



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**MEJORAMIENTO DE LOS CRUDOS EXTRA PESADOS CARABOBO Y AYACUCHO
MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO UTILIZANDO CATALIZADORES $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
y FeNiNbS MÁSICOS EN UN REACTOR POR CARGA.**

Tutor Académico: Prof. Miguel Ángel Luis
Co-Tutor Académico: Prof. Henry Labrador

Elaborado por:
Br. GONZÁLEZ, Jorly
Br. NÚÑEZ, Claudia

Valencia, 10 de Julio de 2008.



**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**MEJORAMIENTO DE LOS CRUDOS EXTRA PESADOS CARABOBO Y AYACUCHO
MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO UTILIZANDO CATALIZADORES $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
y FeNiNbS MÁSICOS EN UN REACTOR POR CARGA.**

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD DE CARABOBO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO.

Tutor Académico: Prof. Miguel Ángel Luis
Co-Tutor Académico: Prof. Henry Labrador

Elaborado por:
Br. GONZÁLEZ, Jorly
Br. NÚÑEZ, Claudia

Valencia, 10 de Julio de 2008.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



CERTIFICADO DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del jurado asignado para evaluar el trabajo especial de grado titulado **MEJORAMIENTO DE LOS CRUDOS EXTRA PESADOS CARABOBO Y AYACUCHO MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO UTILIZANDO CATALIZADORES $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y FeNiNbS MÁSICOS EN UN REACTOR POR CARGA**, realizado por los bachilleres: **Jorly Lisett González Arreaza**, Cédula de Identidad: **16.074.581**, y **Claudia Rebeca Núñez Marquez**, Cédula de Identidad: **18.084.740**, hacemos constar que hemos revisado y aprobado dicho trabajo.

Prof. Miguel Luis
TUTOR

Prof. Olga Martínez
JURADO

Prof. Henry Labrador
JURADO

Valencia, 10 de Julio de 2008.

*... Cuando se desea algo de todo corazón,
todo el universo conspira
para que se cumpla...
Paulo Coelho*

DEDICATORIA

En principal a Dios porque nos brindo el don de la vida.

A nuestros padres que en cada momento nos apoyaron y nos ayudaron a levantar ante cada caída llenándonos con palabras de aliento, comprensión, cariño y amor.

A todas esas personas que nos ayudaron tanto con hechos como con palabras, en especial a nuestros tutores que soportaron toda esa presión impartiéndonos paciencia y sabiduría.

En general a todas esas personas que creyeron en nosotros. A nuestros compañeros y amigos...

Jorly González

Claudia Núñez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar al Rey de Reyes, Dios por brindarnos la oportunidad de vivir, cumplir nuestros sueños y metas y colocarnos a nuestros Padres, que nos han apoyado en cada momento sin importar la situación siempre han estado presentes incondicionalmente.

A todas esas personas que nos ayudaron a finalizar este gran sueño. A el Laboratorio de Investigaciones a todo su personal, compañeros que compartieron su sabiduría con nosotras. A los profesores Douglas Escalante, Ronald Blanco y principalmente a nuestros tutores Miguel Luis por brindarnos siempre una sonrisa y su amistad además de sus conocimientos y a Henry Labrador por estar siempre en los momentos de desesperación, gracias por brindar esa tranquilidad y también tu amistad y para ambos que soportaron nuestra presión.

Gracias....

ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I	5
I.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	5
I.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....	11
I.2.1 Situación actual.....	11
I.2.2 Situación deseada.....	12
I.3 OBJETIVOS.....	13
I.3.1 Objetivo general.....	13
I.3.2 Objetivos específicos.....	13
I.4 JUSTIFICACIÓN.....	14
I.5 LIMITACIONES.....	16
CAPÍTULO II	18
II.1 ANTECEDENTES.....	18
II.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	27
II.2.1 El petróleo.....	27
II.2.2 Asfaltenos.....	31
II.2.3 Problemática ocasionada por los asfaltenos en la industria del petróleo.....	33
II.2.4 Principales causas que originan la precipitación de los asfaltenos	34
II.2.5 Métodos de mejoramiento de crudos.....	45
II.2.5.1 Hidrotratamiento.....	46
II.2.5.2 Aquaconversión.....	47
II.2.5.3 Rechazo de carbono (coquificación y desasfaltación)	48
II.2.5.4 Craqueo.....	48
II.2.5.5 Isomerización.....	49
II.2.6 Catalizadores.....	49

