



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



**DESEMPEÑO DE LA FORMULACIÓN DE DISPERSANTES ORIENTADOS
A INHIBIR LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN
CRUDOS VENEZOLANOS**

Tutor Académico: Prof. Juan Carlos Pereira

Autores:

González, Neudis

Olivares, Lenimar

Valencia, octubre de 2010



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



**DESEMPEÑO DE LA FORMULACIÓN DE DISPERSANTES ORIENTADOS
A INHIBIR LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN
CRUDOS VENEZOLANOS**

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

Tutor Académico: Prof. Juan Carlos Pereira

Autores:

González, Neudis

Olivares, Lenimar

Valencia, octubre de 2010

RESUMEN

Los asfaltenos son uno de los componentes del crudo, causantes de diversos problemas en prácticamente todas las etapas de la industria petrolera. Por ello en los últimos años se ha estudiado como evitar la precipitación y deposición de los mismos. El objetivo fundamental del presente trabajo es formular dispersantes que orienten a inhibir la precipitación de asfaltenos provenientes de dos crudos venezolanos, a partir de bases dispersantes proporcionadas por la empresa PPS C.A, con el fin de determinar el desempeño de dichas formulaciones como agente inhibidor, en crudos con y sin problemas de precipitación de asfaltenos.

La metodología desarrollada se basó inicialmente en realizar la caracterización de las bases dispersantes. Se realizaron las formulaciones mediante adición de solventes a las bases. Luego se evaluaron en los crudos de estudio mediante el método de la mancha para la determinación del umbral de floculación, con variaciones de la concentración de dispersantes. El método permitió establecer comparaciones entre los solventes y su efectividad en dos crudos de diferente naturaleza. Por último se determinó la relación costo-beneficio de las alternativas planteadas.

Los resultados de la floculación muestran distintas tendencias para los solventes usados, en algunos casos mayores que en otros, sin mostrar un comportamiento definido. Se lograron mayores desempeños al usar las formulaciones con gasoil en el crudo Ayacucho, mientras que en el crudo Punta de Mata se alcanzaron con las de ciclohexano. Las formulaciones con gasoil y kerosene no dispersan al crudo Punta de Mata, por el contrario lo precipitan. Por último la formulación con tolueno tuvo poca actividad dispersante en ambos crudos.

Se concluyó que la acción del dispersante depende de su concentración, en la mayoría de los casos aumentó con la misma. Por otra parte, las variaciones obtenidas en el desempeño de los dispersantes pueden deberse a la naturaleza química de los crudos estudiados y su estabilidad ante el medio en el cual se encuentren.

Palabras clave: Asfaltenos, dispersantes, floculación.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo especialmente:

A **Dios** por acompañarme, y protegerme en cada paso que doy, por permitirme disfrutar cada momento de mi carrera universitaria.

A **mi madre, Renee Bolívar**, que gracias a ella, a su apoyo, he logrado dar cada paso de mi vida, y con ella a mi lado se que puedo asumir cualquier reto, enfrentándome al mundo siendo una de mis guías.

A **mi padre, Valerio González**, por el gran esfuerzo que hizo y continúa haciendo para formarme y ayudarme a salir adelante.

A **mi hermano, Valerio José**, el cual me han brindado todo su apoyo, cariño y gran sentido del humor.

A **mi madrina, Ana Hernández**, la cual es una segunda madre, la adoro con tal. Has estado en cada momento que te necesito para que yo pueda cumplir mis sueños.

A toda **mi familia** los quiero mucho y no tengo palabras lo suficientemente grandes para agradecerles todo lo que han hecho por mí, los quiero mucho.

A todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido a lo largo de toda mi carrera, superando obstáculos, brindando apoyo, prestando servicios, colaborando, dando consejo.

Neudis Renee González Bolívar

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de investigación especialmente:

A **Dios**, por darme claridad, paciencia, inteligencia y haberme iluminado por el camino del bien y guiarme hacia el cumplimiento de mis metas. Por haberme dado una familia maravillosa y amigos que me han llenado de amor la vida.

A **mi madre, Marlene Arias**, por darme fuerza, apoyo, amor y por guiarme en la vida. Sin ella no sería quien soy. Gracias mami por todo el esfuerzo que hiciste para verme una persona realizada. Y gracias sobre todo por ser mi amiga. Te amo.

A **mi padre, Raúl Olivares** por brindarme cariño, valor, por darme consejos tan valiosos, por ser un gran amigo. Por apoyarme en mis estudios y confiar tanto en mí. Te amo.

A **mi amigo, Ángel López** por estar siempre apoyándome y ayudándome, por hacerme reír, por brindarme cariño y ser una guía para mí tanto a nivel profesional como personal.

A **mi novio, Luis Enrique González** por hacerme completamente feliz cada día desde que estamos juntos. Por escucharme y tenerme paciencia durante mi carrera profesional, en cada uno de los momentos estresantes. Por ayudarme en el desarrollo de mi tesis, darme mucho amor y cariño. Te amo mi sol.

A toda mi familia, mi abuela **Dora**, mis tías **Yenny y Marelys**, mi tío **José Ángel** por brindarme amor y compartir conmigo momentos tan felices. Les dedico todo mi esfuerzo!...

Lenimar Vanessa Olivares Arias

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a **Dios** por estar a nuestro lado en cada momento y por darnos la fuerza y la voluntad para la elaboración de nuestro trabajo de grado.

A nuestra tutor, el profesor **Juan Carlos Pereira** por habernos guiado en nuestra investigación, por enseñarnos tantas cosas nuevas para nosotras y tenernos confianza y paciencia. Así como al asesor industrial **Rommer García** por ofrecernos la materia prima para la investigación y por brindarnos apoyo. Al técnico investigador **Víctor Pérez** y al tesista **Bari Agüero** por instruirnos en las técnicas de laboratorio.

A la **vida**, por permitirnos ser compañeras de Trabajo de Grado, por haber sido de apoyo y tolerancia, una con otra y por la compenetración durante la realización de este trabajo. Por permitirnos crear una bonita amistad.

A la **Universidad de Carabobo**, institución que nos brindó la oportunidad de realizar nuestra carrera universitaria.

A nuestros **compañeros de clase** que de alguna manera contribuyeron en el día a día con nuestra formación académica, igual todos nuestros **profesores** que intervinieron de una forma u otra, a la culminación de este sueño.

Finalmente, les agradecemos a **nuestros padres y familiares** por lidiar con los aspectos positivos y negativos junto a nosotras a lo largo de esta travesía.

INTRODUCCIÓN

En la presente investigación se propone la realización de fórmulas a partir de bases de dispersante de composición desconocida, proporcionadas por la empresa PPS C.A., mediante la adición de solventes de diferente naturaleza química, con el fin de determinar el desempeño de dichas formulaciones como agente inhibidor de la precipitación de asfaltenos en crudos venezolanos. Adicionalmente se caracterizan las moléculas bases de dispersantes mediante diversas técnicas y análisis, para certificar el producto, explicar las interacciones y permitir desarrollar las fórmulas.

El estudio llevado a cabo abarca principalmente la química del petróleo así como las interacciones del crudo tanto con solventes como con dispersantes, y a su vez las interacciones entre dispersantes y solventes.

La metodología realizada para el logro de los objetivos se basa inicialmente en realizar la caracterización de las bases dispersantes. Posteriormente se realizan las formulaciones mediante adición de solventes a las bases de dispersantes, para ser evaluadas en los crudos de estudio mediante la determinación del umbral de floculación, con variaciones en la concentración de dispersantes. El método permite establecer comparaciones entre los solventes y su desempeño en dos crudos de diferente naturaleza.

La investigación tiene relevancia industrial ya que se busca crear fórmulas efectivas para inhibir la precipitación de asfaltenos, dándole valor agregado a los productos ofrecidos por la empresa. A su vez se da continuidad a las investigaciones del laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) de la Facultad Experimental de Ciencia y Tecnología (FACYT) en el área de la química del petróleo.

El trabajo realizado está conformado por cinco capítulos, los cuales se encuentran estructurados de la siguiente manera: en el capítulo I se presenta el planteamiento del problema, objetivos, justificación y limitaciones. En el capítulo II se encuentran los antecedentes de la investigación y fundamentos teóricos. El capítulo III consta de la descripción del tipo de investigación y la metodología desarrollada para

alcanzar los objetivos planteados. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos así como el análisis de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones más relevantes y las principales recomendaciones acerca del trabajo realizado.

ÌNDICE GENERAL

	PÁG.
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I	
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.1 Descripción del Problema.....	3
1.2 Formulación del Problema.....	6
1.2.1 Situación actual.....	6
1.2.2 Situación deseada.....	7
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivo General.....	7
1.3.2 Objetivos Específicos.....	7
1.4 Justificación.....	8
1.5 Limitaciones.....	9
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO	
2.1 Antecedentes.....	10
2.2 Fundamentos Teóricos.....	13

2.2.1 Generalidades.....	14
2.2.2 Refinado del petróleo.....	14
2.2.3 Clasificación operacional.....	16
2.2.3.1 Saturados.....	16
2.2.3.2 Aromáticos.....	17
2.2.3.3 Resinas.....	18
2.2.3.4 Asfaltenos.....	18
2.2.4 Precipitación de asfaltenos.....	21
2.2.5 Problemas asociados a la precipitación de asfaltenos.....	22
2.2.6 Crudos venezolanos con problemas de precipitación de asfaltenos.....	22
2.2.7 Parámetros de solubilidad.....	23
2.2.8 Fenómenos de dispersión y agregación de sólidos en medios líquidos por surfactantes.....	
2.2.8.1 Fuerzas estéricas.....	24
2.2.9 Factores que promueven la precipitación de asfaltenos--.....	25
- Factores termodinámicos.....--.....	25
- Factores químicos.....	26
- Factores eléctricos.....	26
- Factores mecánicos.....	26
2.2.10 Propiedades dispersantes de los surfactantes.....	27
2.2.11 Dispersantes de asfaltenos.....	27
2.2.12 Umbral de floculación.....	27

CAPÍTULO III	28
MARCO METODOLÓGICO	
3.1 Tipo de Investigación.....	
3.2 Diseño experimental.....	30
3.2.1 Materiales.....	31
3.2.2 Equipos.....	31
3.3 Metodología.....	32
3.3.1 Caracterización de moléculas bases de dispersión.....	34
3.3.2 Formulación de distintos dispersantes de asfaltenos en diferentes solventes para el posterior análisis de los mismo.....	34
3.3.3 Valoración del efecto de las formulaciones desarrolladas en los crudos a estudiar mediante el método de la mancha, con el fin de determinar su poder inhibidor	35
3.3.4 Determinación del poder inhibidor de cada formulación.....	
3.3.5 Realización de la evaluación de costos de la utilización de fórmulas de dispersantes para establecer un balance económico.....	35
CAPÍTULO IV	38
RESULTADOS Y ANÁLISIS	
4.1 Caracterización de las moléculas bases de dispersantes.....	39
4.1.1 Análisis de solubilidad.....	
4.1.2 Análisis UV-Visible.....	
4.1.3 Análisis infrarrojo.....	40
4.2 Formulación de bases dispersantes en diferentes solventes.....	40

4.3 Efecto dispersante de las formulaciones realizadas en los crudos.....	42
4.3.1 Sistemas crudo/solvente.....	43
4.3.2 Sistemas crudo/solvente/dispersante.....	45
4.3.3 Porcentaje de precipitación de los asfaltenos en los crudos estudiados.....	46
4.4 Comparaciones entre las formulaciones desarrolladas en los crudos de estudios.....	48
4.5 Evaluación de costos de las formulas desarrolladas.....	54
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
Conclusiones.....	55
Recomendaciones.....	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	
APENDICES	
A. Figuras bibliográficas.....	60
B. Tablas de datos.....	61
C. Cálculos típicos.....	62
	65
	68
	70

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁG.
TABLAS	
4.1 Solubilidad de las bases dispersantes en diferentes solventes.....	41
4.2 Datos espectroscópicos de las bases de dispersantes.....	45
4.3 Porcentaje de asfaltenos precipitado en el crudo Ayacucho.....	54
4.4 Porcentaje de asfaltenos precipitado en el crudo Punta de Mata.....	55
4.5 Costo de las fórmulas dispersantes.....	57
A.1 Principales fracciones obtenidas por destilación de petróleo.....	65
A.2 Parámetros de solubilidad de diversos compuestos.....	67
B.1 Valores experimentales para la preparación de las soluciones crudo/ solvente.....	68
B.2 Valores experimentales para la preparación de las soluciones madres dispersante/solvente.....	68
B.3 Valores experimentales para la preparación de las soluciones crudo /solvente/ dispersante.....	68
	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁG.
FIGURA	
1.1 Diagrama de bloques de la producción del petróleo.....	4
2.1 Torre de destilación usada para el procesamiento del petróleo.....	15
2.2 Ejemplos de compuestos saturados.....	17
2.3 Ejemplos de compuestos aromáticos.....	17
2.4 Estructura hipotética promedio para resina	17
2.5 Estructura molecular hipotética promedio para asfaltenos de un crudo venezolano Furrial.....	19
2.6 Estructura molecular propuesta para asfaltenos del crudo Maya (Mexico).....	20
2.7 Efecto de número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles.....	21
2.8 Umbral de floculación mediante el método de la mancha.....	29
3.1 Equipo de rotaevaporación.....	32
3.2 Espectrofotómetro UV-Visible.....	34
3.3 Agitación del crudo en hexano.....	36
3.4 Filtración de los asfaltenos.....	36
3.5 Umbral de floculación del crudo Ayacucho (Blanco).....	38
4.1 Espectro UV-Visible de la resina base de dispersante.....	42
4.2 Espectro infrarrojo de la resina base de dispersante.....	
4.3 Umbral de floculación de la formulación crudo/solvente (blanco).....	

4.4 Umbral de floculación de las formulaciones crudo Ayacucho a diferentes concentraciones de dispersante.....	44
4.5 Umbral de floculación de las formulaciones crudo Punta de Mata a diferentes concentraciones de dispersante.....	47
4.6 Desempeño de las formulaciones en crudo Ayacucho a diferentes concentraciones de dispersante.....	49
4.7 Acción de los dispersantes de acuerdo al medio solvente.....	50
4.8 Desempeño de las formulaciones de los crudos Ayacucho (A) y Punta de Mata (PM), a diferentes concentraciones de dispersante en distintos solventes.....	51
4.9 Costo-beneficio de diferentes formulaciones de dispersante para el crudo Ayacucho a diferentes concentraciones.....	52
4.10 Costo-beneficio de diferentes formulaciones de dispersante para el crudo Punta de Mata a diferentes concentraciones.....	56
A.2 Espectros UV-visible de compuestos aromáticos condensados.....	58
A.3 Espectros UV-visible del benceno.....	59
	65
	66

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En esta sección se dará a conocer de forma detallada y clara el problema en estudio, especificándose su propósito, situación actual y deseada, así como el objetivo general y los objetivos específicos de la investigación, de igual manera se presentaran las razones que justifican la misma.

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

PPS C.A. es una compañía de origen nacional establecida en el estado Carabobo, sector Paraparal, enfocada en la rama química y petroquímica, fue creada para satisfacer a la industria nacional especialmente, la industria petrolera en la producción y venta de químicos dispersantes y desemulsionantes de interés nacional e internacional, cuyo campo se está abriendo recientemente.

PPS C.A, es reconocida nacionalmente por elaborar productos de primera calidad para alcanzar el liderazgo del mercado para el beneficio de todos, creando un estándar de calidad de la empresa que marca la diferencia de sus productos entre los competidores del mercado. La empresa elabora todos sus productos con materia prima de calidad para satisfacer las necesidades reales de sus clientes y garantizarles el suministro de dichos productos que son requeridos para sus procesos.

Entre sus principales consumidores se encuentran: Petróleos de Venezuela S.A (PDVSA), Petroquímica de Venezuela S.A (Pequiven), Empresas Polar C.A., entre otros. Actualmente, cuentan con dos plantas para el suministro permanente de productos a sus consumidores tanto nacionales como internacionales.

Venezuela posee una industria petrolera integrada, aleatoria, intensiva en capital nacional e internacional y es considerada una industria básica, siendo la fuente principal de ingresos del país. Así mismo al igual que el resto de los países productores de petróleo latinoamericanos, el estado venezolano es accionista único de una gran corporación petrolera (PDVSA).

El petróleo constituye en Venezuela la principal fuente de ingresos, hasta el punto que no se establecen otras fuentes de riqueza de esta magnitud, por lo que se puede decir que la economía y el presupuesto nacional están sujetos a los precios internacionales del petróleo. Este constituye la base de la economía venezolana, ya que 80% de los ingresos provienen de esta actividad.

La producción de petróleo comienza desde la exploración, implica la búsqueda de yacimientos petrolíferos, así como el uso de técnicas geológicas de campo y de laboratorio con el fin de probar y calcular las posibles reservas que contienen (Figura 1.1). Posteriormente ocurre la explotación o producción del crudo, es la fase que permite obtener el petróleo crudo, es decir, sin procesar. Abarca la operación de los campos localizados, la perforación de los pozos, la preparación de tuberías y el manejo de oleoductos, entre otros procesos. Luego, se transporta mediante oleoductos, tuberías y tanques de almacenamiento hasta la etapa de refinado, comprende los procesos físico-químicos que permiten obtener los productos derivados del petróleo, como la gasolina, el gasoil y el kerosene. Finalmente, pasa a la etapa de mercadeo, que es la colocación del petróleo en el mercado consumidor, tanto a nivel del mercado interno, para satisfacer la demanda del país en materia petrolera, como en los mercados internacionales.

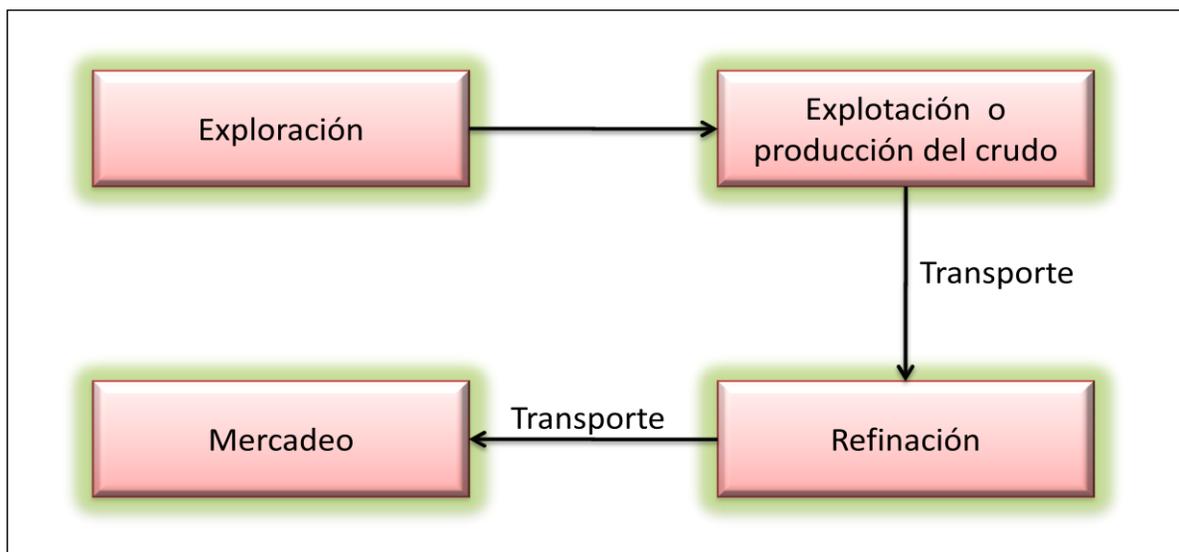


Figura 1.1. Diagrama de bloques de la producción del petróleo.

