores estudiados anteriormente.

Tabla 4.15 Costos totales de obtención y evaluación de las resinas.

Descripción	Costos \$	Costos Bs.
Materia prima	85,80	184,47
Análisis Espectroscópicos	23,26	50,00
Mano de obra	14,88	32,00
Servicios	5,30	11,40
Costo total	129,24	277,87



Finalmente, tenemos que para obtener y evaluar 1g de resina se tiene un costo total de 130 \$ \approx 278,00 Bs.

Una vez evaluadas las resinas y ser aprobadas como dispersante, se tienen que los costos disminuyen debido a que se toman en cuenta solamente los costos de obtención de las resinas.

Tabla 4.16 Costos totales de obtención de las resinas.

Descripción	Costos \$	Costos Bs.
Materia prima	22,39	48,14
Mano de obra	7,44	16,00
Servicios	2,65	5,70
Costo total	32,49	69,84

Apreciando en la tabla 4.16 tenemos que para obtener 1 g de resina se tiene un costo total de 33 \$ \approx 70,00 Bs.



RECOMENDACIONES

1. Realizar análisis elemental a las resinas modificadas para la obtención de la relación H/C.
2. Realizar medida de tensión interfacial a las resinas modificadas para así determinar sus diferencias.
3. Realizar estudios similares a esta investigación a resinas modificadas provenientes de crudos extrapesados.
4. Realizar HDT directamente a las resinas naturales, para así determinar los cambios que pudieran sufrir por efecto de estas reacciones.



V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Acevedo S. (2001). Revista de la Sociedad Venezolana de Química. 24. N° 3.
2. Alayon M. (2004). Asfaltenos - Ocurrencia y Floculación, Cuaderno FIRP S369-PP. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes.
3. Aldrich Advancing science (2005).
4. Andersen Simon I. y Speight James G. (1998) "Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum".
5. Aske N., Kallevik H. y Sjöblom J. (2001). "Determination of Saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by Means of Infrared and near-Infrared Spectroscopy". Energy and Fuel.
6. Betancourt, P. (1998). Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
7. Betancourt, P., Rives, A., Scott, C. y Hubaut, R. (2000). *Catalysis Today*, 57.
8. Buenrostro E., Espinosa M., Ivar S., Lira C. (2001). La Caracterización de asfaltenos y resinas de los crudos mexicanos problemáticos. Laboratorio de Investigación Termodinámico, Instituto Mexicano del Petróleo, México. PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, 19(3&4).
9. Cárdenas, I. (2005). Estudio de la fracción malténica del crudo Furrial después de hidrotratamiento (HDT) del crudo empleando como catalizador NiMoS soportados sobre γ -Alúmina. FACyT. Universidad de Carabobo. Venezuela.



10. Carnahan N., Salager J., Antón R. y 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 and Fuels. Vol. 13.
11. Castro L., Gallardo L. (2005). Mejoramiento de las propiedades de los asfaltenos del crudo Guafita (Edo. Apure) para ser probados en Hidrotratamiento. Universidad de Carabobo, Venezuela.
12. Day y Underwood. (1997). "Química analítica Cuantitativa". 5ª Edición. Editorial Prentice-Hall. México.
13. Desikan, P. y Amberg, C. Can. J. Chem, (1964).
14. Douda, J., Llanos M. E., Álvarez R. y Navarrete J. (2004). Estructuras de complejos asfaleno-resina Maya a través de fracciones extraídas del análisis Soxhlet. Instituto Mexicano del Petróleo, México. Energy & Fuels, 18.
15. Fourest, J. M. (1995). "Study of asphaltenes precipitation from Hamaca crude oil, technical report of FIRP – Elf Aquitaine project. Interfacial phenomena and petroleum recovery Laboratory" Universidad de los Andes. Venezuela.
16. González, M., y Méndez, D. (2004). Desmetalización de asfaltenos vía reactivo Fenton. Trabajo de grado. Departamento de Termodinámica y Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar. Venezuela.
17. Instituto Mexicano del Petróleo. (2003). Publicación Elsevier. México.
18. Koichi, M. Abdulazim, M. Hauser A, Stanislaus, A. (2004). "Relation between relative solubility of asphaltenes in the product oil and coke deposition in residue". Energy & Fuels. 83.
19. Kolster, M. (2003). Contribución al estudio estructural de la fracción resina de crudos venezolanos. Correlación con la estabilización de los