II.2.6.1 Soportes catalíticos.....	51
II.2.6.2 Catalizadores CoMo y NiMo.....	52
II.2.7 Umbral de floculación.....	52
II.2.8 Técnicas de caracterización.....	54
II.2.8.1 Tensión interfacial.....	55
II.2.8.1.1 El método de la gota pendiente.....	56
II.2.8.2 El espectro infrarrojo.....	58
CAPÍTULO III.....	59
III.1. Gases utilizados.....	60
III.2. Disolventes.....	61
III.3. Equipos implementados.....	61
III.4. Metodología.....	66
CAPÍTULO IV.....	73
IV.1. Aplicación de condiciones de HDT a los crudos Carabobo y Ayacucho mediante el uso de diferentes catalizadores CoMoS/ γ - Al_2O_3 , FeNiNbS másico y la mezcla mecánica de NiS, NbS Y FeS....	74
IV.2. Determinación del porcentaje de hidroconversión de los crudos tratados.....	75
IV.3. Determinación del umbral de floculación (UF).....	81
IV.4. Análisis de la tensión interfacial de los asfaltenos antes y después del HDT.....	82
IV.6. Determinación de los posibles cambios en los grupos funcionales en los asfaltenos hidrotratado y no hidrotratado, mediante espectroscopia IR.....	89
IV.7. Estudio de la dispersión de los asfaltenos antes y después de ser hidrotratados.....	93
IV.8. Comparación de la efectividad y la variación que produce cada catalizador sobre los asfaltenos en el proceso de HDT.....	97
IV.9. Análisis de la rentabilidad económica de la propuesta.....	98

IV.10. Discusión General.....	104
Conclusiones.....	107
Recomendaciones.....	109
BIBLIOGRAFÍA.....	110
APÉNDICE I.....	115
APÉNDICE II.....	117
APÉNDICE III.....	119
APÉNDICE VI.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁG
1. Proceso de precipitación de asfaltenos en ductos petroleros.....	7
2. Esquema del proceso de Hidrotratamiento.....	8
3. Proceso de obtención de los asfaltenos.....	10
4. Fenómeno de agregación y precipitación de los asfaltenos.....	33
5. Ubicación de la FPO en el territorio venezolano.....	37
6. Gota colgante.....	57
7. Manómetro de alta-baja.....	60
8. Manómetro de alta-alta.....	60
9. Reactor Batch.....	61
10. Rotaevaporador.....	62
11. Sistema Soxleth.....	63
12. Sistema Schelenk.....	64
13. Equipo de infrarrojo.....	65
14. Equipo de tensiometro.....	65
15. Equipo de ultrasonido.....	66
16. Esquema de hidrotratamiento para crudos.....	67
17. Esquema del fraccionamiento para crudos.....	68
18. Tubos de centrifuga con la prueba de dispersión de asfaltenos.....	71
19. Porcentajes de hidroconversión de las muestras M2 (Crudo Ayacucho Hidrotratado), M4 (Crudo Ayacucho con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ hidrotratado), M6 (Crudo Ayacucho con FeNiNbS másico hidrotratado) y M8 (Crudo Ayacucho con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado).....	76
20. Porcentajes de hidroconversión de las muestras M2 (Crudo Carabobo hidrotratado), M4 (Crudo Carabobo con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ e Hidrotratado), M6 (Crudo Carabobo con FeNiNbS másico Hidrotratado) y M8 (Crudo Carabobo con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica Hidrotratado).....	78
21. Aproximación de las curvas obtenidas de las Figuras 19 y 20 al	