El crudo es producto de la acumulación de compuestos orgánicos, que según la clasificación SARA (Mullins y colaboradores, 2007) se componen de: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Entre las fracciones del crudo pesado, los asfaltenos son probablemente la más problemática debido a su naturaleza química y su tendencia a precipitar y formar depósitos, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y composición. Constituyen entre un 0 a 20% del crudo y han sido estudiados desde hace 40 años por la industria petrolera, para aminorar los problemas que ocasionan los mismos.

Los asfaltenos también poseen utilidad práctica, tal como la de material para la construcción de caminos, impermeabilización y recubrimiento de techados, además como inhibidor de corrosión. Sin embargo, suelen ser considerados una amenaza en el campo petrolero, ya que pueden ser responsables de la formación de depósitos como resultado de la precipitación de los mismos. Esto puede ocasionar la pérdida parcial o total de tramos de tuberías, lo que ocasiona pérdidas millonarias para la industria, ya que esto alarga el proceso de producción. Los asfaltenos también intervienen en la estabilidad de las emulsiones agua-petróleo y en la mojabilidad de las formaciones.

La sola presencia de asfaltenos en el crudo no es indicativo de la existencia de problemas de producción asociados a ellos. El crudo pesado, aquellos que poseen las mayores concentraciones de asfaltenos suelen mantenerse estables durante la producción, y no contribuyen a taponar el pozo. Los problemas de precipitación de asfaltenos son más comunes en los petróleos más livianos que contienen cantidades menores de asfaltenos y se encuentran en yacimientos cuyas presiones son muy superiores a las del punto de burbujeo (Mullins y colaboradores, 2007). En los puntos de burbujeo el sistema (mezcla de hidrocarburos) se encuentra en fase líquida en equilibrio con una cantidad infinitesimal (burbuja) de gas. (Vasquez, 2009)

Esta problemática se intensifica en el crudo Punta de Mata, proveniente de la cuenca oriental en el estado Monagas, ya que es un crudo mediano, con asfaltenos muy inestables que precipitan en gran cantidad, caso contrario ocurre con el crudo Ayacucho. Estudios anteriores (Pereira y colaboradores, 2009) han demostrado que no todos los asfaltenos precipitan por si solos, sino cuando hay perturbaciones en sus condiciones presión y temperatura, así como la adición de un solvente miscible que

puede desestabilizar el sistema. Por otro lado hay crudos tan inestables que precipitan sin ninguna alteración, dependiendo de su composición.

Según estudios realizados se sabe que las resinas presentes en el crudo actúan de manera natural como dispersantes, evitando la precipitación, sin embargo, las resinas no cumplen con su rol bajo ciertas condiciones y se desconoce la razón de esta peculiaridad. Considerando la situación, es conveniente la búsqueda de productos de calidad que inhiban la precipitación de los asfaltenos haciendo la función de dispersantes sintéticos para disminuir los costos en la producción del petróleo así como de sus derivados, siendo la primera opción de los consumidores en esta área.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La empresa PPS CA., inició la investigación a partir de la situación en la industria petrolera, que actualmente presenta problemas de precipitación de asfaltenos. Éstos forman depósitos sólidos que impiden el flujo del crudo y en algunos casos ocasionan la pérdida total de grandes depósitos y de tuberías, que implican directamente en los costos de producción y en la pérdida de tiempo la cual es una variable fundamental en cualquier proceso de producción.

Tomando en cuenta esta situación, se plantea la posibilidad de inhibir el efecto de precipitación de los asfaltenos mediante dispersantes sintéticos que actúan sobre el crudo disminuyendo la deposición de asfaltenos.

1.2.1. Situación actual

Los cambios producidos en la presión, temperatura, la composición y la tasa de corte pueden provocar la precipitación y deposición de asfaltenos. Estos cambios pueden ser inducidos por una diversidad de procesos incluyendo el agotamiento primario, la inyección de gas natural o dióxido de carbono, los tratamientos de acidificación y la producción mezclada de fluidos incompatibles entre sí. Los asfaltenos pueden acumularse en muchos lugares a lo largo del sistema de producción, desde el interior de la formación hasta las bombas, la tubería de producción, los cabezales de los pozos, las válvulas de seguridad, las líneas de flujo y las instalaciones de superficie.

Si la empresa PPS CA., no formulara dispersantes que inhiban la precipitación de los asfaltenos, dificultará cada vez más la producción de petróleo y de sus derivados en las refinerías, generando grandes costos, por el reemplazo parcial o total de oleoductos y tanque de almacenamiento, así como se alargaría el tiempo de producción.

1.2.2. Situación deseada

La empresa PPS C.A requiere expandir sus investigaciones en la realización de nuevas fórmulas de dispersantes de asfaltenos que solucionen de manera más efectiva los problemas de precipitación, y de esta manera expandir su mercado hacia la industria petrolera tanto nacional como internacional, certificando las propiedades de los productos que la empresa ofrece dándole prestigio y reconocimiento ante su competencia.

Con esto se propone la realización de fórmulas a partir de las bases de dispersantes utilizadas por la empresa para realizar sus formulaciones, a fin de elegir la más adecuada, capaz de reducir la precipitación y que además ofrezca un mayor rendimiento considerando la evaluación de los costos, suministrando así una solución de vital importancia para la industria petrolera del país.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general:

Formular dispersantes orientados a inhibir la precipitación de asfaltenos provenientes de crudos venezolanos.

1.3.2. Objetivos específicos:

- 1) Caracterizar moléculas bases de dispersantes mediante técnicas espectroscópicas y análisis de solubilidad para conocer sus propiedades fundamentales.
- 2) Formular distintos dispersantes en diferentes solventes para el posterior análisis de los mismos.

- 3) Valorar el efecto de las formulaciones desarrolladas en los crudos a estudiar mediante el método de la mancha, con el fin de determinar su poder inhibidor.
- 4) Establecer comparaciones entre las formulaciones desarrolladas para estudiar su factibilidad operacional en los crudos.
- 5) Realizar la evaluación de costos de la utilización de fórmulas de dispersantes para establecer un balance económico.

1.4. JUSTIFICACIÓN

Esta investigación tiene relevancia social ya que el desarrollo actual del país, resulta prácticamente inconcebible sin el aporte del petróleo como fuente energética de primer orden. Por lo que se deben explotar todas las alternativas para mejorar la producción del petróleo, y ésta es una de ellas. A su vez presenta importancia ambiental ya que en los derrames petroleros se quedan depositados los asfaltenos causando el deterioro de los suelos.

A nivel de beneficios con dicha investigación se quiere incrementar la respuesta tecnológica de la empresa PPS C.A creando fórmulas efectivas de dispersantes de asfaltenos de crudos Venezolanos, que le darán valor agregado a las fórmulas con las que ya trabajan, haciendo a la empresa más atractiva ante sus competidores. En adición, se beneficia el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) en la cual se realiza el desarrollo experimental, ya que se le da continuidad a las investigaciones realizadas en el área. Por otro lado, a nivel personal la investigación posee gran relevancia ya que se afianzan los conocimientos adquiridos en el transcurso de la carrera universitaria. En ese sentido, se desarrollan las habilidades y destrezas adquiridas durante el proceso de enseñanza-aprendizaje en el área de laboratorio.

Entre las implicaciones prácticas se aportará una solución efectiva para inhibir la precipitación de asfaltenos. Además, se le permitirá a la empresa incrementar conocimientos sobre las bases de dispersantes con las que trabajan.

Desde el punto de vista teórico es de gran importancia para la Universidad de Carabobo, ya que permitirá adquirir y ampliar conocimientos en el efecto de inhibidores.

De esta forma se logra optimizar las formulaciones de dispersantes conforme a los crudos en estudio, mediante la puesta en práctica de los conocimientos previamente adquiridos durante la carrera profesional en la máxima casa de estudios.

Por último, esta investigación presenta un aporte metodológico ya que se establecerán y desarrollarán formulaciones de dispersantes ofreciendo un producto probado para la implementación de nuevos productos para la empresa.

1.5. LIMITACIONES

En la presente investigación se pudieran encontrar restricciones que dificultarían el desempeño de la misma. Como lo es el tiempo establecido para su culminación, el cual se extendería debido a la disponibilidad de reactivos y equipos necesarios para llevar a cabo las pruebas de caracterización tanto de las bases de dispersantes como de los crudos. Otro factor limitante es el número de pruebas a realizar para obtener la formulación más eficiente. Por otra parte, la falta de presupuesto en el Laboratorio es una limitante que podría atrasar el desarrollo de dicha investigación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En esta sección se pretende dar a conocer las bases teóricas que sustentan la investigación a partir de trabajos especiales de grado, investigaciones y documentos científicos nacionales e internacionales, que guardan alguna relación con el planteamiento del problema descrito anteriormente.

2.1 ANTECEDENTES

Chandra y colaboradores (2006). Precipitación de asfaltenos de solventes diluidos en crudos pesados y propiedades termodinámicas de solventes diluidos en soluciones de crudo pesado. Energy & Fuels, Canadá.

Este reporte de investigación tiene como finalidad analizar la cinética de cambio de fases con adiciones de n-heptano en crudo disuelto en tolueno, y las propiedades de termodinámicas de crudos previamente desesfaltados mediante métodos espectroscópicos. Con las pruebas realizadas se concluyó la relación lineal de la cantidad precipitada de asfaltenos en función de los parámetros de solubilidad.

Este trabajo presenta similitud con la investigación que se realizará, en la metodología para la precipitación de los asfaltenos en los distintos crudos, así como en los métodos espectroscópicos que llevaran a cabo para el análisis de los dispersantes.

Igor y colaboradores (2006). Dispersiones de asfaltenos del crudo diluido en soluciones para una gama de concentraciones en soluciones de crudo / tolueno. Energy & Fuels, Rusia.

Realizaron estudios de dispersiones de asfaltenos en soluciones diluidas del crudo; proponen que, por medidas de dispersión de luz estática, absorción óptica, viscosidad dinámica y RMN estudiaron la formación de dispersiones de asfaltenos para

un rango de concentraciones en soluciones de crudo/tolueno. La concentración observada para el umbral de floculación de los monómeros de los asfaltenos es menor de 10 mg/L, casi tres órdenes de magnitud menor del frecuentemente divulgado para “las concentraciones críticas” de la agregación de los asfaltenos. El comportamiento específico de los parámetros medidos en las concentraciones cerca de 100-150 mg/L lo atribuyen a una separación de fases. Sugieren la existencia de una fracción solvofóbica de los asfaltenos seleccionados, por presentar una solubilidad muy baja. Señalan que, la agregación de los asfaltenos parece ser controlada por la atracción medio-solvente, determinada por el efecto solvofóbico. Los asfaltenos “insolubles” podrían formar núcleos apilados de partículas coloidales, mientras que la fracción soluble del asfalto proporciona coronas circundantes estabilizadoras que están alrededor o en la periferia.

La semejanza con el presente trabajo de grado esta en el estudio de los dispersantes en soluciones diluidas de crudo para ver el efecto en la precipitación de asfaltenos.

Piyarat y Scott (2004). Caracterización de las fracciones de asfaltenos, basados en la polaridad. Energy & Fuels. Estados unidos de América.

Estudiaron la caracterización estructural y composición de los asfaltenos, que fueron extraídos de crudos inestables, crudos estables y de sólidos orgánicos, con el fin de comparar sus semejanzas y diferencias. Los asfaltenos que fueron extraídos de crudos inestables y de depósitos sólidos contenían porciones mayores de las fracciones polares y una polaridad más alta, comparados a los obtenidos de crudos estables. La constante dieléctrica, solubilidad y los experimentos de floculación demostraron que las fracciones de alta-polaridad tienen una mayor tendencia a agregarse. Estos resultados sugirieron que la presencia de cierto tipo de asfaltenos, particularmente con alta-polaridad, tiene un papel dominante en la estabilidad de los asfaltenos en los crudos. En este análisis se emplearon técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y Osmometría de presión de vapor (VPO).

La similitud con dicho trabajo de grado está en la caracterización de dos tipos de crudos (estables e inestables) para comparar el efecto de los dispersantes en cada uno de ellos.

Acevedo (2006). Estudio monoscópico de la solubilidad sus moléculas de asfaltenos en ciertos solventes orgánicos utilizando el método del programa "Discover y Dinámica Molecular de ensamblaje NVT". IVIC. Venezuela.

El objetivo principal de esta investigación fué realizar el estudio de la solubilidad de una molécula de asfalteno utilizando la teoría de Flory-Huggins. Con la finalidad de describir el comportamiento de la fase asfalteno-solvente, para así explicar parcialmente el fenómeno de precipitación de asfaltenos. En base a los resultados obtenidos ellos concluyeron que las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos en solventes orgánicos como heptano y tolueno, así como la temperatura dependen de la densidad cohesivas y adhesivas. Las cuales describen su comportamiento macroscópico en cierto medio.

Este tema presenta relación a la investigación realizada, en el efecto de la solubilidad de los solventes orgánicos sobre las moléculas de asfaltenos, lo cual permitirá la evaluar el efecto de los solventes y su poder inhibidor en los crudos en estudio. Por otro lado las diferencias radican en los métodos utilizados para explicar el fenómeno.

Acevedo y colaboradores (2001). Nuevas técnicas y métodos para el estudio de la agregación, la absorción y solubilidad de los asfaltenos de estas propiedades en la estructura coloidal y floculación. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Centro de Química Orgánica. Venezuela.

Su objetivo general fue plantear nuevas técnicas y métodos para el estudio y solubilidad de asfaltenos, así como el impacto en las propiedades de precipitación y floculación. Los investigadores encontraron que la agregación es una propiedad colectiva cuyo comportamiento depende de todas las especies presentes. Además que la solubilidad de la asfaltenos esta relacionada con el tipo de empaquetamiento que pudieran presentar los mismos. Es decir, la baja solubilidad indica la habilidad de la

muestra de asfaltenos para empaquetarse. Como resultado, las partículas coloidales se pueden acoplar como si estuvieran compuestas por una serie de capas. Donde la capacidad de formar redes bien empaquetadas o de baja solubilidad disminuirán desde adentro hacia la periferia.

La similitud con esta investigación es la discusión de la evaluación de la solubilidad de los asfaltenos, que permitirá evaluar el efecto de los dispersantes en los crudos en estudio, a partir de las propiedades de precipitación en el umbral de floculación.

Pereira y colaboradores. (En prensa). Efecto de la naturaleza del solvente y rendimiento de dispersantes en la precipitación de asfaltenos en soluciones diluidas e Inestables de Crudo. *Petroleum Science and Technology*. Venezuela.

Hicieron sus experimentos basados en precipitación de asfaltenos en el crudo Furrial del oriente de Venezuela, el cual presenta graves problemas de inestabilidad. Para evaluar la precipitación de los asfaltenos usaron un aparato de retrodispersión de luz con diferentes solventes, donde se estudió la variación de la transmitancia en función del tiempo para evaluar el efecto del tipo de disolvente. Los disolventes utilizados en el crudo fueron: heptano, pentano y ciclohexano. Los alcanos lineales contenidos en los sistemas presentaron un comportamiento de dos etapas, mientras que con ciclohexano solo una fue encontrada. Además se estudió la influencia de los dispersantes sintéticos en la precipitación de asfaltenos, la cual fue monitoreada usando la altura del precipitado como criterio de eficacia.

Dicha investigación tiene relación con la desarrollada en el presente trabajo ya que se estudia la precipitación de un crudo con problemas de inestabilidad. Así como también se estudia la influencia de los dispersantes sintéticos en la precipitación de los asfaltenos.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A continuación se presenta un resumen de la información bibliográfica consultada, a fin de sustentar la investigación realizada. En ese sentido, se muestra los conceptos

básicos de asfaltenos indicando sus propiedades, dispersantes de asfaltenos y otros conceptos importantes utilizados en el desarrollo de la investigación.

2.2.1 Generalidades

El término petróleo nace del bajo latín *petroleum*, cuyo significado es aceite de piedra (petra - piedra y oleum - aceite).

El petróleo es básicamente una mezcla compleja en la que coexisten hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos. Los primeros, son moléculas constituidas por átomos de carbono e hidrógeno, mientras que los compuestos heteroatómicos además de poseer en su estructura dichos átomos (carbono e hidrogeno). También contienen heteroelementos como lo son el azufre, oxígeno, nitrógeno y metales traza principalmente vanadio y níquel (Alayón, 2004).

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desean obtener.

2.2.2 Refinado del petróleo

Los alcanos derivan principalmente del petróleo, son subproductos del mismo. El petróleo con frecuencia llamado crudo, es bombeado a través de pozos que alcanzan yacimientos, en el interior de la corteza terrestre, que contienen los hidrocarburos derivados de la materia orgánica. Los componentes principales del petróleo son los alcanos, algunos hidrocarburos aromáticos y otros compuestos.

El primer paso para refinar el petróleo consiste en la destilación fraccionada. Los productos de esta destilación no son alcanos puros sino mezclas de alcanos con un intervalo de punto de ebullición adecuado. En la Figura A.1 (Apéndice A) se muestran las fracciones más importantes que se obtienen de la destilación (Wade, 2004).

En este proceso, estos líquidos se fraccionan, depositándose de arriba hacia abajo y viceversa en platos separadores, del interior de la torre (ver Figura 2.1). Arriba,

lo hacen los de menor punto de ebullición; más abajo aquellos en que éstos valores aumentan. Los subproductos o cortes, como también se los denomina, son extraídos, finalmente, por una de las partes laterales de la torre, a distintas alturas (Díaz, 2007).

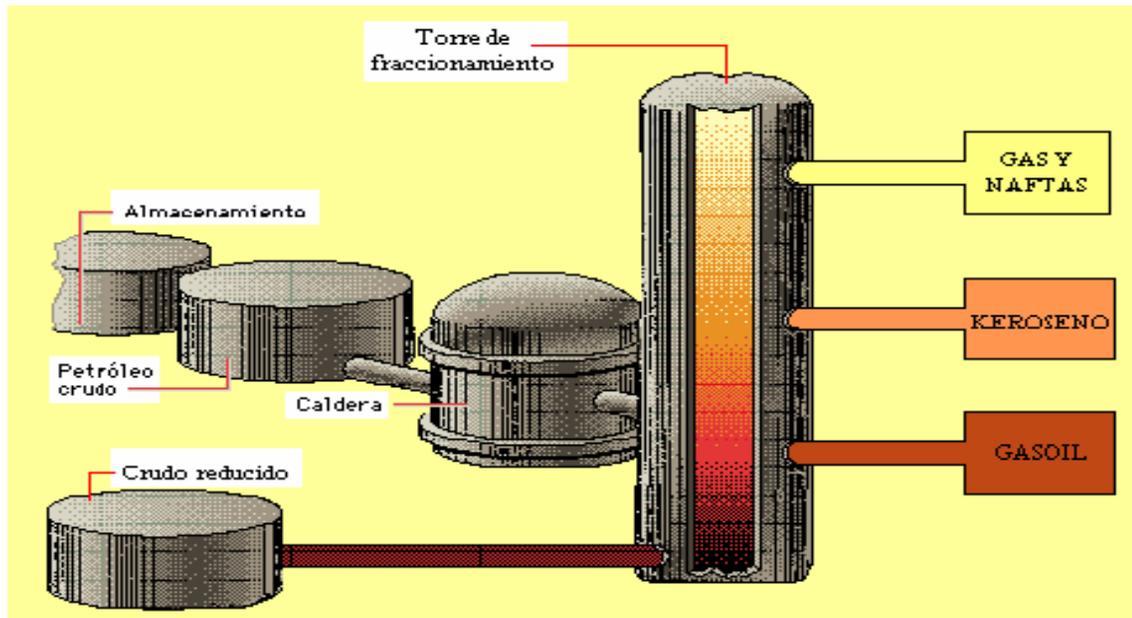


Figura 2.1. Torre de destilación usada para el procesamiento del petróleo

Fuente: Díaz, 2007

Se recolecta inicialmente la fracción superior de gas y nafta (formada por una mezcla de hidrocarburos con cadenas de 2 a 9 carbonos). Descendiendo a niveles inferiores de la torre se extrae el corte del keroseno, de mayor densidad que la nafta. Este es un hidrocarburos de 8 a 16 carbonos y a su vez es de mayor peso molecular. Continuando se extrae el gasoil, formado por cadenas de hidrocarburos de 10 a 18 carbonos. En cuanto al crudo reducido (llamado así porque se han removido las fracciones más livianas) sale por la parte inferior de la torre debido a que es el de mayor peso, está constituido por una mezcla de hidrocarburos con cadenas de elevado número de carbonos (Díaz, 2007).