- asfaltenos en el petróleo. FACYT. Universidad de Carabobo. Venezuela.
20. Koots J. A. y Speight J. G. (1975). Fuel. Vol. 56.
21. Le Page, J. (1978). Applied Heterogeneous Catalysis. Vol. 13, Nº3.
22. León O., Contreras E., Rogel E., Damabakli G., Espidel J. y Acevedo S. (2001). "The influence of the adsorption of amphiphiles and resins in controlling asphaltene flocculation" Energy & Fuels.
23. Michael, D. y Speight J. (1973). Fuel, 52.
24. Midttun y O. M. Kvalheim. (2001). "Interactions in chromatographic separation of resins from deasphalted crude oils studied by means of infrared spectroscopy and principal component analysis". Vol. 80.
25. Moschopedis, S., Speight, J. Prep. (1976). Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel, 21.
26. Murgich J., Abanero A., Strausz P. (1999). "Molecule recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca Oil sand". Energy and Fuels. 13.
27. Nag, N. Sapre, A. Broderick, D y Gates, Jour B. Catal. (1979).
28. Newberry M. y Barrer K. (1985). Formation damage prevention through the control of paraffin and asphaltene deposition. SPE 13796.
29. Proskuriakov V. A. y Drabkin A. E. (1984). "Química del petróleo y gas". Editorial Mir Moscú, URSS.
30. Química del Petróleo y del Gas. (2000). Enciclopedia Atlántica. Sección Química del Universo.
31. Reyes, V., Riascos J. (2007). Desarrollo y evaluación del compuesto N,N,N'-trimetil-N'-hexadecil-1,3-propanodiamina como dispersante de



- la fracción de asfaltenos en el petróleo. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Venezuela.
32. Rodríguez, J (1996). Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias, ULA. 1, 4-19,22.
33. Salager J. (1999). *Energy & Fuels*, 13.
34. Selucky M. L., Kim S. S., Skinner F. y Strausz O. P. (1981). The chemistry of asphaltenes, J. W. Bunger, N. C. Li, American Chemical Society. Washington DC. *Advances in Chemistry Series N°195*.
35. Sequera D., Flores R. (2006). Evaluación de la influencia de la temperatura sobre la estabilidad coloidal de los asfaltenos Ayacucho (Hamaca) en reacciones de hidrotratamiento. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Venezuela.
36. Sheu, E. y Mullins, O. (1995). *Asphaltenes Fundamentals and Applications. Plenum press. New York*.
37. Shih, R. y Katzer, J. R. (1997). *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*
38. Silva, F., Salas R. (2005). Estudio de las interacciones asfaltenos-resinas, empleando isoterma de adsorción: correlación con su estabilidad coloidal en el petróleo. Universidad de Carabobo, Venezuela.
39. Smith, K. (1975). "Porphyrins and Metalloporphyrins". Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam.
40. Wade L.G., JR. (1993). *Química Orgánica*. México. Prentice Hall Hispanoamericana, S.A., 2^{da} Edición.
41. Yang y col. (2001). "Film properties of asphaltenes and resins", Cap 23. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Inc, New York.



42. Yen, T. (1981). Estructural differences between asphaltenes isolated from petroleum and from coal liquid. In Bunger, J. and Li, N.C. Advances in Chemistry Series 195; Chemistry of asphaltenes.



CONCLUSIONES

Una vez realizada la evaluación de las resinas modificadas del crudo Furrial hidrotratado a diferentes presiones como dispersante de los asfaltenos en el petróleo, se concluye:

1. El cambio de estructura de las resinas debido al HDT modificó su poder dispersante de los asfaltenos en el crudo.
2. Los maltenos modificados por HDT presentaron diferencias en cuanto al porcentaje en masa de aromáticos, saturados y resinas con respecto al malteno no modificado.
3. El incremento de la presión en el HDT en presencia de catalizador favorece el aumento del % en masa de aromáticos y resinas.
4. La presencia del catalizador $\text{NiMoS}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones de HDT favorece la hidrogenación de anillos aromáticos en las resinas, ocasionando así un incremento de su parte alifática.
5. A medida que las resinas de crudo Furrial se hacen más alifáticas, se favorece su poder para mantener los asfaltenos en solución.
6. La muestra 120CC presentó la mayor relación $C_{\text{Sp}}^2/C_{\text{Sp}}^3$.
7. Las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN- C^{13} indicaron cambios estructurales de las resinas modificadas con respecto a las resinas que no fueron sometidas al HDT.
8. Por medio de los métodos utilizados para evaluar el efecto dispersante de las resinas modificadas, se determinó que en la mayoría de los casos estas aumentan la concentración de asfaltenos en solución con respecto a las resinas no hidrotratadas.
9. El método de dispersión señaló mayor efectividad para las resinas hidrotratadas a mayor presión cuando son añadidas directamente al crudo.



10. El método de UF evidenció que la muestra 85CC resulto ser la más efectiva al momento de probar la estabilidad de estas, en una solución asfalteno-tolueno.
11. Las resinas mantuvieron comportamientos distintos cuando fueron probadas como dispersantes directamente al crudo y en asfalteno aislado de este.