comportamiento de los catalizadores en los crudos Carabobo y Ayacucho.....	80
22. Variación de la tensión interfacial para muestra M10 (Carabobo virgen) y muestra M9 (Ayacucho virgen), en función de la concentración de la solución de asfaleno-tolueno.....	84
23. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M1 (Ayacucho hidrotratado) y M2 (Carabobo hidrotratado), de los asfalenos obtenidos de los crudos luego de ser sometidos a tratamiento térmico.....	85
24. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M4 (Carabobo con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ e hidrotratado), M6 (Carabobo con FeNiNbS másico e hidrotratado) y M8 (Carabobo con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado).....	86
25. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M3 (Ayacucho con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ e hidrotratado), M5 (Ayacucho con FeNiNbS másico e hidrotratado) y M7 (Ayacucho con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado).....	88
26. Espectros infrarrojo de: M1 (Ayacucho hidrotratado), M3 (Ayacucho con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ e hidrotratado), M5 (Ayacucho con FeNiNbS másico e hidrotratado), M7 (Ayacucho con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado) y M9 (Ayacucho virgen).....	90
27. Espectros infrarrojo de: M2 (Carabobo hidrotratado), M4 (Carabobo con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ e hidrotratado), M6 (Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado), M8 (Carabobo con mezcla (FeS, NiS, NbS) mecánica hidrotratado) y M10 (Carabobo virgen).....	91
28. Porcentaje de estabilidad obtenido en la prueba de dispersión para las siguientes muestras: M1 (Crudo Ayacucho hidrotratado), M3 (Crudo Ayacucho con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ Hidrotratado), M5 (crudo Ayacucho con FeNiNbS másico hidrotratado) y M7 (Crudo Ayacucho con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado).....	94
Figura 29. Porcentaje de estabilidad obtenido en la prueba de dispersión	

para las siguientes muestras: M2 (Crudo Carabobo hidrotratado), M4 (Crudo Carabobo con CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃ hidrotratado), M6 (Crudo Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado) y M8 (Crudo Carabobo con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado).....	96
---	----

ÍNDICE DE TABLAS	
TABLA	PÁGINA
I. Características de los yacimientos de la faja, por áreas de evaluación de petroleras de Venezuela.....	38
II. Hidrocarburos inicialmente en el sitio de la FPO por áreas principales de producción.....	39
III. Reservas y recursos de hidrocarburos en la FPO al 31-12-1999 por áreas principales de producción.....	40
IV. Características de los crudos de la FPO.....	41
V. Propiedades típicas de los crudos livianos en Venezuela.....	42
VI. Propiedades típicas de los crudos medianos en Venezuela.....	43
VII. Propiedades típicas de los crudos pesados en Venezuela.....	44
VIII. Nomenclatura implementada para la descripción de los resultados.....	73
IX. Hidroconversión de los asfaltenos luego de ser Hidrotratados.....	75
X. Valores de UF para las muestras de crudos estudiadas.....	81
XI. Frecuencia de tensionamiento de enlaces en los asfaltenos.....	92
XII. Costos de adquisición del catalizador Sulfuro de Hierro (FeS).....	100
XIII. Costos de manufactura del catalizador Sulfuro de Niobio (NbS).....	100
XIV. Costos de manufactura del catalizador Sulfuro de Níquel (NiS).....	101
XV. Costo total de manufactura del catalizador Mezcla Mecánica (FeS, NiS, NbS).....	101
XVI. Costo de adquisición del catalizador Sulfuro de Cobalto Molibdeno soportado en alúmina (CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃).....	102
XVII. Costo de manufactura del catalizador Hierro Níquel Niobio Azufre másico (FeNiNbS).....	102
XVIII. Valores de los gramos precipitados y de la conversión obtenidas para ambos crudos.....	116

Índice de Tablas

XIX. Valores de tensión interfacial para distintas corridas.....	117
XX. Cantidad de asfalto depositado durante la prueba de dispersión.....	119
XXI. Conversión obtenida de la cantidad de asfalto depositado en la prueba de dispersión para ambos crudos.....	120