El kerosene y el gasoil son muy utilizados a nivel industrial por ser de bajo costo, entre sus fines se tienen: como disolvente y para calefacción doméstica, como dieléctrico en procesos de mecanizado por descargas eléctricas, etc.

2.2.3 Clasificación operacional del petróleo

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. (Mullins y colaboradores, 2007)

En los últimos años se ha incrementado las investigaciones de la fracción pesada del crudo (asfaltenos y resinas) debido a los problemas que éstos representan en los procesos producción y conversión. (Alayon, 2004)

2.2.3.1 Saturados

Comprenden alcanos lineales, ramificados y cicloalcanos (naftenos). Los n-alcanos o parafinas, se caracterizan por poseer estructuras en cadenas de fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n puede variar entre 1 y 40. Estos compuestos representan entre un 15 y 20% del crudo, sin embargo esta cantidad puede disminuir, o aumentar hasta un 35%.

La cantidad de alcanos presentes en el petróleo depende de las condiciones de su origen, y especialmente en la naturaleza de la materia orgánica. Los crudos cerosos y los derivados de materia orgánica terrestre por lo general tienen una alta proporción de n-alcanos, mientras que la materia orgánica de origen marino o mixta proporciona más compuestos cíclicos. (Alayon, 2004)

Entre los alcanos cíclicos se encuentran compuestos como el ciclopentano, ciclohexano y sus derivados de bajo peso molecular ($<C_{10}$), los cuales son importantes constituyentes del petróleo. A continuación se muestran algunos ejemplos de cicloalcanos:

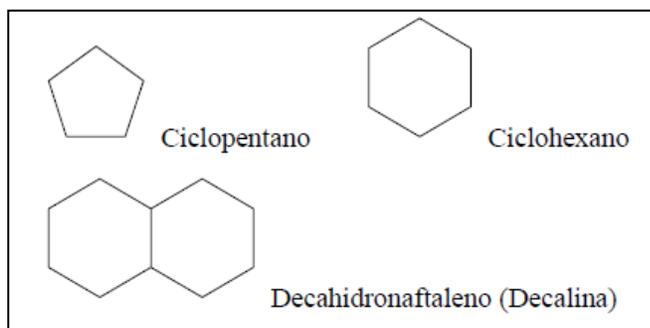


Figura 2.2. Ejemplos de compuestos saturados.

Fuente: Wade, 2004

2.2.3.2 Aromáticos

Comprenden una gran variedad de compuestos que van desde cicloaromáticos (naftenoaromaticos), hasta compuestos cíclicos de azufre. Los más frecuentes son los derivados de benzotiofeno, y su abundancia puede ser evaluada por el contenido de azufre en la fracción aromática.

Los aromáticos son moléculas que contienen solo anillos aromáticos y cadenas, usualmente incluyen entre uno y cinco anillos aromáticos condensados, y un pequeño número de cadenas cortas. La fórmula molecular de los aromáticos es C_nH_{2n} , donde n varía con el número de anillos. El mayor constituyente del tipo alquil-benceno C_nH_{2n-6} es el tolueno, que puede ser el 1,8% del crudo, y algunas veces el xileno (el o,m,p-xileno pueden ser el 1,3% del crudo), mientras que el benceno es el menos abundante (hasta el 1% del crudo). (Alayón, 2004)

Los llamados naftenoaromáticos incluyen uno o diversos anillos aromáticos condensados, unidos con anillos naftenicos y cadenas. Las estructuras más frecuentes se muestran a continuación:

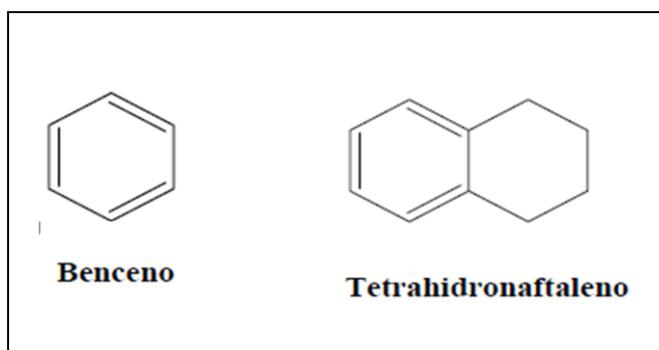


Figura 2.3. Ejemplos de compuestos aromáticos.

Fuente: Wade, 2004

2.2.3.3 Resinas:

El comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de resinas.

Las resinas son moléculas aromáticas y polares, que a menudo contienen átomos heterogéneos y metales, las cuales están rodeando a las estructuras de asfaltenos y ayudan a mantenerlos en suspensión. Operacionalmente, son definidas como la fracción polar y no volátil del crudo, que es soluble en n-alcanos (n-pentano o n-hexano) y solventes aromáticos (tolueno o benceno), e insoluble en acetato de etilo o

propano. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de masa molecular alta y su composición depende del precipitante empleado (Alayón, 2004).

Hace algunos años se consideró que la estructura de las resinas, consistía en una cadena parafínica con anillos nafténicos entremezclados completamente. Recientemente se considera que las resinas son de menor peso molecular que los asfaltenos. Frecuentemente contienen hidrocarburos aromáticos, y además otros elementos como grupos carbonilos. En la Figura 2.4 se puede apreciar una estructura de resinas propuesta por León, en la cual se observan compuestos aromáticos y cíclicos condensados unidos a cadenas alifáticas

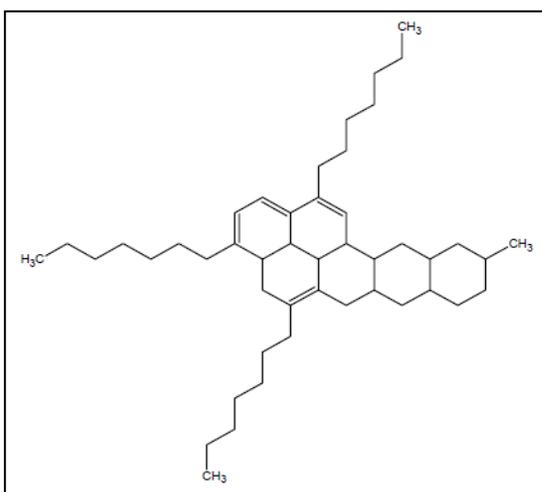


Figura 2.4. Estructura hipotética promedio para resina.

Fuente: León y colaboradores, 2003

2.2.3.4 Asfaltenos

Los asfaltenos típicamente son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de baja masa molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en solventes aromáticos como el tolueno (Mullins y colaboradores, 2007).

Son sólidos de color oscuro, con una densidad aproximada de 1,2 g/cm³ (Mullins y colaboradores, 2007). Además son infusibles, lo que significa que no poseen punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor, dejando un residuo carbonoso.

La definición de los asfaltenos como una clase de solubilidad, más que como una clase química, los ha vuelto más difíciles de estudiar que los componentes más livianos. Los componentes más livianos de los hidrocarburos (saturados y algunos aromáticos)

poseen estructuras químicas bien definidas. No obstante, los componentes más pesados, los asfaltenos y sus componentes relacionados, las resinas, a menudo han sido englobados como residuos (Mullins y colaboradores, 2007).

En lo que respecta a la estructura de los asfaltenos característicamente son difíciles de procesar con las técnicas convencionales. Debido principalmente a su alto peso molecular, aromaticidad y a un alto contenido de heteroátomos (N, S, O, V, Ni, etc.). Los especialistas coinciden en que algunos de los átomos de carbono e hidrógeno se ligan formando grupos aromáticos, que también contienen los heteroátomos. Las cadenas de alcanos, y los alcanos cíclicos, contienen el resto de los átomos de carbono e hidrógeno y están ligados a los grupos tipo anillo (Alayón, 2004).

La estructura molecular de los asfaltenos ha sido motivo de muchos análisis cuyos resultados dependen de las técnicas utilizadas, de los asfaltenos y de los investigadores que las plantean. Este último punto es bastante importante, puesto que existen diversas teorías sobre el tamaño de las moléculas de asfaltenos. Se han realizado diversos estudios para tratar de comprender la composición química de los asfaltenos, estas investigaciones han proporcionado información valiosa sobre algunos aspectos de su estructura. Las técnicas que se emplean para estudiar la estructura molecular de los asfaltenos son el análisis elemental, la resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) y de carbono 13 ($^{13}\text{C-RMN}$), la pirolisis con cromatografía de gases y espectroscopía de masas, espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier, rayos X, entre otras (Mansoori, 2001).

Un estudio realizado (Yen y colaboradores, 1961) en base a estudios de rayos X, consideran a los asfaltenos como sistemas aromáticos polinucleares condensados con cadenas alquílicas.

En la Figura 2.5 y 2.6 se muestran algunas estructuras propuestas para asfaltenos provenientes de un crudo venezolano por Carbognani y uno mexicano por Mansoori respectivamente.

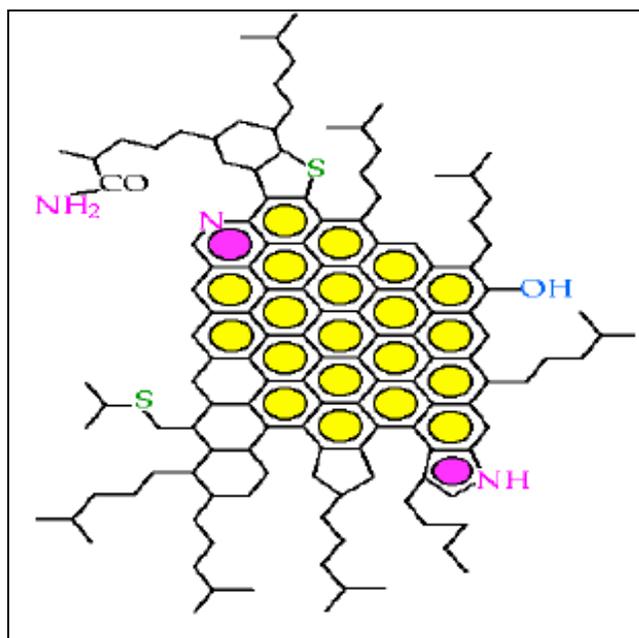


Figura 2.5. Estructura molecular promedio para asfaltenos del crudo venezolano Furrial. Fuente: Carbognani, 2001.

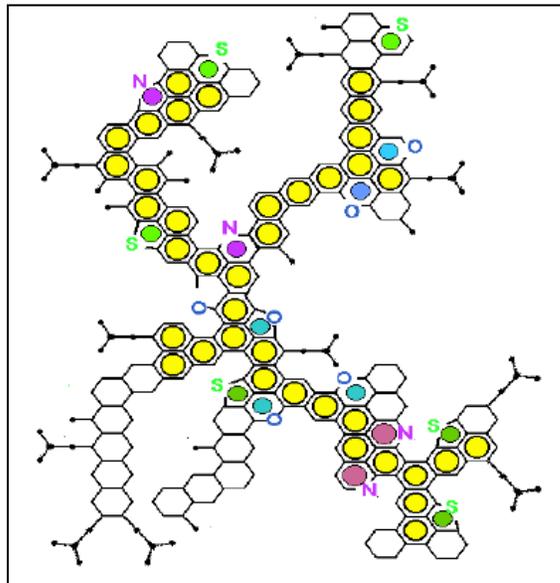


Figura 2.6. Estructura molecular propuesta para asfaltenos del crudo Maya (México). Fuente: Mansoori, 2001.

2.2.4 Precipitación de asfaltenos

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo,

bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición, régimen de flujo e interacción con los yacimientos se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase insoluble, de menos tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos.

A nivel de laboratorio, la precipitación de asfaltenos es ocasionada por la adición de un agente precipitante (n-alcenos). Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante. Por ejemplo, la cantidad de precipitado usando n-pentano puede ser dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano (Alayón, 2004), tal como se ilustra en la siguiente figura.

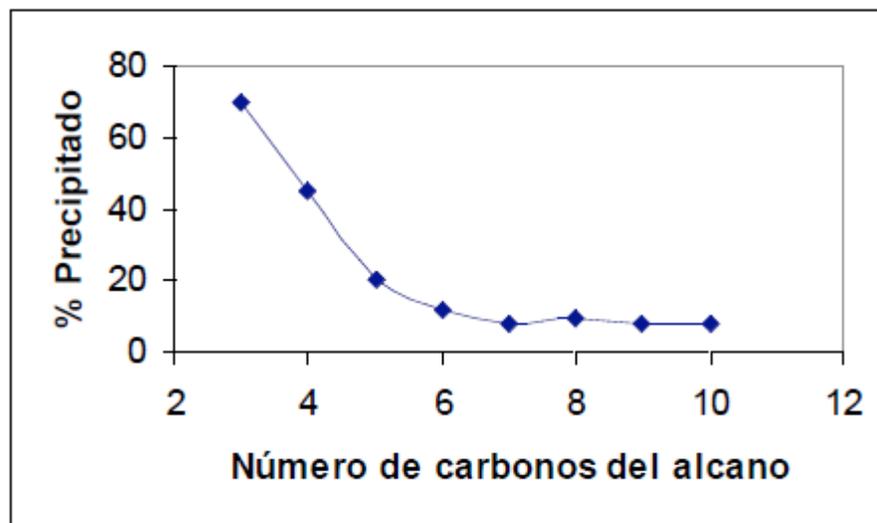


Figura 2.7. Efecto de número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles. Fuente: Alayón, 2004.

En la Figura 2.7 se observa que a partir del n-heptano la cantidad precipitada permanece prácticamente constante, por lo que se puede señalar que solo los componentes más polares y, por lo tanto, más insolubles, precipitan con n-heptano.

A pesar de que la precipitación de asfaltenos es un problema muy conocido y estudiado dentro de la industria petrolera, sus principales causas, y en particular, su mecanismo no han podido ser totalmente comprendidos hasta el momento.

Con base en la numerosa información experimental se ha propuesto que el fenómeno de precipitación de asfaltenos puede ser descrito como un proceso en varias

etapas, que van desde la asociación de asfaltenos para formar pequeños agregados o pseudo-micelas, pasando por el crecimiento de estos para conducir a agregados más grandes, los cuales, en condiciones favorables, crecen lo suficiente como para precipitar (Alayón, 2004).

2.2.5 Problemas asociados a la precipitación de asfaltenos

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en prácticamente todas las etapas asociadas a la producción, transporte y procesamiento del petróleo. En algunos casos, puede constituirse en un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños en la formación o pozo. Además de taponamiento en sitio, de pozos y equipos, accesorios de superficie, bloqueo de líneas de transporte, taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores (Mullins y colaboradores, 2007).

2.2.6 Crudos venezolanos con problemas de precipitación de asfaltenos

En Venezuela, se han encontrado problemas de precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la Cuenca Oriental.

En la Cuenca Oriental se han presentado problemas de este tipo en los campos de Mata y Acema, en los Nardo, Nigua, Oscurote, Yopaless y Oritupano; y más recientemente, en los yacimientos de el Furrial, Musipán y Carito en el norte de Monagas. En estos últimos casos, la precipitación de asfaltenos ha tenido una magnitud apreciable en las estaciones de separación y en los sistemas de transporte y compresión de gas de la zona. Adicionalmente, en el norte de Monagas también han ocurrido problemas de taponamiento de pozos por depósitos de asfaltenos, tanto a nivel de la cara de la formación como de la tubería de producción (Alayón, 2004).

2.2.7 Parámetro de solubilidad

En 1936, Joel H. Hildebrand propuso un parámetro que denominó Parámetro de Solubilidad, el cual pasó a ser un término fundamental para la teoría de líquidos. Esta información sistemática del comportamiento de la miscibilidad de líquidos a partir del estudio del grado de interacciones moleculares que ocurren en los líquidos. Éste

parámetro se deriva de la densidad de energía cohesiva del disolvente, que a su vez se deriva del calor de vaporización. Es definido como la raíz cuadrada de la fracción entre la energía de vaporización (la cual se puede obtener experimentalmente) y el volumen molar (Hernández, 2010). A continuación se muestra la definición:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V_m}} \quad (\text{Ecuación 2.1})(\text{Hernández,2010})$$

Donde δ es el parámetro de solubilidad, ΔH_{vap} es la energía de vaporización, V_m es el volumen molar y RT es el término de gas ideal.

La teoría de Hildebrand ha sido utilizada para la elaboración de modelos termodinámicos que predicen la precipitación de asfaltenos. Hildebrand declaró que la máxima solubilidad se observa cuando las densidades de cohesión entre el soluto y disolvente son idénticas. Lo que quiere decir, que especies con parámetro de solubilidad semejantes, son miscibles en ciertas proporciones. Se ha demostrado que el inicio de la floculación se produce cuando el parámetro de solubilidad del solvente supera el valor característico del crudo (Hernández, 2010) (Dos Anjos, 2004).

El uso del modelo de Hildebrand es limitado, y se justifica cuando las interacciones son dominadas por las fuerzas de dispersión. Sin embargo, este modelo se utiliza a menudo para predecir la solubilidad y la asociación de compuestos polares.

Por otro lado, Hansen en 1967 propuso una extensión del parámetro de Hildebrand, para estimar la miscibilidad relativa de los sistemas polares y con enlaces de hidrógeno. El parámetro definido por Hansen involucra tres componentes, los cuales son el término polar, dispersivo o de Van Der Waals y enlaces de hidrógeno expresado por la siguiente ecuación:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_{vdw}^2 + \delta_h^2 \quad (\text{Ecuación 2.2})(\text{Hernández,2010})$$

Donde δ_p es el término polar, δ_{vdw} corresponde al término dispersivo o de Van Der Waals y δ_h es el término que involucra los enlaces de hidrógeno. Estos tres componentes (dispersivo, electrostático, y enlace de hidrógeno), deben tener un comportamiento similar entre el soluto y el solvente, de manera de predecir su miscibilidad.

Los parámetros de solubilidad de los compuestos simples se pueden calcular a partir de las propiedades físicas y químicas de un líquido puro. Los parámetros de solubilidad de mezclas ideales se pueden calcular sobre la base de datos para los componentes individuales. Para los materiales sólidos y mezclas complejas, no es posible determinar los parámetros de solubilidad directamente, y deben ser obtenidos por métodos indirectos. (Hernández, 2010)

2.2.8 Fenómenos de dispersión y agregación de sólidos en medios líquidos por surfactantes

En muchos productos y procesos en los que hay presencia de coloides (sólidos suspendidos en el medio), es importante mantenerlos estables y dispersos en sólidos finamente divididos. Procesos como el de pinturas, productos farmacéuticos, lodos de perforación de pozos de petróleo, pigmentos, colorantes, etc. Es necesario mantener los sólidos como suspensiones finamente divididas en un medio líquido. Sin embargo, cuando un sólido finamente dividido se sumerge en un líquido, a menudo no forma una dispersión estable. Muchas de las partículas permanecen unidas (agregados) y las partículas que se dispersan en el líquido muy a menudo se agrupan para formar agregados más grandes que se asientan fuera de la suspensión. Además, aun cuando las partículas se dispersan en el líquido, pueden permanecer dispersas por diferentes períodos de tiempo, y la sensibilidad de las dispersiones moleculares para las condiciones ambientales (pH, temperatura, aditivos) puede variar mucho.

Los surfactantes tienen un papel importante en los sistemas coloidales, pero antes de discutir su papel como agente de dispersión, es necesario revisar las fuerzas entre partículas en las suspensiones, ya que estas fuerzas, junto con el tamaño de

partícula, forma y el volumen de la fase dispersa, determinan las propiedades de la suspensión (Rosen, 2004).

✓ **Fuerzas estéricas**

La repulsión estérica o también llamada barrera se produce entre partículas que contienen especies absorbidas en su superficie. La repulsión ocurre en la región donde aumenta la concentración de cadenas moleculares. En esta región disminuye la cantidad de solvente y, por lo tanto, cambia el potencial produciendo flujo de solvente para igualar las concentraciones. Esto provoca separación, ayudando a estabilizar el sistema, manteniendo dispersos a los coloides. En este efecto, a su vez intervienen las partículas cargadas inmersas en una solución electrolítica. Sobre la superficie de las partículas se forma una capa difusa, altamente móvil, de iones y contra-iones llamada doble capa eléctrica. Dicha capa permite estabilizar los sistemas dispersos al actuar como barrera a la floculación y coagulación (Rosen, 2004).

2.2.9 Factores que promueven la precipitación de asfaltenos

Existen evidencias firmes de que los cambios de dispersabilidad de los asfaltenos en el crudo y los cuales promueven su precipitación, se deben a alteraciones del balance termodinámico que mantiene a los coloides de aquellos en disolución.

Los principales parámetros que controlan la dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y la composición del crudo. Por lo que cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que altere dichos parámetros, tiende a comprometer la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

- **Factores termodinámicos**

La dispersabilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción: la presión y la temperatura, los cuales son generalmente causados por la interacción del crudo con obstrucciones, tales como: válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías y reductores, etc.; que controlan la velocidad del flujo y, en consecuencia,

la ocurrencia o no del fenómeno de precipitación (Alayon, 2004).

- **Factores químicos**

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se pueden provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Éstas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. (Alayon, 2004) Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son:

- ✓ Inyección de gas natural y mezcla con diluentes tales como condensados y livianos.
- ✓ Inyección de CO₂ y el uso de gases ricos en procesos de levantamiento artificial.
- ✓ Tratamientos de estimulación con ácidos, disolventes, surfactantes y álcalis.
- ✓ Mezcla de crudos de diferente origen.

- **Factores eléctricos**

En el fenómeno de precipitación de asfaltenos a nivel de medio poroso, se dice que la causa principal es la desestabilización de esta fracción por la presencia de un campo eléctrico que se generaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso (Alayon, 2004).

Asimismo, se dice que los asfaltenos poseen una carga eléctrica intrínseca. Esta carga ha sido considerada, parcialmente, como responsable de la estabilidad entre los asfaltenos y las resinas. De esta manera los agregados se mantienen estabilizados, entre otras cosas, debido a la repulsión entre cargas del mismo signo ubicadas sobre los núcleos de las micelas.

La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso, o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre los agregados causando la floculación (Alayón, 2004).

- **Factores mecánicos**

Entre estos factores se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción, fuerzas de impacto entre partículas, etc. (Alayon, 2004).

2.2.10 Propiedades dispersantes de los surfactantes

A los efectos de esta discusión, el término propiedades de dispersión se utiliza para las propiedades de un surfactante que le permiten adsorber a una partícula sólida y producir por éste, barreras de energía de adsorción de altura suficiente para dispersar la partícula (generalmente acuosa) en un medio líquido. Los surfactantes que poseen estas propiedades se denominan dispersantes.

2.2.11 Dispersantes de asfaltenos

Un dispersante de asfaltenos es una disolución de uno o más surfactantes, disueltos en un disolvente hidrocarbonado de carácter aromático o alifático. Su función principal es mantener estabilizados a los coloides de asfaltenos, evitando la floculación y posterior precipitación.

Actualmente existen dispersantes de asfaltenos comerciales, que son clasificados según el surfactante que contengan, como son los aniónicos, no-iónicos y poliméricos. Entre éstos se pueden mencionar: ácidos sulfónicos de alquilbenceno, alquilfenoles etoxilados, ésteres alifáticos de ácido fosfórico, copolímeros de óxido de etileno y propileno, resinas alquifenolformaldehído, copolímeros vinílicos hidrofílicos-lipofílicos, alquilsuccinatos y derivados de ácido cresílico.

Los tratamientos convencionales con dispersantes, implican procesos de intervención periódica con remojos de solventes o la inyección continua de éstos en el pozo. Estos métodos son efectivos para prevención de daños de la precipitación de los asfaltenos como la aglomeración y deposición de éstos en las líneas de flujo y equipos adyacentes (Alayón, 2004).

2.2.11 Umbral de floculación

Cuando un crudo o una disolución de un producto del petróleo es titulada con un

agente precipitante de asfaltenos (n-alcenos), éstos comienzan a precipitar con una cantidad específica de precipitante añadido. Esta magnitud ha sido reconocida como un indicador de la estabilidad del crudo y los asfaltenos. El inicio de la floculación se relaciona con las propiedades del crudo y los asfaltenos; por lo que se infiere que el crudo con menor tendencia a la precipitación de asfaltenos es aquel que requiere un volumen mayor de n-alceno (Igor, 2006).

Una técnica experimental de considerable sencillez y alta precisión para determinar el punto de floculación de los asfaltenos, es el método de la mancha. Dicho método consiste en cuantificar la cantidad de alceno necesario para provocar la floculación de los asfaltenos de un crudo diluido previamente con xileno, y en algunos aditivos, ya sea las resinas, los asfaltenos o aromáticos; considerando a la mezcla formada por crudo y aditivo como un crudo para fines del cálculo. El error de este método es inferior al 1%. El porcentaje de alceno obtenido indica, con relación al punto de control (Punto de floculación del crudo puro), si existen diferencias debería atribuirse a la acción de los aditivos (Alayón, 2004).

Se denomina aquí floculación a la aglomeración de los coloides en agregados, que tienen un tamaño mucho mayor que el de los coloides individuales. Se supone que los asfaltenos que son de un mismo tipo tendrán las mismas características en cuanto a su composición, estructura y propiedades fisicoquímicas. Por consiguiente, debido a la interacción de los coloides para formar agregados y su capacidad para disgregarse, siempre presentarán el mismo punto de floculación.

El punto de floculación depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los asfaltenos. También depende de la estabilidad de los agregados. Cuanto más apolar es el medio (con mayor contenido de alifáticos) la resistencia a mantenerse estables en el medio apolar es más fuerte y el grado de asociación aumenta a tal punto que puede tornarse infinito. Esto provoca la formación de flóculos y la precipitación (Andersen, 1999).

El principio del método de la gota extendida consiste, en la observación de las manchas hechas por una gota de la mezcla depositada sobre un papel filtro, al tener la gota contacto con el papel, el líquido difusa a través de este para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos están bien dispersados, después de secarse, la mancha es

de color uniforme. Si los asfaltenos han floculado, los agregados difunden menos rápidamente en el papel y, la mancha exhibe una aureola central más o menos nítida según los casos. En la Figura 2.8, se representa la forma de la mancha, cuando los asfaltenos se encuentran dispersados y floculados.

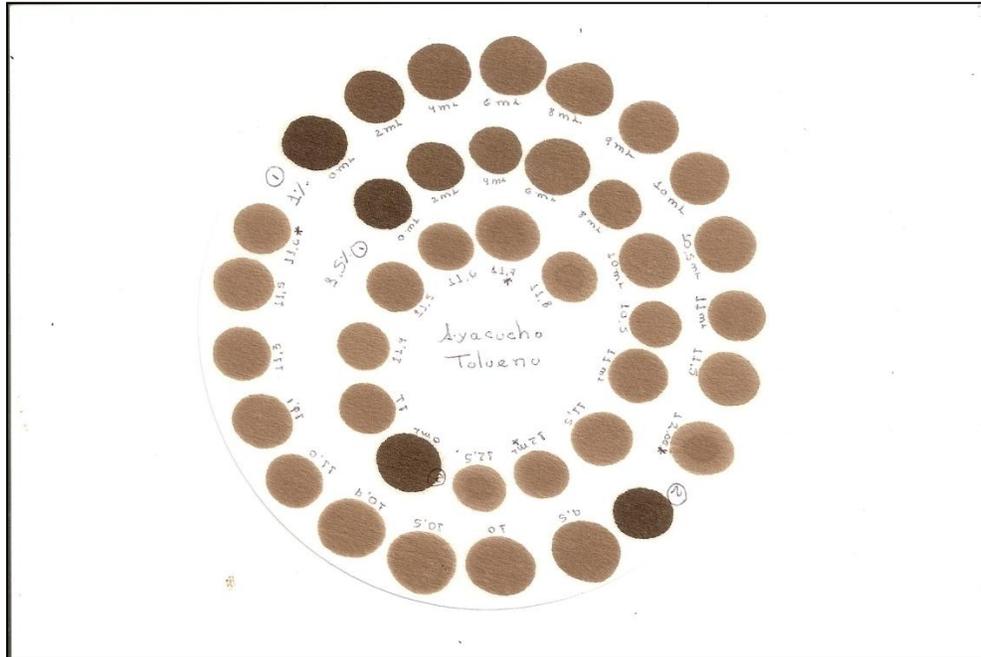


Figura 2.8. Umbral de floculación mediante el método de la mancha.

Si se continúa diluyendo con agente precipitante, después de la floculación, se puede observar que la aureola presenta una evolución desde una huella apenas discernible hasta un círculo negro de pequeño diámetro.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se muestra la metodología utilizada para la resolución de los objetivos planteados. En ese sentido, se presentan en forma lógica y secuencial los pasos que permitieron obtener los datos experimentales y las técnicas apropiadas para el análisis de los resultados, a fin de resolver el problema planteado.

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

Según los objetivos planteados, la investigación presenta un nivel de profundidad de tipo proyecto factible (Méndez, 2008); ya que, durante la investigación se pretende formular dispersantes con la intención de inhibir la precipitación de asfaltenos en dos tipos de crudos venezolanos, y con ello proponer su incorporación en el mercado a través de la empresa PPS C.A.

En cuanto a la estrategia o diseño de investigación, es de tipo experimental, debido a la manipulación de las bases de dispersantes proporcionadas por la empresa mediante la adición de solventes, para determinar mediante el método de la mancha los más adecuados para los crudos en estudio.

Para el desarrollo sistemático de la investigación se plantea:

- Precipitación de los asfaltenos de los crudo: Ayacucho y Punta de mata.
- Caracterización de los bases de dispersantes.
- Formulaciones de dispersantes.
- Incorporación de las formulaciones en los crudos en estudio para evaluar su efecto.
- Comparación de las formulaciones en crudos con y sin problemas de precipitación.
- Evaluación los costos de la utilización de los dispersantes.

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se explica detalladamente el diseño experimental para dar cumplimiento a cada una de las etapas que comprende la investigación.

3.2.1 Materiales

3.2.1.1 Solventes

- Heptano (grado analítico)
- Hexano (recuperado de maltenos rotaevaporados)
- Tolueno (grado analítico)
- Gasoil (uso comercial)
- Kerosene (uso comercial)
- Ciclohexano (grado analítico)
- Hidróxido de sodio (grado analítico)
- Ácido clorhídrico (grado analítico)
- Etanol (grado analítico)
- Metanol (grado analítico)
- Acetona (grado analítico)

3.2.1.2 Otros reactivos

- Bases de dispersantes

3.2.1.3 Crudos en estudio

- Ayacucho: proveniente de la faja petrolífera del Orinoco, con aproximadamente 13% de asfaltenos y 8° API (Marquez, 2010).
- Punta de mata: proveniente de los campos Punta de Mata, Estado Monagas. Con aproximadamente (25-32) ° API (Marquez, 2010)..

3.2.2 Equipos

- **Equipo de rotaevaporación**

Equipo marca Ladconco cuya función es recuperar solventes a través de la evaporación a presión reducida, manejando los puntos de ebullición de las sustancias involucradas, usado en la presente investigación para recuperar solventes como hexano y tolueno (Figura 3.1).



Figura 3.1 Equipo de rotaevaporación

- **Columna de destilación**

Empleado para purificar los solventes recuperados como hexano y tolueno.

- **Ultrasonido**

Equipo marca Fisher Scientific el cual tiene como función homogeneizar mezclas por medio de agitación ultrasónica a intervalos de tiempo controlado. Empleado en la presente investigación para homogeneizar las formulaciones realizadas.

- **Extractor Soxhlet**

Equipo empleado para extraer las resinas que coprecipitan con los asfaltenos, mediante el lavado consecutivo con n-heptano y la ayuda de una manta de calentamiento marca Barnstead/Electrothermal.

- **Equipo de reflujo total**

Consiste en una columna de destilación unida a un balón, empleado para extraer las resinas que coprecipitan, por medio de lavados en contacto directo con heptano.

- **Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier**

Los espectros infrarrojos se realizaron en un espectrofotómetro marca FTIR-84005 en un intervalo de barrido entre 190-820 nm. El equipo está conectado a un ordenador para el procesamiento de datos. El mismo se basa en la absorción o emisión de radiación por una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) mediante el paso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), y viceversa (emisión) cuando es ubicado ante un campo electromagnético (Robert y colaboradores 1980). Fue empleado en dicha investigación para elucidar los grupos funcionales presentes en las moléculas bases de dispersantes.

- **Espectrofotómetro UV-visible**

El equipo llamado espectrofotómetro UV-Visible de marca Perkin Elmer (Figura 3.2). Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). El espectrofotómetro utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia.



Figura 3.2 Espectrofotómetro UV-Visible.

3.3 METODOLOGÍA

A continuación se presenta la secuencia realizada para desarrollar cada uno de los objetivos planteados.

3.3.1 Caracterización de moléculas bases de dispersantes

3.3.1.1 Realización de pruebas de solubilidad en las bases de dispersantes

Para la realización de las pruebas de solubilidad primeramente se prepararon una serie de tubos de ensayo con aproximadamente 2 g de base de dispersante, después se añadió gota a gota 2 mL de los respectivos solventes (tolueno, heptano, ciclohexano, acetona, metanol, etanol, gasoil, kerosene, agua, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio) y se observó la solubilidad luego de agitación manual continua. A las muestras que presentaron poca solubilidad se agitaron con el equipo de ultrasonido o se sometieron a calentamiento.

3.3.1.2 Aplicación de técnicas espectroscópicas: UV-Visible e Infrarrojo a las bases de dispersantes

Para manejar los equipos de UV-visible e infrarrojo se consultó en manuales y técnicos operadores el manejo de los mismos. Para la manipulación del equipo UV-visible se siguió el procedimiento a seguir en el manual de laboratorio. Se diluyó la muestra en heptano previamente calibrado como blanco en el equipo y se trabajó el rango completo de longitud de onda de 190-820 nm. El equipo construyó una curva con los picos asociados a las estructuras presentes en la muestra estudiada. El equipo de

infrarrojo de igual manera se trabajó siguiendo un manual suministrado por el técnico operador, y se analizó la muestra base de dispersante pura.

3.3.2 Formulación de distintos dispersantes de asfaltenos en diferentes solventes para el posterior análisis de los mismos

3.3.2.1 Selección de solventes a utilizar en las formulaciones

En base a las pruebas de solubilidad realizadas anteriormente en el punto 3.3.1.1, se seleccionaron los solventes adecuados para la realización de las formulaciones, los cuales son los siguientes:

- Tolueno
- Ciclohexano
- Gasoil
- Kerosene

3.3.2.2 Planteamiento de diferentes formulaciones:

A partir de las bases de dispersantes proporcionadas se realizaron las formulaciones de 10% m/v mediante la adición de solventes, para ello, en un matraz aforado de 50 mL se disolvió una cantidad previamente pesada de 5 g de la base con cada solvente seleccionado. Posteriormente se sometió a agitación con ultrasonido para homogenizar cada solución.

3.3.3 Valoración del efecto de las formulaciones desarrolladas en los crudos a estudiar mediante el método de la mancha, con el fin de determinar su poder inhibidor

3.3.3.1 Obtención de los asfaltenos de los crudos en estudio:

Para obtener los asfaltenos de los crudos se midió 50 mL de crudo se vertió en un envase con una proporción de 1:20 con hexano. Se sometió a agitación mediante un agitador magnético durante 8 h aproximadamente (Figura 3.3). Finalizado el tiempo de agitación se dejó en reposo por 24 h. Luego se filtró a presión reducida con papel filtro

(Figura 3.4), obteniéndose un sólido oscuro que se envolvió adecuadamente en papel filtro. Se colocó en un equipo soxhlet durante 72 h, se verificó el tiempo óptimo observando un aspecto incoloro del líquido en donde se encontraban sumergido el sólido. Una vez retirado del equipo se trituró el sólido en un mortero reduciéndolo a polvo.

En un balón de 250 mL se agregó el polvo, con 150 mL de heptano con el cual se armó un equipo de reflujo total y se sometió a este lavado por 10 h. Seguidamente los asfaltenos obtenidos se secaron a presión reducida con calentamiento para eliminar residuos de solventes, esto se realizó durante 6 h. Finalmente se pesaron en una balanza analítica.



Figura 3.3 Agitación del crudo en hexano



Figura 3.4 Filtración de los asfaltenos

Es importante destacar que este procedimiento se realizó por triplicado con ambos crudos: Ayacucho y Punta de Mata.

3.3.3.2 Determinación el porcentaje de asfaltenos precipitados en los crudos.

$$\%Asf = \frac{m_{asf}}{V_c} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde:

%Asf: Porcentaje de asfaltenos en el crudo (%^m/_v)

m_{asf} : Masa de asfaltenos precipitados en el crudo (g)

V_c : Volumen de crudo total (mL)

3.3.3.3 Preparación de diferentes soluciones de crudo – solvente

Se prepararon soluciones 25:25 de crudo-solvente para los dos crudos a estudiar y los cuatro solventes seleccionados. Se añadió 25 mL de crudo en un matraz de 50 mL y se aforó con el solvente en cada caso (Tabla B.1 apéndice B).

3.3.3.4 Preparación de diferentes soluciones dispersante-solvente

Se diluyeron cantidades de bases dispersante en cada uno de los solventes seleccionados a una concentración de 10% p/v (Tabla B.2 apéndice B)

3.3.3.5 Preparación de diferentes soluciones crudo-solvente-dispersante

Se prepararon las soluciones crudo-solvente-dispersante mezclando soluciones crudo-solvente, con soluciones dispersante-solvente a diferentes concentraciones en botellas color ámbar. Adicionalmente se completó con solvente hasta un volumen de 5 mL (Tabla B.3 apéndice B). Luego dichas soluciones se agitaron en ultrasonido para homogeneizar.

3.3.3.5 Determinación del umbral de floculación de las soluciones crudo-solvente-dispersante con un agente precipitante

Se determinó el umbral de floculación de las soluciones preparadas de crudo-solvente-dispersante y las de crudo-solvente (blanco) usando como agente precipitante heptano, el cual se añade y agita continuamente en rangos de 1 mL (barrido inicial).