RESUMEN

En el presente trabajo se lleva a cabo el estudio de los crudos extrapesados Carabobo y Ayacucho, bajo los efectos de hidrotratamiento (HDT) en presencia de un catalizador comercial ($\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y catalizadores no convencionales (FeNiNbS másico y $\text{FeS}, \text{NiS}, \text{NbS}$ mezcla mecánica), bajo condiciones de severidad (70 bar y 310°C), y de esta manera estudiar el efecto que producen sobre los asfaltenos presentes en ambos crudos. Para esto se obtuvieron un total de 6 reacciones de crudo más catalizador y dos de crudo HDT sin catalizador siendo así 8 reacciones en estudio, donde para cada una se varió el crudo y el tipo de catalizador implementado. Posteriormente para cada muestra obtenida, se precipitaron los asfaltenos presentes antes y después del mejoramiento de HDT con n-heptano, obteniendo así dos fracciones una soluble en el solvente denominada maltenos y otra insoluble denominada asfaleno, los cuales fueron lavados, secados y posteriormente almacenados, lo mismo se realizó para dos muestras de crudo virgen (sin HDT), siendo estos últimos el punto de comparación para reacciones realizadas. Para cada una de las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante pruebas, a través de las cuales se analizan las estructuras de cada uno de los asfaltenos tratados por medio de estudios espectroscópicos, como el infrarojo (FTIR), así como también el análisis de umbral de floculación (UF), tensión interfacial de cada tipo de asfaleno, y dispersión para ambos crudos. Para finalizar se analiza el efecto del HDT sobre las asfaltenos en base a los resultados obtenidos, que conllevan a concluir que los catalizadores que ocasionan mas cambios sobre las estructuras de ambos asfaltenos en este estudio son los sintetizados en el laboratorio de catálisis de la FACYT, para el caso del crudo Carabobo fue el FeNiNbS másico y para el crudo Ayacucho fue el catalizador mezcla mecánica ($\text{FeS}, \text{NiS}, \text{NbS}$), ya que para ambos se obtuvieron la menor cantidad de asfaleno pesado. Además de haber obtenido una mejor estabilidad en aquellos asfaltenos que fueron hidrotratados y en presencia de catalizador.

INTRODUCCIÓN

Los crudos pesados venezolanos, tanto los convencionales (Boscan, Bachaquero, Tia Juana, etc) como los de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), se caracterizan por su baja relación hidrógeno/carbono, alta viscosidad, alto contenido de contaminantes, fundamentalmente azufre, nitrógeno y metales, y un bajo rendimiento en los destilados.

El petróleo y su proceso de refinación se ubican como la principal fuente energética de la humanidad, más del 80% del consumo mundial de energía fósil es proveniente de los derivados del petróleo, evidenciándose la dependencia global hacia este recurso, y aunque se han estudiado otros medios de suministro de esta, los mismos no alcanzan a cumplir la demanda total energética requerida, por esta misma causa se han originado una notable disminución de las reservas de crudos livianos presentes en Venezuela y en el mundo, lo que ha ocasionado el desarrollo de innumerables estudios enfocados a crudos pesados y extrapesados. Venezuela cuenta con una gran diversidad de crudos a lo largo de su extensión, contando con una gran reserva de aproximadamente 55000 Km² denominada Faja Petrolífera de Orinoco (FPO), la cual está compuesta por crudos pesados y extrapesados, una de las principales razones por la que se han llevado a cabo exhaustivos estudios acerca del mejoramiento de los mismos a fin de dar valor comercial a este recurso tan importante y de igual manera incrementar el aumento de divisas dadas por el mismo.

Los crudos poseen un arreglo complejo de compuestos de acuerdo al tipo de yacimiento, a los °API que posea, mientras más pesado sea el crudo más compleja será su estructura, lo que nos lleva a clasificarlos en livianos, medianos, pesados y extrapesados. Uno de los principales problemas que trae como consecuencia la utilización de crudos pesados y extrapesados, es la precipitación de asfaltenos presentes en los mismos, productos de los cambios de condiciones que sufre el petróleo durante su proceso de extracción, los cuales son la parte más pesada y más

compleja del crudo. Estos compuestos durante su proceso de extracción sufren cambios en su equilibrio debido a variaciones de temperatura y presión, por lo cual tienden a buscar una nueva estabilidad, proceso durante el cual ocurre la coalescencia de los mismos originando así grandes pérdidas de dinero debido al taponamiento de equipos y más aún si son depositados en los ductos de extracción ya que además originan un gran impacto ambiental.