3.3.3.5.1 Aplicación del método de la mancha

Luego de la adición de heptano se aplica una gota de la mezcla en un papel filtro, se deja secar y se observa que haya uniformidad de color. De haberla, se continúa añadiendo heptano y aplicando gotas, hasta observar en el papel filtro una mancha redonda que indica el inicio de la precipitación de los asfaltenos (Figura 3.5). El procedimiento se realizó por triplicado para mayor confiabilidad de los resultados.

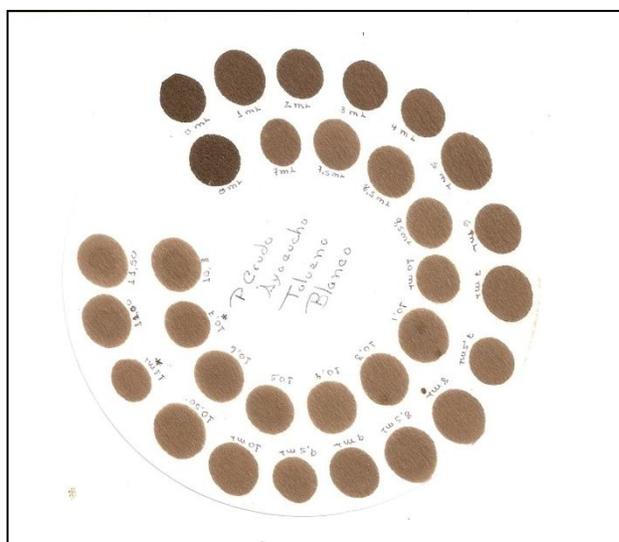


Figura 3.5 Umbral de floculación del crudo Ayacucho (Blanco)

3.3.4 Determinación del poder inhibitor de cada formulación

Por medio de la determinación del desempeño se evalúa la actividad dispersante de cada formulación realizada, mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{desempeño} = \frac{V_b - V_d}{V_b} \quad (3.2)$$

Donde:

%desempeño: Porcentaje de desempeño de la formulación (Adim)

Vb: Volumen de heptano gastado en el blanco (mL)

Vd: Volumen de heptano gastado con dispersante (mL)

3.3.5 Realización de la evaluación de costos de la utilización de fórmulas de dispersantes para establecer un balance económico.

En esta etapa se realizaron visitas a la empresa PPS CA., fabricante del producto de interés, realizando entrevistas no estructuradas, con el fin de conocer los precios en el mercado de dispersantes y productos asociados con la formulación (Tabla 4.5), para establecer precios de las formulaciones de dispersantes realizadas y relacionarlas en una gráfica costo-beneficio con el desempeño obtenido de las mismas (Figuras 4.9 y 4.10).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan los resultados derivados del desarrollo experimental utilizados en la resolución de los objetivos planteados. Además se exponen los análisis y las discusiones correspondientes a dichos resultados.

4.1 Caracterización de las moléculas bases de dispersantes

4.1.1 Análisis de solubilidad

Para la realización de la prueba de solubilidad de las resinas bases de dispersantes se usaron solventes de diferente naturaleza entre ellos: aromáticos, alifáticos lineales, alifáticos cíclicos, alcoholes, medio básico y medio ácido.

El análisis de solubilidad permitió conocer más acerca de la naturaleza química de las bases dispersantes, por medio de su afinidad con los solventes probados. Sin embargo no fue posible asegurar los compuestos presentes, debido a que se trata de una mezcla. Los solventes probados fueron: agua, heptano, kerosene, tolueno, ciclohexano, acetona, gasoil, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, metanol y etanol. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1
Solubilidad de las bases dispersantes en 2 mL de diferentes solventes

Solvente	Masa de dispersante ($m_D \pm 0,0001$) g	Solubilidad
Agua	0,2486	Insoluble
Heptano	0,2516	Muy soluble
Kerosene	0,2044	Moderadamente soluble
Tolueno	0,2337	Muy soluble
Ciclohexano	0,2347	Soluble
Acetona	0,2286	Soluble
Gasoil	0,2453	Moderadamente soluble
Hidróxido de sodio 10%	0,2406	Insoluble
Ácido clorhídrico 10%	0,2226	Insoluble
Metanol	0,2425	Insoluble
Etanol	0,2403	Soluble

En cuanto la solubilidad del dispersante en ácido clorhídrico 10% (HCl) e hidróxido de sodio 10% (NaOH), resultó ser completamente insoluble. La concentración utilizada fue irrelevante ya que solo se deseaba tener condiciones de medio ácido y básico. Dicha condición se verificó por el pH.

El dispersante fue muy soluble en solventes puros como el tolueno, ciclohexano y heptano con agitación manual se disolvió completamente, en relación a las mezclas como el gasoil y kerosene, solventes con los cuales requirió agitación en ultrasonido para su completa dilución. Por lo que se consideró moderadamente soluble en dichos solventes.

Con los resultados obtenidos, se observó que el dispersante presenta solubilidad en solventes no polares como el tolueno, heptano y ciclohexano. Por lo que se podría pensar que la resina es no polar. Esto se contradice al presentar solubilidad en acetona, la cual es polar, pero insolubilidad en metanol el cual también es polar. Por lo que la polaridad en este caso, no es concluyente en la solubilidad.

La explicación está en las fuerzas intermoleculares del metanol y la acetona. Las fuerzas intermoleculares del metanol son mayores a la de la acetona. El metanol puede formar enlaces de hidrogeno con otras moléculas de metanol. Mientras que la acetona solo es aceptora de enlaces de hidrógeno con otras moléculas. Por lo que la insolubilidad de la base dispersante en metanol puede ser atribuida a la no existencia de puentes de hidrogeno entre la base dispersante y el metanol, que superen a los enlaces de hidrogeno de las moléculas de metanol entre sí. Por otra parte la acetona, la cual presenta electrones no enlazantes de oxígeno, puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de la base dispersante, más no puede formar puentes con otra molécula de acetona (Wade, 2004).

El etanol a pesar de ser un alcohol con características similares al metanol, presenta contrariedad al ser soluble la base en éste. Esto puede atribuirse a que el etanol presenta un carácter polar/no polar. En la cual presumimos que el carácter dominante es el no polar, en concordancia con los solventes en los que la base fue soluble.

4.1.2 Análisis UV-Visible

En la Figura 4.1 se muestra el espectro proporcionado por el equipo, con esta técnica no se puede tener la certeza de la presencia o no de un compuesto, solo da una idea general de los compuestos cromóforos presentes, éstos son grupos de átomos que absorben luz independientemente de que presenten color o no (Avellaneda y Carmona, 2009).

Inicialmente se confirma que la base dispersante es una mezcla de varios compuestos, debido a que las señales se solapan y no muestran unas bandas definidas para compuestos conocidos. En un rango comprendido entre 200 y 380 nm en el área de ultravioleta, las señales podrían ser atribuidas a la existencia de compuestos aromáticos conjugados como el naftaleno y el antraceno (Apéndice A). Estos compuestos presentan enlaces que contienen orbitales moleculares enlazante π y los correspondiente orbitales moleculares antienlazante π^* , produciendo las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

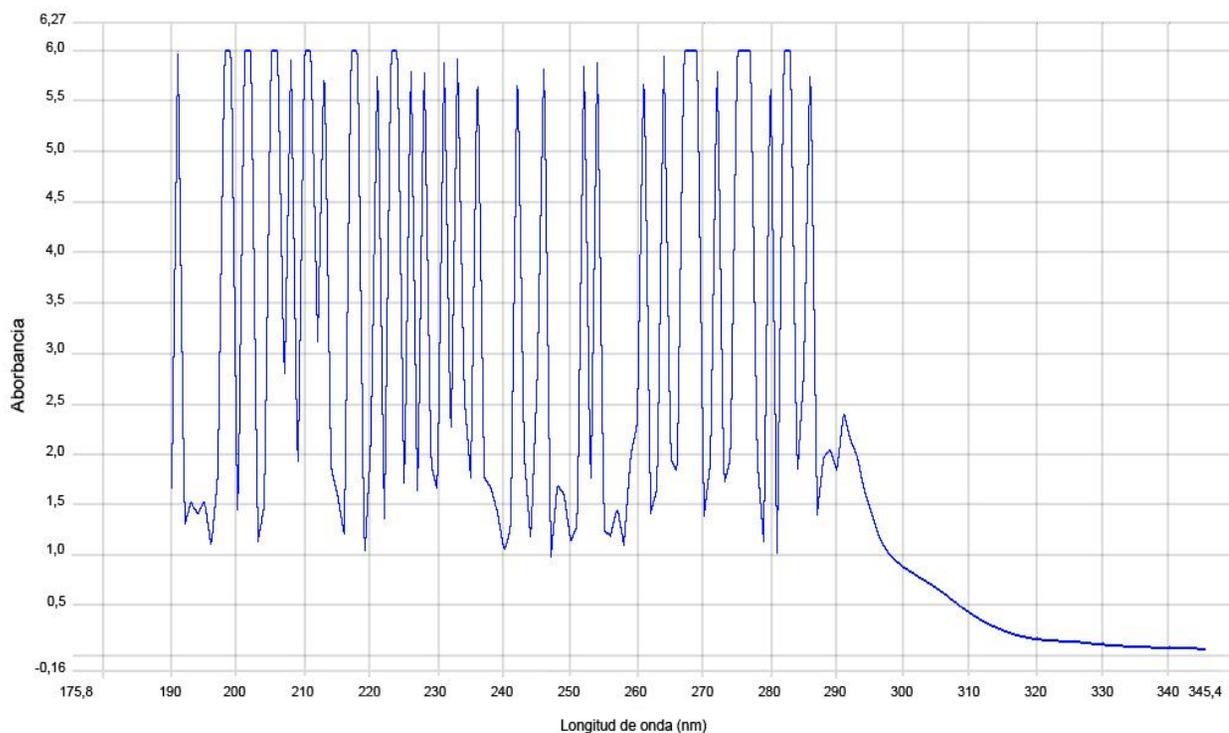


Figura 4.1. Espectro UV-Visible de la resina base de dispersante.

En cuanto a las señales del aromático más simple como es el benceno las bandas que se producen por las transiciones electrónicas de este compuesto son muy complejas, presentando la transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, correspondientes a los aromáticos, como se menciona anteriormente. La combinación de los seis orbitales π da origen a seis orbitales moleculares, tres enlazantes, tres antienlazantes, y tres transiciones electrónicas toman lugar a los estados excitados, el espectro característico del benceno se puede observar en el Apéndice A (Gómez, 2010). De este compuesto no se tiene certeza de su existencia ya que aunque presenta absorción en dos de las bandas características en 204 nm y 254 nm, no presenta una banda secundaria característica cerca de 180 nm, aunque esta banda puede desplazarse al UV cercano en el caso de bencenos sustituidos por cromóforos de extensa conjugación (Pérez, 2004).

Adicionalmente, no se observan señales en la zona visible de 400 a 465 nm se podría elucidar la ausencia de enlaces dobles (C=C) correspondientes a olefinas (Robert, 1980).

4.1.3 Análisis infrarrojo

En la Figura 4.2 se muestran los espectros infrarrojos de las bases de dispersantes. Las bandas de absorción observadas entre 650 y 1000 cm^{-1} (Wade, 2004) indican la presencia de compuestos aromáticos, lo que complementa el resultado obtenido en el análisis UV-visible. Al mismo tiempo se observa una banda en $748,33\text{ cm}^{-1}$ (Wade, 2004) correspondiente al balanceo de grupos $-(\text{CH}_2)_n-$, lo que presume presencia de cadenas alifáticas largas.

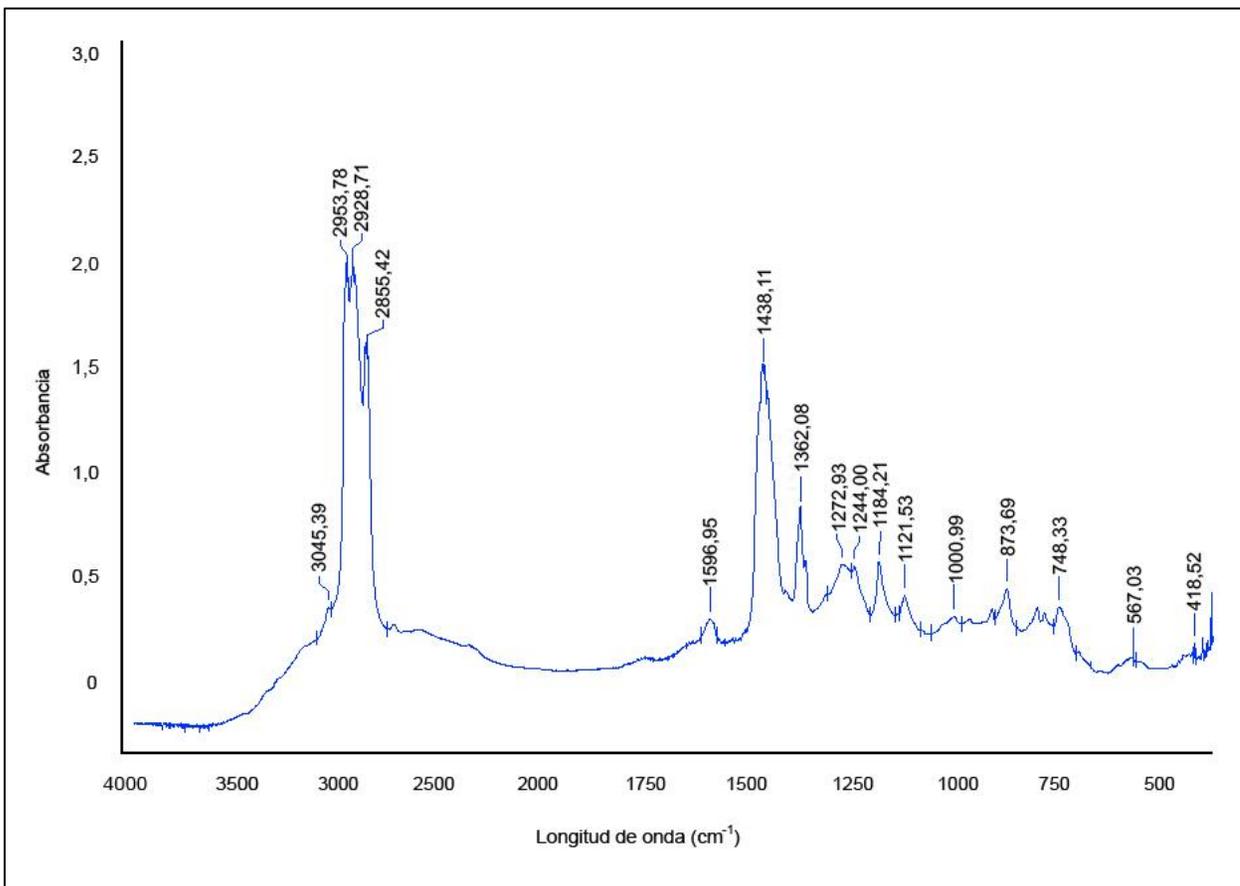


Figura 4.2. Espectro infrarrojo de la resina base de dispersante.

La presencia de grupos aromáticos y cadenas alifáticas en las bases dispersantes, podrían explicar la afinidad con solventes como el tolueno, gasoil y kerosene. Los dos últimos mencionados, a pesar de ser mezclas, se conoce que presentan en su mayoría cadenas alifáticas de gran tamaño.

La presencia de bandas en la región de 1000 a 1300 cm^{-1} (Wade, 2004) puede deberse a la existencia de sulfóxidos $\text{R-S(=O)-R}'$, además puede representar la existencia de hidrógenos nafténicos condensados. Los sulfóxidos están presentes en muchos dispersantes comerciales lo que puede ser indicativo de su existencia en la base estudiada.

En 1050 cm^{-1} no se observan bandas, por lo que se podría descartar la presencia de tensiones C-O. La banda observada en 1596,95 cm^{-1} entra en el rango característico

de las vibraciones de estiramientos de carbonos aromáticos (C=C). Por otro lado la ausencia de bandas en zona de 1600-1800 cm^{-1} indica que no hay presencia de grupos carbonilos (-C=O) unidos a cadenas alifáticas y anillos aromáticos (Wade, 2004).

De igual forma la existencia de picos en la región comprendida entre 2800-3000 cm^{-1} corresponden a las tensiones de C-H saturados. Al no observarse bandas en la zona entre 3300-3100 cm^{-1} se podría descartar la presencia de grupos O-H y N-H (Apéndice A).

Los resultados de los análisis infrarrojo y UV-Visible se pueden observar en la Tabla 4.2.

TABLA 4.2
Datos espectroscópicos de las bases de dispersante

Espectroscopia	Banda	Asignación
UV-Visible	200-380 nm	Aromáticos conjugados
TF-IR	650-1000 cm^{-1}	Aromáticos
	748,33 cm^{-1}	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$
	1000-1300 cm^{-1}	R-S(=O)-R' e hidrógenos nafténicos condensados
	1596,95 cm^{-1}	Carbonos aromáticos (C=C)
	2800-3000 cm^{-1}	C-H saturados

4.2 Formulación de la base dispersante en diferentes solventes

Una formulación fisicoquímica viene dada por la mezcla de uno o más solventes que se interrelacionan entre sí para un fin específico, es este caso inhibir la precipitación de asfaltenos. La resina suministrada por la empresa es la base a partir de la cual se realiza la formulación, he allí la importancia de la selección de solventes adecuados para este propósito.

De los solventes evaluados en la prueba de solubilidad, se descartaron los solventes acuosos para evitar la presencia de dos fases y por consiguiente la formación de emulsiones en la formulación, entre ellos el metanol, etanol, ácido clorhídrico,

hidróxido de sodio y agua. El heptano y la acetona también fueron descartados para el desarrollo de las formulaciones, ya que dichos solventes son precipitantes de los asfaltenos (Andersen, 1999). Por lo tanto no sería posible realizar un blanco en el umbral de floculación, como se realizó con los solventes seleccionados.

Finalmente, los solventes seleccionados para la formulación fueron: tolueno, ciclohexano, gasoil y kerosene. Según los resultados obtenidos en las pruebas de solubilidad realizadas. Adicionalmente, se seleccionó el gasoil, debido a que es muy empleado en el desarrollo de las fórmulas comerciales.

4.3 Efecto dispersante de las formulaciones realizadas en los crudos

4.3.1 Sistemas crudo/solvente

Al estudiar el efecto del medio solvente en los crudos, en ausencia del dispersante, se diluyó el mismo en los solventes seleccionados y se aplicó el método de la mancha para obtener el umbral de floculación. Sirviendo de blanco para el estudio de la habilidad dispersante una vez añadido en las soluciones crudo/solvente. La finalidad de añadir un medio solvente, es permitir un puente para que el dispersante actúe en el crudo, permitiendo así la movilidad en el medio y la posible acción dispersante deseada. En la Figura 4.3 se observan diferencias en el punto de floculación de los crudos de acuerdo al medio solvente.

Por otro lado, existe un parámetro, que proporciona una estimación numérica del grado de interacción entre los materiales, y puede ser un buen indicador de la solubilidad. Cuanto más parecidos sean los parámetros de solubilidad de ambos materiales es posible que sean más miscibles entre sí, por lo que ofrece un criterio cualitativo útil para la selección de disolventes. En investigaciones realizadas (Dos Anjos y colaboradores, 2006) se relacionó el parámetro de solubilidad de diferentes solventes con el inicio de la precipitación, en asfaltenos de diferentes orígenes. En sus resultados indicaron que la estabilidad de los asfaltenos parece estar determinada principalmente por las propiedades del medio solvente.