Los asfaltenos en general se definen como la porción de crudo soluble, compuestos aromáticos e insolubles en compuestos alifáticos.

Dentro de los procesos de refinación que se llevan a cabo para la obtención de los derivados del petróleo, se ha visto en la necesidad de someter a estos crudos pesados y extra pesados a pre-tratamientos que se encarguen de dar las condiciones necesarias para que el mismo pueda ser introducido a las plantas de destilación, entre esos podemos nombrar el craqueo catalítico, desafaltación, hidrotratamiento, entre otros. El mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados implica un su procesamiento para remover contaminantes y aumentar su relación H/C. Esto último podría lograrse mediante procesos pre-tratamiento como la adición de hidrógeno (hidrotratamiento).

Específicamente el siguiente trabajo de investigación está enfocado al estudio de hidrotratamiento de crudos provenientes de la FPO, como lo son el Carabobo y el Ayacucho, el cual posee como principal objetivo el mejoramiento de las fracciones de estos, mediante un pretratamiento con hidrógeno bajo condiciones de alta presión y temperatura, para de esta manera romper enlaces presentes en las estructuras de los asfaltenos, y del mismo modo hidrogenar insaturaciones presentes en los anillos aromáticos como los dobles enlaces, siendo ésta una muy buena alternativa, ya que además de disminuir la complejidad de estos también logra la disminución de compuestos contaminantes para el proceso de refinación como es el azufre el cual se

elimina mediante la hidrodesulfuración (HDS), nitrógeno mediante la hidrodesnitrogenación (HDN) y así sucesivamente la eliminación de metales como níquel y vanadio por la desmetanización (HDM) que son veneno para procesos agua abajo en las plantas refinadoras, disminuyendo así la eficiencia de los mismos y acortando su vida útil lo cual se traduce en un incremento de pérdidas de dinero.

Para este proceso de hidrotratamiento catalítico, se implementan catalizadores, los cuales ayudaran a llevar a cabo todas las reacciones anteriormente nombradas como lo es el $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el FeNiNbS másico y la mezcla mecánica del mismo, y así determinar el comportamiento de cada uno de estos sobre los crudos en estudio, y de esta manera contribuir con las investigaciones orientadas a esta rama de la ciencia e interpretar el comportamiento de los asfaltenos presentes en distintos crudos y como se comportan bajo el efecto de un pre-tratamiento más la implementación de catalizadores comerciales y no convencionales, y ver como varían sus estructuras a lo largo del proceso.

Finalmente, este proyecto está estructurado en cuatro capítulos. En el capítulo I se presenta el planteamiento del problema, la justificación de la investigación, los objetivos propuestos y limitación de la misma. En el capítulo II, se mostraran los soportes bibliográficos que fundamentan la investigación, basados en publicaciones y textos especializados que permiten situarse en el problema bajo estudio así como también referencias de trabajos relacionados a este que ya han sido realizados anteriormente llamados antecedentes. En el capítulo III, se presenta la metodología experimental llevada a cabo para el cumplimiento de cada uno de los objetivos propuestos y así llegar a cumplir el objetivo general de esta investigación. En el capítulo IV se presentaran los resultados de las pruebas realizadas y se justifican los resultados obtenidos y finalmente se concluyen los resultados obtenidos.

I. PLANTEAMIENTO EL PROBLEMA

En esta sección se dará a conocer la problemática que se desea solventar, mediante la realización de investigaciones, de manera clara y precisa, en donde se proporcionaran aspectos como la finalidad que este cumple, situación actual y deseada, las justificación de la importancia de llevar a cabo esta investigación así como también las limitantes que este presenta y los antecedentes.

I.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, posee una línea de investigación acerca del desarrollo de nuevas técnicas y procesamiento de crudos extra pesados que puedan sustituir las utilizadas actualmente y que a su vez traigan consigo mejores beneficios económicos y ambientales para la industria petrolera venezolana.

En la actualidad se ha venido desarrollando una técnica extraordinaria para el tratamiento de crudos extra pesados conocida como hidrotratamiento (HDT), la cual utiliza catalizadores para darle mejores características a los crudos extraídos de tierras venezolanas.

El crudo en cualquiera de sus presentaciones, liviano, mediano, pesado o extra pesado, han significado una inagotable fuente de energía y de materiales para el hombre, y por décadas se ha dedicado al estudio profundo y exhaustivo a fin de ampliar sus conocimientos a sus usos y sus beneficios.

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 desea obtener. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, este conjunto de compuestos es conocido como SARA: saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos.

Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia granular fina. Éstos se encuentran en grandes proporciones en los crudos venezolanos. Se caracterizan por tener alta viscosidad y un alto contenido de aromáticos, por lo que han sido considerados como los componentes de menor valor en los aceites presentes en los crudos. Presentan difíciles condiciones de transporte, siendo éstas las principales fuentes del taponamiento de los equipos, debido a la precipitación de los mismos a lo largo de los ductos originando cambios en el perfil de velocidad del crudo tal como se observa en la Figura 1, otra consecuencia sería la reducción de productos destilables en la refinación del aceite crudo debido a su baja volatilidad actuando como motivadores de la formación de coque en los procesos catalíticos, ocasionando una desactivación importante en los catalizadores, lo que por consiguiente origina la disminución de vida útil de los equipos que allí se emplean. Esto se traduce en una gran complicación, a que para la resolución de los mismos se requieren grandes cantidades de dinero. A tal efecto, la deposición de asfaltenos es un problema que genera incrementos en los costos de la industria petrolera.

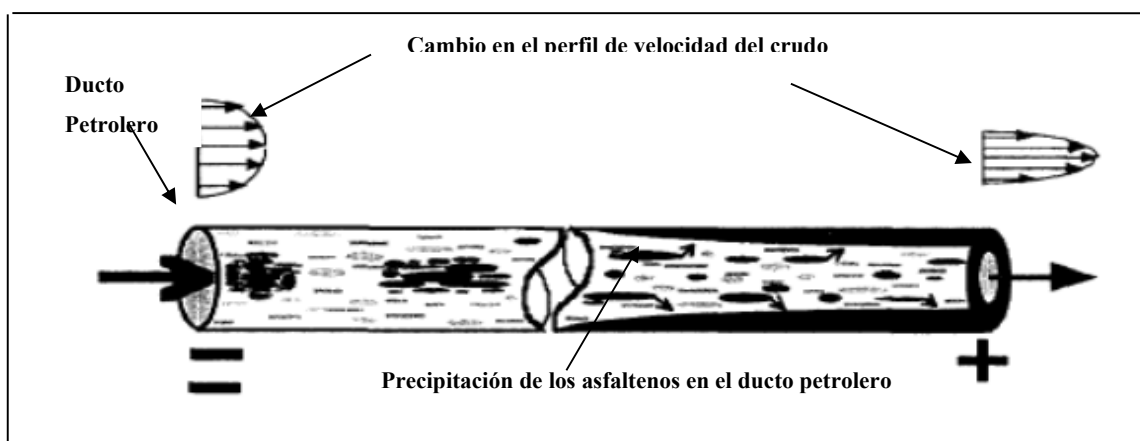


Figura 1. Proceso de precipitación de asfaltenos en ductos petroleros. (FIRP,2006)

El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que éstos representan en los procesos producción y conversión.

Los asfaltenos presentes en los crudos forman un sistema coloidal bajo la condición en que éstos se encuentran en los yacimientos, ya que las resinas presentes actúan como agentes dispersantes de los asfaltenos, y cualquier efecto que las altere propiciará la floculación de los mismos. Es por esto que durante las etapas de explotación de crudos, donde ocurren cambios en la presión, temperatura y composición, se puede ver significativamente afectada la estabilidad coloidal induciendo a la precipitación de los asfaltenos.