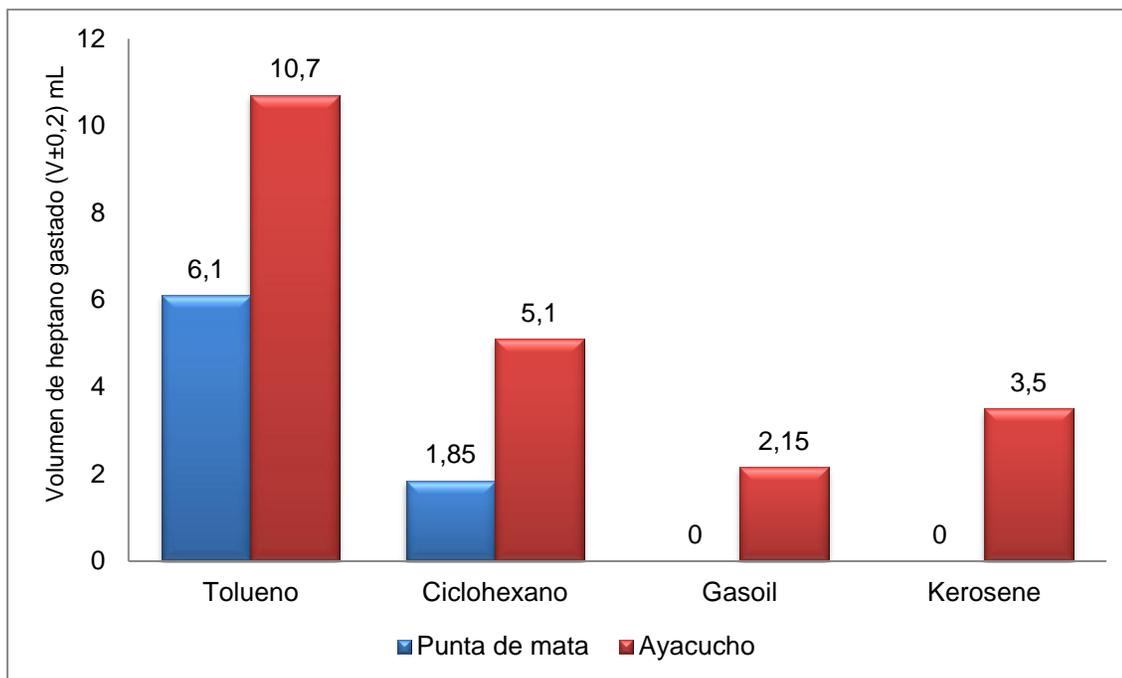


Figura 4.3. Umbral de floculación de la formulación crudo/solvente (blanco)

En la figura 4.3, la altura de las barras indica el volumen de heptano gastado para que ocurra el inicio de la floculación. Se puede observar que las soluciones de crudo, diluidas en tolueno presentan mayores inicios de floculación que en el resto de los solventes. Como se ha venido mencionando, el crudo es muy soluble en tolueno es de esperarse los resultados obtenidos.

En la investigación mencionada (Dos Anjos y colaboradores, 2006), consideran un solvente malo como aquel que presente un inicio de floculación menor y un parámetro de solubilidad cercano a $16,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Mientras que un solvente que ofrece estabilidad al crudo (menor tendencia a precipitar), presenta un parámetro de solubilidad cercano de $19 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Comparando los solventes puros estudiados, se encontró según la bibliográfica revisada, que el ciclohexano tiene un parámetro de solubilidad de $16,8 \text{ (MPa)}^{1/2}$, mientras que el del tolueno es $18,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ (Tabla A.3 apéndice A). Dichos valores se acercan a los de la investigación realizada por Dos Anjos y colaboradores.

En el caso de las mezclas complejas como el gasoil y kerosene, no se encontraron valores teóricos de parámetro de solubilidad. Debido a que se necesitarían las propiedades fisicoquímicas de sus componentes individuales y son diferentes en cada

proceso de refinación. Es importante señalar que dichos solventes presentan una acción indeseada en el crudo Punta de Mata (Figura 4.3), ya que precipitan el crudo instantáneamente una vez agregados. Esto podría ser atribuido, aunque no únicamente, a la presencia de cadenas alifáticas en los solventes. Se necesitarían estudios más amplios en dicho crudo, para entender su comportamiento.

Además, se conoce que el crudo Punta de Mata es inestable (mayor tendencia a precipitar), caso contrario del Ayacucho considerado estable, lo cual podría explicar la no ocurrencia de una precipitación instantánea, pero si bajos volúmenes en el inicio de la floculación de los asfaltenos.

4.3.2 Sistemas crudo/solvente/dispersante

En las formulaciones crudo/solvente/dispersante, con la adición del agente precipitante es de esperarse que requiera mayor volumen del mismo para el inicio de la floculación, debido a la acción del dispersante. Un dispersante hace un buen trabajo cuando estabiliza al crudo, lo que se observa con el método usado al aumentar el volumen de precipitante (heptano).

En la Figura 4.4 y 4.5 se tienen los umbrales de floculación para el crudo Ayacucho y Punta de Mata respectivamente. Se trabajó con un rango de concentraciones de 0-2% ya que, de acuerdo a la información suministrada por la empresa PPS C.A los aditivos generalmente se trabajan en poca cantidad.

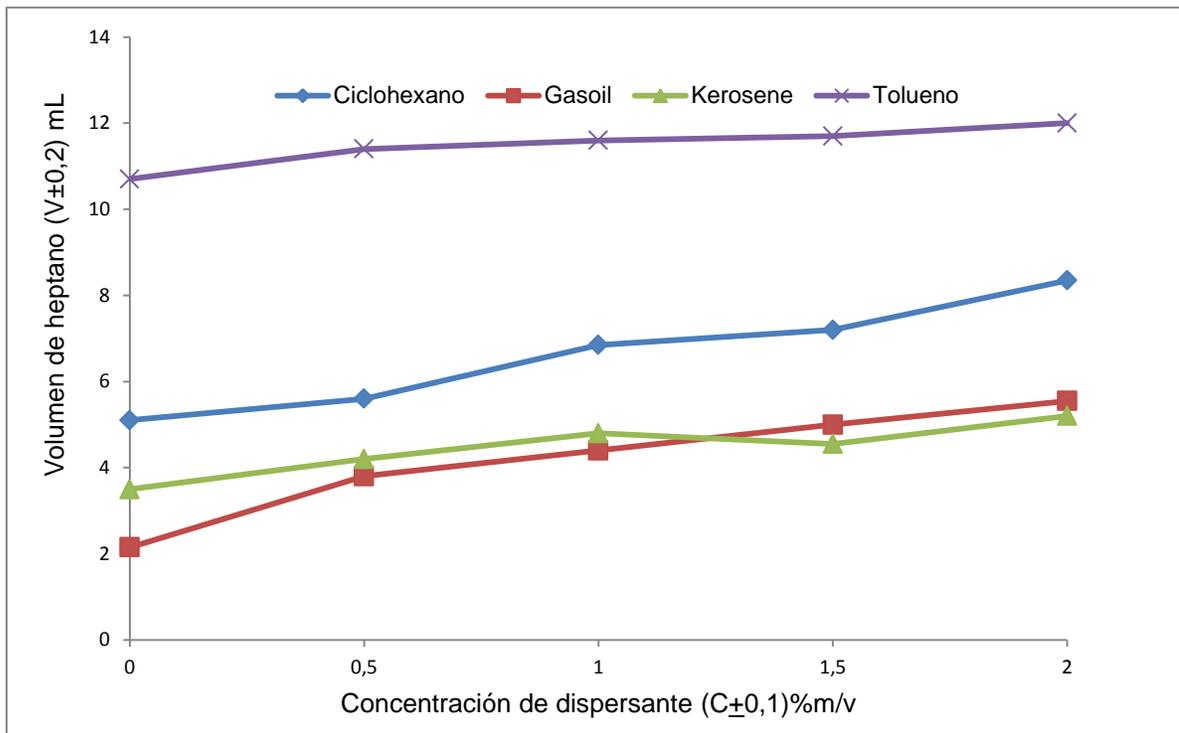


Figura 4.4. Umbral de floculación de las formulaciones crudo Ayacucho a diferentes concentraciones de dispersante.

En el crudo Ayacucho (Figura 4.4) se observó que con la adición del dispersante, aumentó el volumen de heptano añadido en relación al blanco (0% de dispersante). Para todos los solventes usados. Sin embargo, no se observó una tendencia definida en el incremento de volumen. Por lo que se puede decir que la acción del dispersante, depende de la concentración. Con el gasoil el volumen aumentó para todas las concentraciones, mientras que al usar ciclohexano y kerosene se encontró un mínimo para la concentración de 1,5%. En el tolueno, no se observaron variaciones significativas con la concentración, por lo cual la acción dispersante se atribuye a la acción del solvente. En los últimos años se ha venido estudiando la selección de la dosis óptima de dispersantes, pero los resultados aun no son concluyentes (Nieves, 2004).

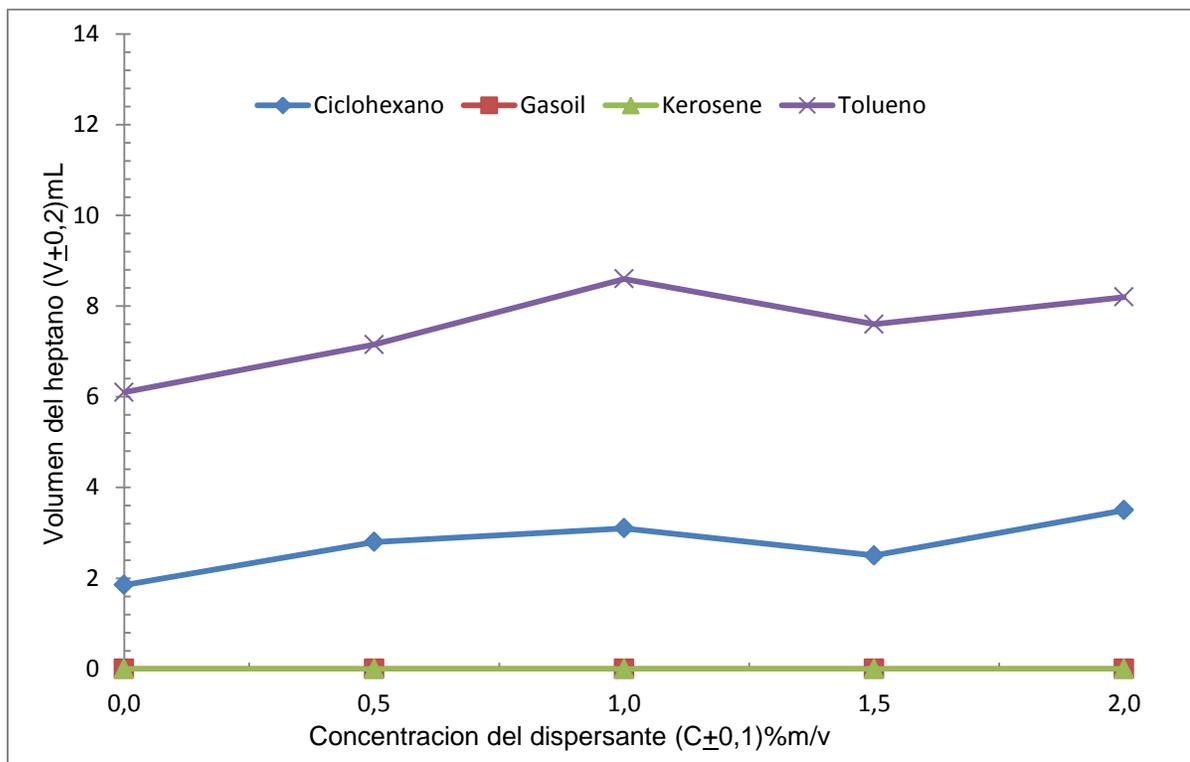


Figura 4.5. Umbral de floculación de las formulaciones crudo Punta de Mata a diferentes concentraciones de dispersante.

En el crudo Punta de Mata (Figura 4.5) se observó que con la adición del dispersante, aumentó el volumen de heptano añadido solo al usar tolueno y ciclohexano. Mientras que las formulaciones con el gasoil y kerosene los asfaltenos precipitaron instantáneamente aún con la adición de dispersante, por lo que se descarta el uso para dicho crudo. También se observó un mínimo en las curvas de ciclohexano y tolueno en la concentración de 1,5%. El comportamiento desigual con el cambio de la concentración, puede ser atribuido a la desestabilización del sistema, que puede llevar a la formación de estructuras diferentes, que en algunos casos inhiba la formación de floculos, pero en otros la promueva (Nieves, 2004). Como se mencionó anteriormente, no es posible predecir hasta el momento la dosis óptima de dispersante.

En la Figura 4.6 se representan los desempeños de las formulaciones realizadas en el crudo Ayacucho, los cuales son mayores al usar como solvente el gasoil, con una tendencia lineal al variar las concentraciones y alcanzando desempeños mayores en relación a los otros solventes utilizados.

La actividad inhibidora de las formulaciones de dispersantes se mide a través de una relación de volúmenes de agente precipitantes, necesaria para la floculación de los asfaltenos con la acción del dispersante y sin ella (ver Ecuación 3.2). He ahí la razón de obtenerse desempeños mayores al 100% (Figura 4.6). Es decir, se requirió más del doble de volumen de heptano (agente precipitante) utilizado en el blanco para flocular los asfaltenos, esto es atribuido a la acción del aditivo.

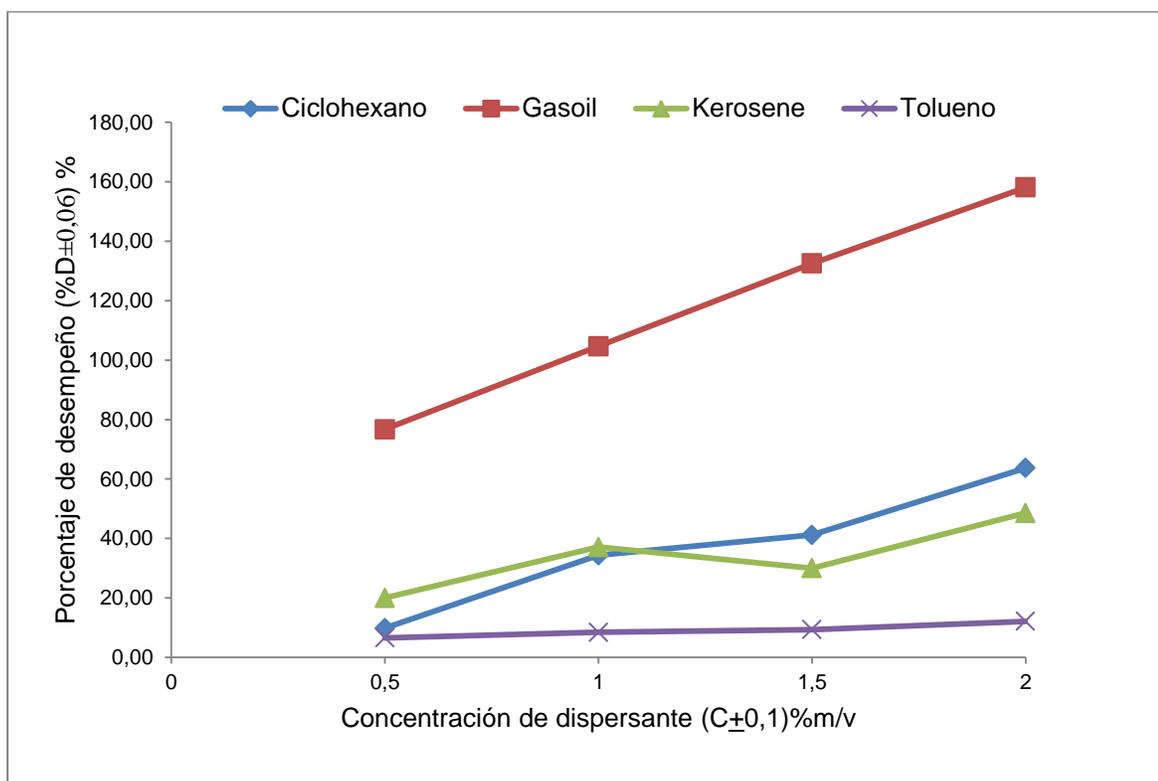


Figura 4.6. Desempeño de las formulaciones en crudo Ayacucho a diferentes concentraciones de dispersante.

Para que los dispersantes logren un buen desempeño en el crudo, deben presentar una afinidad moderada con el medio, para que éste actúe directamente en la interface. De esta manera el dispersante se adsorbe en los coloides de asfaltenos, manteniéndolos dispersos entre ellos por las fuerzas repulsivas mencionadas en el capítulo II.

En este trabajo se dice que se tiene una afinidad moderada cuando la solubilidad del dispersante en el medio no es instantánea como ocurrió con el gasoil y kerosene. Se puede decir que la interacción de la base dispersante en gasoil es menor a la lograda con el tolueno, en base a la solubilidad. Los resultados corroboran que la actividad dispersante en gasoil fue mayor a la lograda en tolueno. En la Figura 4.7 se observa la actuación de los dispersantes en un medio moderado como el gasoil (A) y en un medio bueno como el tolueno (B).

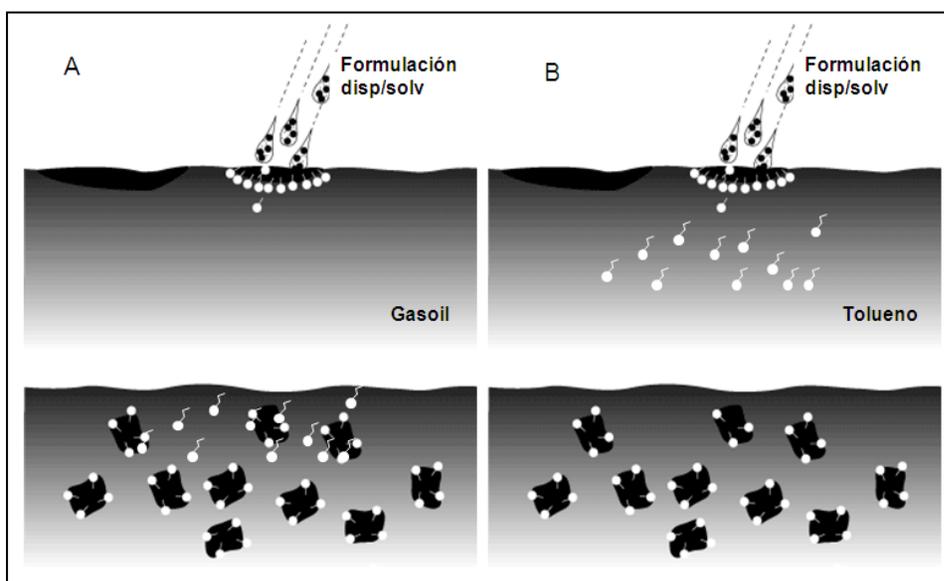


Figura 4.7 Acción de los dispersantes de acuerdo al medio solvente

Fuente: Boyes y Elliott, 2008

El kerosene y ciclohexano presentan un desempeño intermedio entre el gasoil y tolueno. El efecto de los solventes ha sido estudiado previamente por otros autores y los resultados aun no están claros (Nieves, 2004). La interacción del crudo con el medio también debe ser moderada para lograr una acción dispersante, como ocurre con el sistema crudo/gasoil.

Las discrepancias encontradas en el desempeño de las formulaciones con gasoil y kerosene pueden ser explicadas mediante las fuerzas intermoleculares. El punto de ebullición del kerosene es menor que el del gasoil por lo que se necesita menor esfuerzo para vencer las fuerzas que mantienen unidas sus moléculas. Dicho esto se presume que el kerosene es más soluble en el crudo Ayacucho. Los resultados

complementan lo anteriormente dicho que de ser mayor la solubilidad del crudo en el medio, menor será el desempeño del dispersante.

La actividad dispersante en las formulaciones del crudo Punta de Mata (Figura 4.8) fue diferente. El ciclohexano fue el mejor medio para lograr la dispersión, obteniendo mayores desempeños. Mientras que en tolueno fueron ligeramente menores. De nuevo juega un papel importante la solubilidad, de la base dispersante en el medio, donde la interacción es menor en ciclohexano por ser menos soluble, razón por la cual el dispersante actúa mejor en el crudo.

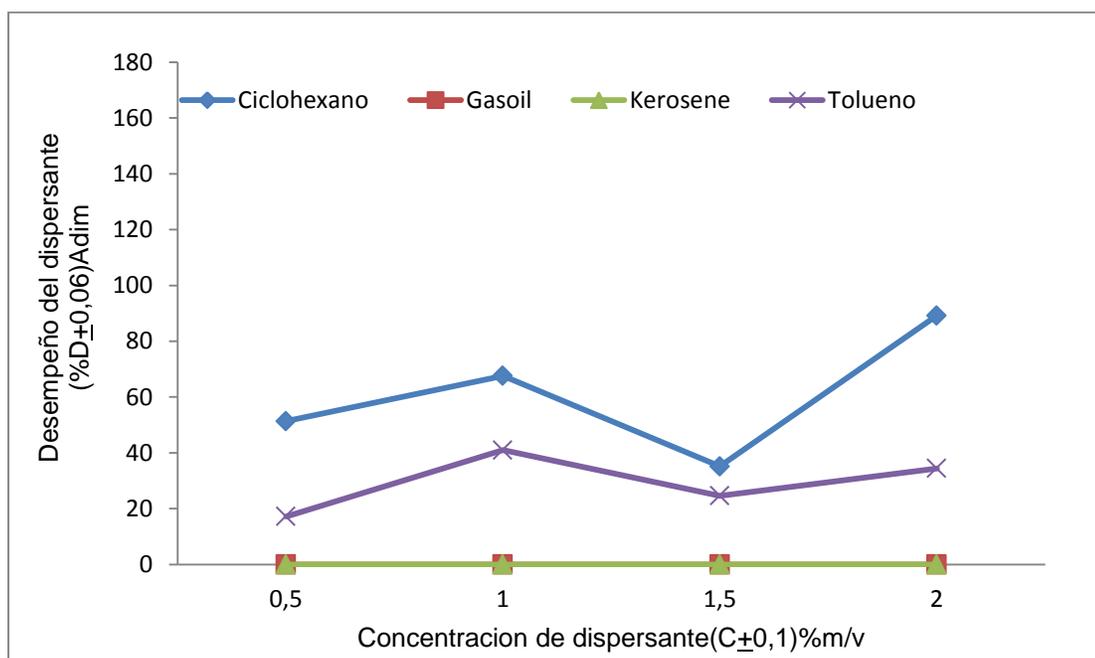


Figura 4.8 Desempeño de las formulaciones en crudo punta de mata a diferentes concentraciones de dispersante.

Se puede considerar que el gasoil y kerosene fueron solventes malos ya que se observó precipitación instantánea aun con la adición de dispersante, para todo el intervalo de concentraciones estudiadas, por lo que se puede descartar su utilización en las formulaciones para el crudo Punta de Mata.

4.3.3 Porcentaje de asfaltenos en los crudos estudiados

En la tabla 4.3 y 4.4 se muestran los porcentajes de asfaltenos precipitados en los crudos Ayacucho y Punta de Mata respectivamente.

Estos porcentajes aunque numéricamente bajos, a nivel industrial son significativos, y presentan claramente un problema de no encontrarse dispersos en el crudo. Como se había mencionado anteriormente, no se puede tener un resultado claro en cuanto a la cantidad de asfaltenos que se mantendría disperso con cada una de las formulaciones realizadas. El método de la mancha es un método cualitativo que no permite determinar la eficiencia de dichas formulaciones en función de la cantidad de asfaltenos que inhiba, ya que solo se puede realizar una comparación relativa entre las formulaciones realizadas en relación al desplazamiento del inicio de la floculación.

TABLA 4.3

Porcentaje de asfaltenos precipitado en el crudo Ayacucho

Corrida	Masa de asfaltenos ($m \pm 0,0001$) g	Porcentaje de asfaltenos en el crudo (%Asf $\pm 0,001$) % m/v
1	2,7319	10,928
2	2,7890	11,156
3	2,7732	11,093
	Promedio	11,059

Temperatura ambiente: (28,0 \pm 0,5) °C

Presión ambiente: (715,5 \pm 0,5) mmHg

TABLA 4.4

Porcentaje de asfaltenos precipitado en el crudo Punta de Mata

Corrida	Masa de asfaltenos ($m \pm 0,0001$) g	Porcentaje de asfaltenos en el crudo (%Asf $\pm 0,001$) % ^m / _v
1	1,7850	7,140
2	1,7643	7,057
3	2,1168	8,467
	Promedio	7,555

Temperatura ambiente: (28,0 \pm 0,5) °C

Presión ambiente: (715,5 \pm 0,5) mmHg

4.4 Comparaciones entre las formulaciones desarrolladas en los crudos de estudio

La finalidad del uso de las formulaciones en los crudos de estudio es comparar el comportamiento de una formulación en ambos crudos. Los cuales presentan diferencias en la naturaleza química, bien sea en su composición, estructura, estabilidad, porcentaje de asfaltenos, etc.

Como se ha observado existen diferencias considerables en la cantidad de asfaltenos presentes (Tablas 4.3 y 4.4) en los crudos, esto no está ligado a la estabilidad (Alayón, 2004). Se puede comprobar con los resultados mostrados, ya que el crudo Ayacucho a pesar de tener mayor cantidad de asfaltenos presentó mayores inicios de floculación que el crudo Punta de Mata para todos los casos estudiados con sus respectivos solventes (Figura 4.9), descartando la idea de que existe una relación entre el porcentaje de asfaltenos y la tendencia a precipitar. Como se mencionó anteriormente, la estabilidad del petróleo, se determina principalmente por las propiedades de solubilidad del crudo.

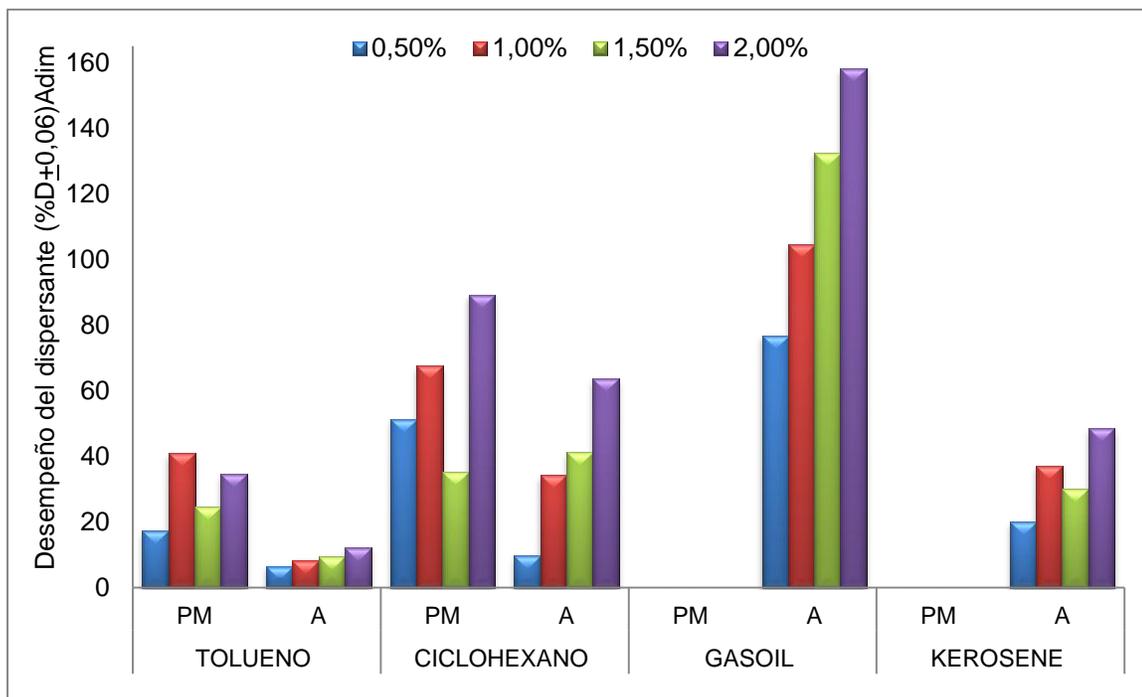


Figura 4.9 Desempeño de las formulaciones de los crudos Ayacucho (A) y Punta de Mata (PM), a diferentes concentraciones de dispersante en distintos solventes.

El método utilizado (método de la mancha) es uno de los utilizados para diferenciar la estabilidad entre los crudos. Sin embargo es una técnica muy subjetiva y puede llevar a resultados no precisos. Se puede corroborar con los resultados que el crudo más estable fue el Ayacucho. Además se conoce que dicho crudo es extrapesado y teóricamente tienen tendencia a ser más estables que los crudos livianos como el Punta de Mata.

4.5 Evaluación de costos de las formulas desarrolladas

En la Tabla 4.5 se muestran los costos de cada dispersante formulado con cada uno de los solventes: gasoil (G), kerosene (K), ciclohexano (Ch), y tolueno (T). Se hará uso de esta nomenclatura de ahora en adelante.

El costo neto de la base a una concentración de 10% se observa en la primera columna, en este costo solo están involucrados los costos de los reactivos utilizados para cada formulación (Apéndice C). A su vez se le adicionaron los costos de

producción: de operación, administrativos, de fábrica y depreciación. El costo total de cada formulación de dispersantes se ve reflejado en la última fila.

TABLA 4.5

Costos de la formulas de dispersantes

	Formulas			
	G	K	Ch	T
Costo total de la base 10% (Bs/L)	0,002	0,002	0,002	0,002
Gastos operacionales (Bs/L)	0,000	0,003	0,073	0,044
Gastos administrativos (Bs/L)	0,002	0,005	0,075	0,046
Gastos de fábrica (Bs/L)	2,217	5,354	75,153	45,810
Depreciación (Bs/L)	0,111	0,268	3,758	2,290
Costo total de la fórmula (Bs/L)	1,109	2,677	37,577	22,905

Fuente: Empresa PPS C.A, 2010

En la Figura 4.10 se observan el costo-beneficio de la utilización de dispersantes a distintas concentraciones probadas en el crudo Ayacucho. En la Figura A, B, C, D se puede señalar que la formulación G y K presentan mayores beneficios (barras fucsias) que los costos atribuidos a la utilización de la formula (barras azules). Por lo que la formula G seria un opción factible ante los inversionistas, claro está que a medida que aumenta la concentración aumenta el desempeño, y los costos se incrementan pero no considerablemente. Esto se deja a criterio del comprador.

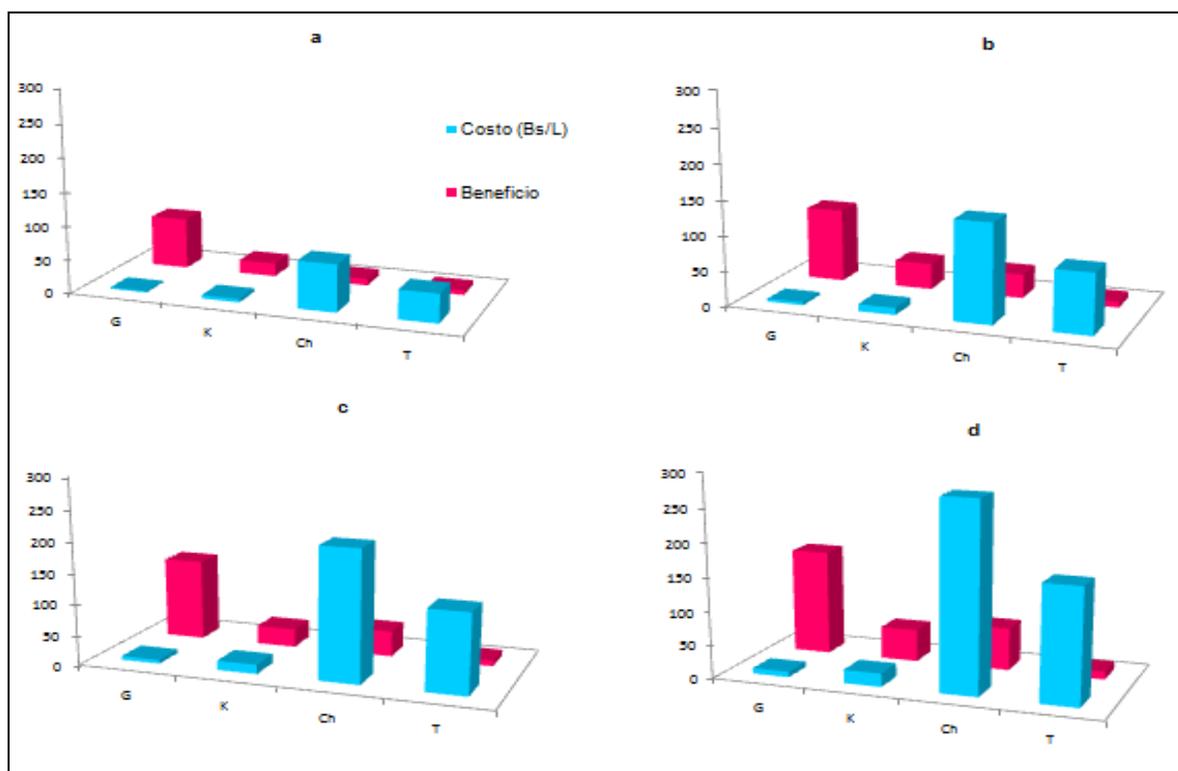


Figura 4.10 Costo-beneficio de diferentes formulaciones de dispersantes para el crudo Ayacucho a diferentes concentraciones de dispersantes a) Concentración=0,5% b) Concentración=1% c) Concentración= 1,5% d) Concentración=2%

El costo de las formulaciones G y K son bajos en relación a las otras formulaciones, debido a que son realizadas con solventes que son mezclas de compuestos y son económicos en el mercado.

Adicionalmente, ocurre lo contrario con la fórmula Ch y T, el costo de su utilización es mayor que le beneficio que proporcionara con el rango de concentración estudiado. Por lo que se recomienda el descarte de la utilización de estas formulas para el crudo Ayacucho.

De la misma manera en la figura 4.11 se muestran el costo- beneficio de las fórmulas de dispersantes probadas en el crudo Punta de Mata, se observa solo para las fórmulas Ch y T debido a que con las formulas G y C no presentan ningún beneficio, como se ha mencionado anteriormente.

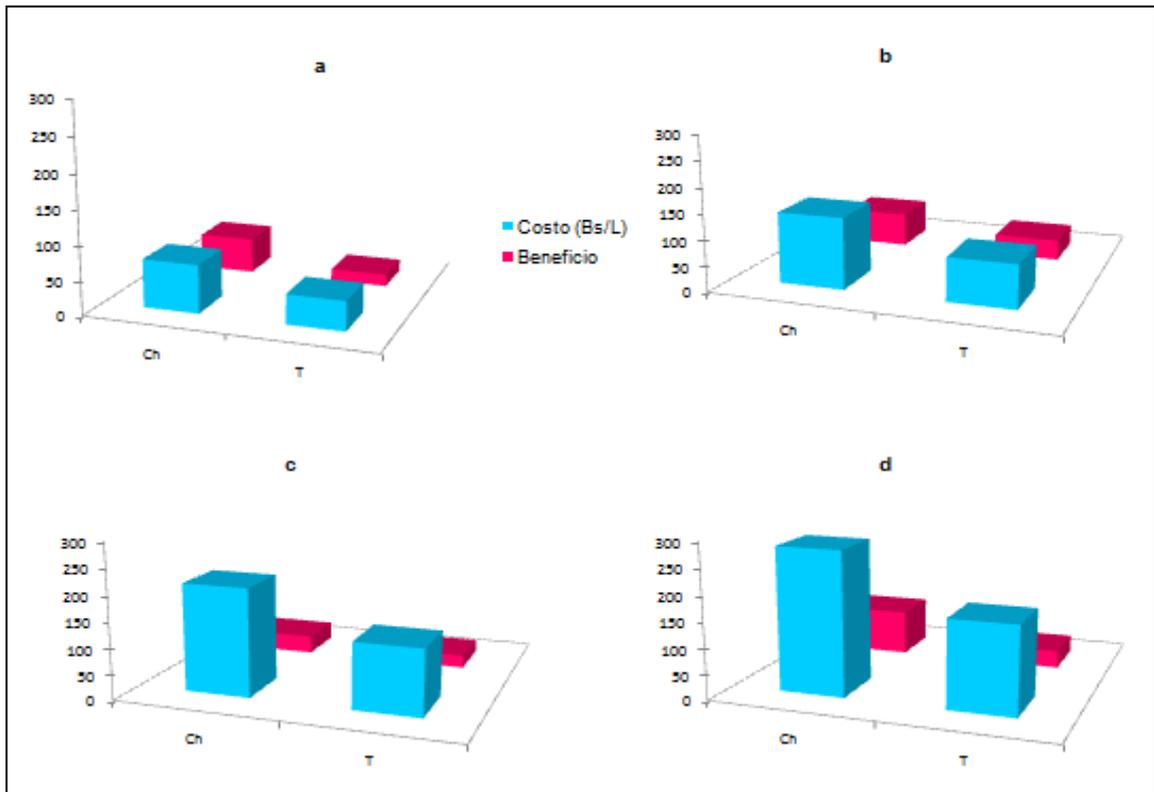


Figura 4.11 Costo-beneficio de diferentes formulaciones de dispersantes para el crudo Punta de Mata a diferentes concentraciones de dispersantes a) Concentración=0,5% b) Concentración=1% c) Concentración= 1,5% d) Concentración=2%

En las figuras se observa que en cada concentración probada en el crudo Punta de Mata el costo excede considerablemente el beneficio que proporcionara la utilización de las mismas. Esto es debido al costo elevado de los solventes utilizados para las formulaciones. Además los beneficios son bastante bajos, por lo que no es conveniente el uso de estas fórmulas en el crudo Punta de Mata.

CONCLUSIONES

1. El análisis infrarrojo indicó la posible presencia de compuestos aromáticos condensados, cadenas alifáticas largas $-(CH_2)_n-$, y sulfóxidos $R-S(=O)-R'$. Además descartó la posible existencia de grupos O-H, N-H, tensiones C-O y grupos carbonilo ($-C=O$) unidos a cadenas alifáticas y anillos aromáticos
2. Las formulaciones desarrolladas se realizaron con tolueno, ciclohexano, gasoil y kerosene como medio solvente.
3. La acción del dispersante, depende de la concentración para los casos estudiados.
4. Se obtuvieron mayores desempeños usando gasoil como medio solvente, en el crudo Ayacucho. Mientras que en el Punta de Mata, se lograron mayores desempeños en las formulaciones con ciclohexano.
5. El poder inhibitor del dispersante en la precipitación de asfaltenos presentes en dos tipos de crudos estudiados se deben a la naturaleza química de los mismos y a su afinidad con el solvente.
6. En relación al costo-beneficio para el crudo Ayacucho la formulación más adecuada es la realizada con gasoil (G).
7. Para el crudo Punta de Mata se descartan las formulaciones realizadas con kerosene (K) y gasoil (G) de acuerdo con la relación costo-beneficio.

RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio cinético de la efectividad de dispersantes sintéticos en diferentes crudos, ya que ésta es una variable significativa que influye en el efecto inhibitor de los dispersantes.
- Hacer un estudio ampliando el rango de concentración utilizado en esta investigación, ya que algunos casos no se observó un máximo en el desempeño al modificar esta variable.
- Medir experimentalmente el grado de solubilidad de crudos en diferentes solventes para próximas investigaciones, ya que aportarían gran información para el estudio de la solubilidad de los asfaltenos.
- Determinar el poder inhibitor de bases de dispersantes con mezclas de solventes.
- Realizar estudios de caracterización para crudos provenientes de la región de Punta de Mata ya que la información existente acerca de éste, es muy poca.
- Establecer otros métodos experimentales para determinar la eficiencia de los dispersantes en crudos.
- Determinar experimentalmente el parámetro de solubilidad y relacionarlo con el inicio de la precipitación.

APENDICE A

FIGURAS BIBLIOGRÁFICAS

A continuación se presentan las figuras o tablas bibliográficas que contienen información necesaria para el desarrollo de la investigación.

Tabla A.1

Principales fracciones obtenidas por destilación del petróleo

Intervalo de ebullición(°C)	Numero de Carbonos	Fracción
Inferior a 30°	2-4	Gas de petróleo
30°-180°	4-9	Gasolina
160°-230°	8-16	Kerosene
200°-320°	10-18	Gasoil
300°-450°	16-30	Aceite pesado
>300° (vacío)	>25	Fuel oil Cera de parafina
Residuo	>35	Asfalto

Fuente: Wade, 2004

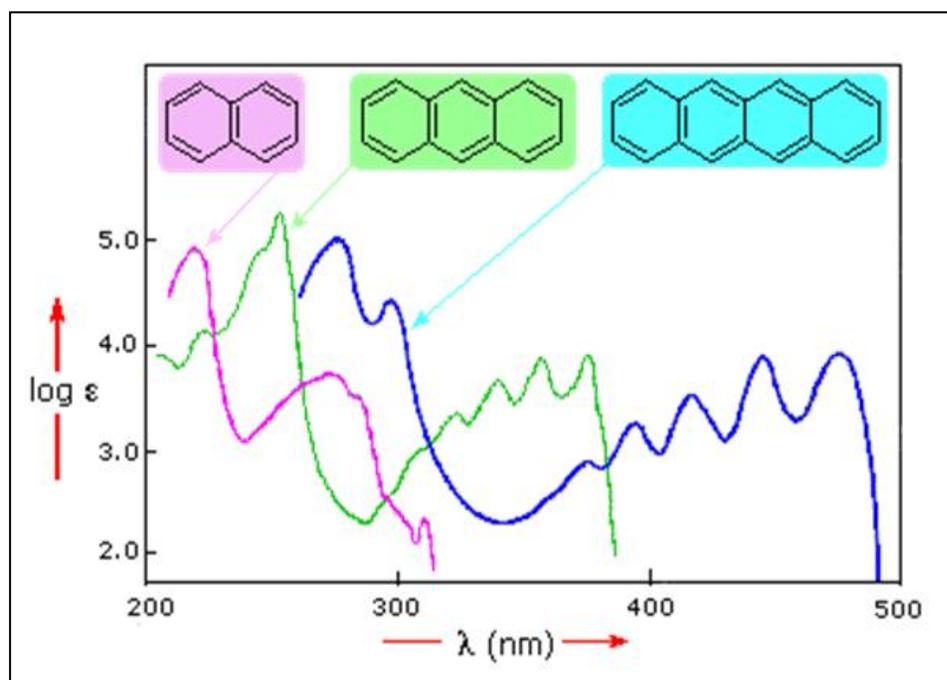


Figura A.1 Espectros UV-visible de compuestos aromáticos condensados

Fuente: Robert, 1980

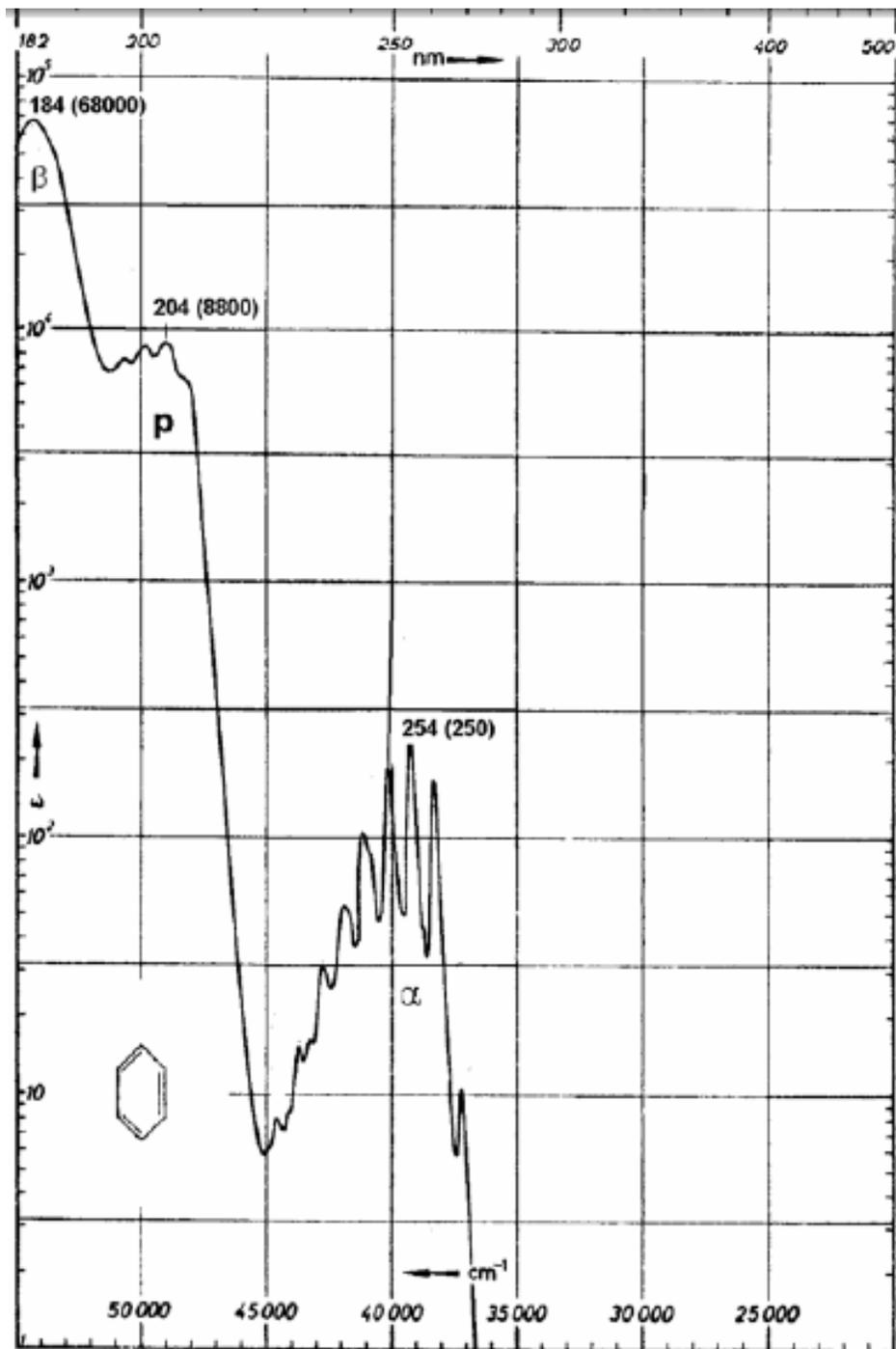


Figura A.2. Espectro UV-visible del benceno

Fuente: Pérez, 2004

Tabla A.2

Parámetros de solubilidad de diversos compuestos

Disolvente	δ	$\delta(SI)$
n-pentano	(7.0)	14.4
n-hexano	7.24	14.9
Freon ® TF	7.25	
n-heptano	(7.4)	15.3
Éter dietílico	7.62	15.4
1,1,1 Tricloroetano	8.57	15.8
n-dodecano		16.0
Blanco espíritu		16.1
Trementina		16.6
Ciclohexano	8.18	16.8
Acetato de amilo	(8.5)	17.1
Tetracloruro de carbono	8.65	18.0
Xileno	8.85	18.2
Acetato de etilo	9.10	18.2
Tolueno	8.91	18.3
Tetrahidrofurano	9.52	18.5
Benceno	9.15	18.7
Cloroformo	9.21	18.7
El tricloroetileno	9.28	18.7
Cellosolve ® acetato	9.60	19.1
Metil etil cetona	9.27	19.3
Acetona	9.77	19.7
Diacetona alcohol	10.18	20.0

Fuente: Burke, 1984

APENDICE B

TABLAS DE DATOS

A continuación se presentan una serie de tablas de datos experimentales que contienen la información que se empleó en el desarrollo de algunos objetivos de la investigación.

TABLA B.1

Valores experimentales para la preparación de las soluciones crudo/ solvente

Volumen de crudo ($V_c \pm 0,25$) mL	Volumen de solvente ($V_s \pm 0,25$) mL
25,00	25,00

Temperatura ambiente: $(28,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$

Presión ambiente: $(715,5 \pm 0,5)\text{mmHg}$

TABLA B.2

Valores experimentales para la preparación de las soluciones madres dispersante/solvente

Solvente	Peso del dispersante ($P \pm 0,0001$) g	Volumen de la solución ($V \pm 0,1$) mL	Concentración ($C \pm 0,02$) % m/v
Tolueno	4,9925	50,0	9,98
Ciclohexano	5,0252	50,0	10,05
Gasoil	5,0880	50,0	10,18
Kerosene	5,0469	50,0	10,09

Temperatura ambiente: $(28,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$

Presión ambiente: $(715,5 \pm 0,5)\text{mmHg}$

TABLA B.3

**Valores experimentales para la preparación de las soluciones
crudo /solvente/ dispersante**

Concentración ($C \pm 0,1$)%	Volumen de Crudo/Solvente ($V_{cs} \pm 0,01$)mL	Volumen Dispersante/Solvente ($V_{ds} \pm 0,01$)mL	Volumen de solvente ($V_s \pm 0,01$)mL	Volumen total ($V_t \pm 0,01$)mL
0,0	3,00	0,00	2,00	5,00
0,5	3,00	0,25	1,75	5,00
1,0	3,00	0,50	1,50	5,00
1,5	3,00	0,75	1,25	5,00
2,0	3,00	1,00	1,00	5,00

Temperatura ambiente: ($28,0 \pm 0,5$) °C

Presión ambiente: ($715,5 \pm 0,5$) mmHg

APENDICE C

CÁLCULOS TÍPICOS

En esta sección se presenta de forma ejemplificada los cálculos realizados para la realización de los objetivos de la investigación

- **Calculo de la concentración de la solución madre dispersante/solvente**

$$C = \frac{m}{V} \quad (I)$$

Donde:

C: Concentración de la solución (%^m/_v)

m: Masa del dispersante (g)

V: Volumen de la solución preparada (mL)

Sustituyendo los valores de la Tabla C.1 (apéndice C)

$$C = \frac{4,9925\text{g}}{50,0\text{mL}} \times 100 = 9,985 \text{ g/mL}$$

El error de la concentración viene dado como una función de las derivadas parciales de la ecuación I, resultando:

$$\Delta C = \left| \frac{\partial C}{\partial m} \right| \times \Delta m + \left| \frac{\partial C}{\partial V} \right| \times \Delta V$$

$$\Delta C = \left| \frac{1}{V} \right| \times \Delta m + \left| \frac{m}{V^2} \right| \times \Delta V$$

$$\Delta C = \left| \frac{100}{50\text{mL}} \right| \times 0,0001\text{g} + \left| \frac{4,9925\text{g} \times 100}{50\text{mL}^2} \right| \times 0,1\text{mL} = 0,02 \text{ g/mL}$$

La concentración de las soluciones es de:

$$C = (9,98 \pm 0,02) \% \frac{m}{v}$$

De igual manera se realizan para cada uno de los solventes utilizados. Ver Tabla C.2 (apéndices C)

- **Volumen de la solución concentrada de dispersante/solvente necesarias**

$$V_c = \frac{C_d \times V_d}{C_c} \quad (II)$$

Donde:

V_c : Volumen de la solución concentrada (mL)

C_c : Concentración de la solución concentrada (% m/v)

V_d : Volumen de la solución diluida (mL)

C_d : Concentración de la solución diluida (% m/v)

Sustituyendo los datos:

$$V_c = \frac{0,5\% \frac{m}{v} \times 5mL}{10\% \frac{m}{v}} = 0,25mL$$

El error de la concentración viene dado como una función de las derivadas parciales de la ecuación II, resultando:

$$\Delta V_c = \left| \frac{\partial V_c}{\partial C_d} \right| \times \Delta C_d + \left| \frac{\partial V_c}{\partial V_d} \right| \times \Delta V_d + \left| \frac{\partial V_c}{\partial C_c} \right| \times \Delta C_c$$

$$\Delta V_c = \left| \frac{V_d}{C_c} \right| \times \Delta C_d + \left| \frac{C_d}{C_c} \right| \times \Delta V_d + \left| \frac{C_d \times V_d}{C_c^2} \right| \times \Delta C_c$$

$$\Delta V_c = \left| \frac{5mL}{10\% \frac{m}{v}} \right| \times 0,1\% \frac{m}{v} + \left| \frac{0,50,1\% \frac{m}{v}}{100,1\% \frac{m}{v}} \right| \times 0,01mL + \left| \frac{0,50,1\% \frac{m}{v} \times 5mL}{10,\% \frac{m}{v}^2} \right| \times 0,020,1\% \frac{m}{v}$$

$$\Delta V_c = 0,0555mL$$

El volumen de la solución concentrada necesaria es de:

$$V_c = (0,25 \pm 0,06) \text{ mL}$$

- **Desempeño de las formulaciones en los crudos de estudio.**

$$\%D = \frac{V_d - V_b}{V_b} \quad (\text{III})$$

Donde:

%D: Porcentaje de desempeño de la formulación (Adim)

Vb: Volumen de heptano gastado en el blanco (mL)

Vd: Volumen de heptano gastado con dispersante (mL)

Sustituyendo los valores, resulta:

$$\%D = \frac{5,6 \text{ mL} - 5,1 \text{ mL}}{5,1 \text{ mL}} = 9,8 \text{ Adim}$$

El error de la concentración viene dado como una función de las derivadas parciales de la ecuación III, resultando:

$$\%D = \left| \frac{\partial \%D}{\partial V_d} \right| \times \Delta V_d + \left| \frac{\partial \%D}{\partial V_b} \right| \times \Delta V_b$$

$$\%D = \left| \frac{1}{V_d} \right| \times \Delta V_d + \left| \frac{1 - (V_d - V_b)}{V_b^2} \right| \times \Delta V_b$$

$$\%D = \left| \frac{1}{5,1 \text{ mL}} \right| \times 0,2 \text{ mL} + \left| \frac{1 - (5,6 \text{ mL} - 5,1 \text{ mL})}{5,1 \text{ mL}^2} \right| \times 0,2 \text{ mL} = 0,06 \text{ Adim}$$

El desempeño queda expresado:

$$\%D = (9,80 \pm 0,06) \text{ Adim}$$

Se realiza el mismo procedimiento para cada uno de los solventes a cada una de las concentraciones.

- **Porcentaje de asfaltenos precipitados para los crudos en estudio.**

$$\%asf = \frac{m_{asf}}{Vc} \times 100 \quad (IV)$$

Donde:

$\%asf$: Porcentaje de asfaltenos en el crudo ($\%m/v$)

m_{asf} : Masa de asfaltenos precipitados en el crudo (g)

Vc : Volumen de crudo total (mL)

Sustituyendo los datos, se tiene:

$$\%asf = \frac{2,7319g}{25,00mL} \times 100 = 10,927\% m/v$$

El error de la concentración viene dado como una función de las derivadas parciales de la ecuación IV, resultando:

$$\%asf = \left| \frac{\partial \%asf}{\partial m_{asf}} \right| \times \Delta m_{asf} + \left| \frac{\partial \%asf}{\partial Vc} \right| \times \Delta Vc$$

$$\%asf = \left| \frac{1}{Vc} \right| \times \Delta m_{asf} + \left| \frac{m_{asf}}{Vc^2} \right| \times \Delta Vc$$

$$\%asf = \left| \frac{1}{25,00mL} \right| \times 0,0001g + \left| \frac{2,7319g}{25,00mL^2} \right| \times 0,25mL$$

$$\%asf = 0,001\% m/v$$

El porcentaje de asfaltenos precipitados es:

$$\%asf = (10,928 \pm 0,001)\% \frac{m}{V}$$

- **Calculo de los costos de los reactivos de la fabricación de dispersantes**

$$Costo_{nb} = C_b \times Costo_b + \frac{C_s \times Costo_s}{\rho_s}$$

Donde:

Costo_{ti}= Costo neto de base de dispersante (BsF/mL)

C_b= Cantidad requerida de la base (g/mL)

Costo_b= Costo de la base utilizada (BsF/g)

C_s= Cantidad requerida de la solvente (g/mL)

Costo_s= Costo del solvente utilizado (BsF/g)

ρ_s = Densidad del solvente(g/mL)

Sustituyendo los datos respectivos se tiene:

$$Costo_{ti} = 0,1 \frac{g}{mL} \times 0,02021 \frac{BsF}{g} + \frac{0,9 \frac{g}{mL} \times 0,00018 \frac{BsF}{g}}{0,825 \frac{g}{mL}}$$
$$Costo_{ti} = 0,002217364 \frac{BsF}{mL} = 2,217 \frac{BsF}{L}$$

- **Calculo de los gastos operativos**

$$Gastos_{operativos} = 0,05\% \times Costo_{total \text{ reactivos}}$$

$$Gastos_{operativos} = 0,05\% \times 2,217 \frac{BsF}{L} = 0,111 \frac{BsF}{L}$$

- **Calculo de los gastos administrativos**

$$Gastos_{administrativos} = 0,5\% \times Costo_{total\ reactivos}$$

$$Gastos_{administrativos} = 0,5\% \times 2,217 \text{ BsF/L} = 1,109 \text{ BsF/L}$$

- **Calculo de los gastos de fábrica**

$$Gastos_{fabrica} = 0,3\% \times Costo_{total\ reactivos}$$

$$Gastos_{administrativos} = 0,3\% \times 2,217 \text{ BsF/L} = 0,665 \text{ BsF/L}$$

- **Calculo de depreciación**

$$Depreciacion = 0,02\% \times Costo_{total\ reactivos}$$

$$Gastos_{administrativos} = 0,3\% \times 2,217 \text{ BsF/L} = 0,044 \text{ BsF/L}$$

- **Costo total de la formulación de concentración 10%^{m/v}**

$$Costo_{total} = Costo_{nb} + \sum Gastos_i + Depreciacion$$

Donde:

Costo_{total} = Costo total de la base dispersante (BsF/L)

Gastos_i = Gastos de producción (BsF/L)

Sustituyendo los valores de los reactivos utilizados y los gastos de producción se tiene:

$$Costo_{total} = 2,21 \text{ BsF/L} + 0,111 \text{ BsF/L} + 1,109 \text{ BsF/L} + 0,665 \text{ BsF/L} + 0,044 \text{ BsF/L}$$

$$Costo_{total} = 4,146 \text{ BsF/L}$$