En Venezuela, una de las principales bases de la economía está soportada por la venta de crudo y de sus productos derivados; debido a que la gran mayoría de los pozos de explotación petrolífera ubicados en la Faja Petrolífera del Orinoco están conformados por crudos pesados y extra pesados, y ésta es una de las más grandes reservas de petróleo que posee el territorio venezolano alrededor de 55.000 Km² de extensión.

Esto ha originado la necesidad de desarrollar nuevas técnicas y procedimientos adecuados para el tratamiento de los mismos, que a su vez sean de bajo costo y más rentables. Actualmente la industria petrolera utiliza agentes dispersantes sintéticos como resinas, las cuales son inyectadas a los crudos para proporcionarles mayor estabilidad, evitando la precipitación de los asfaltenos durante el proceso de extracción y refinación, solo que éstas son de alto valor económico y de uso limitado ya que no son las mismas para todos los crudos, es decir, varían de acuerdo a las propiedades físico-químicas que presenten los crudos de los diversos yacimientos.

Para llevar a cabo el proceso de hidrotratamiento de crudos en un reactor batch, el procedimiento a realizar consiste en la inyección de hidrógeno, en presencia de un catalizador, a condiciones extremas de temperatura y presión como se muestra en la figura 2, a fin de romper estas moléculas complejas por las que están conformadas los asfaltenos y de esta manera obtener un crudo que cumpla con las condiciones necesarias para su posterior refinación.

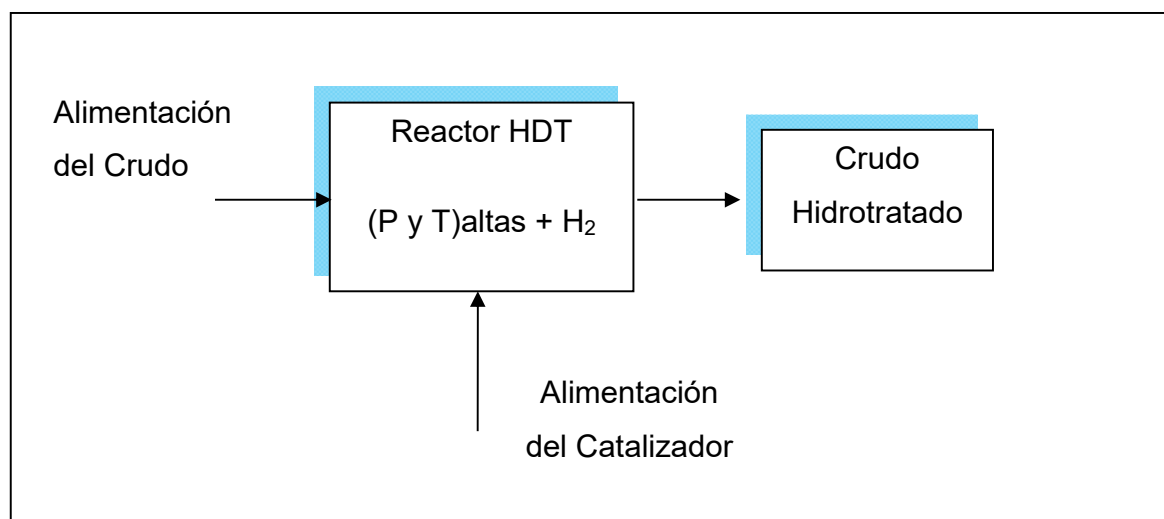


Figura 2. Esquema del proceso de hidrotratamiento

La definición más común de asfaltenos es que son la porción de petróleo crudo insoluble en n-alcanos ligeros (el n-heptano, el n-pentano) pero es soluble en solventes aromáticos (benceno o tolueno).

Partiendo de esto, el proceso de precipitación de los asfaltenos se efectúa en presencia del alcano alifático n-heptano, por medio del cual se separa la fracción insoluble en dicho compuesto, obteniendo así los asfaltenos presentes en los crudos extra pesados en estudio, este proceso de precipitación se esquematiza a continuación en la Figura 3.

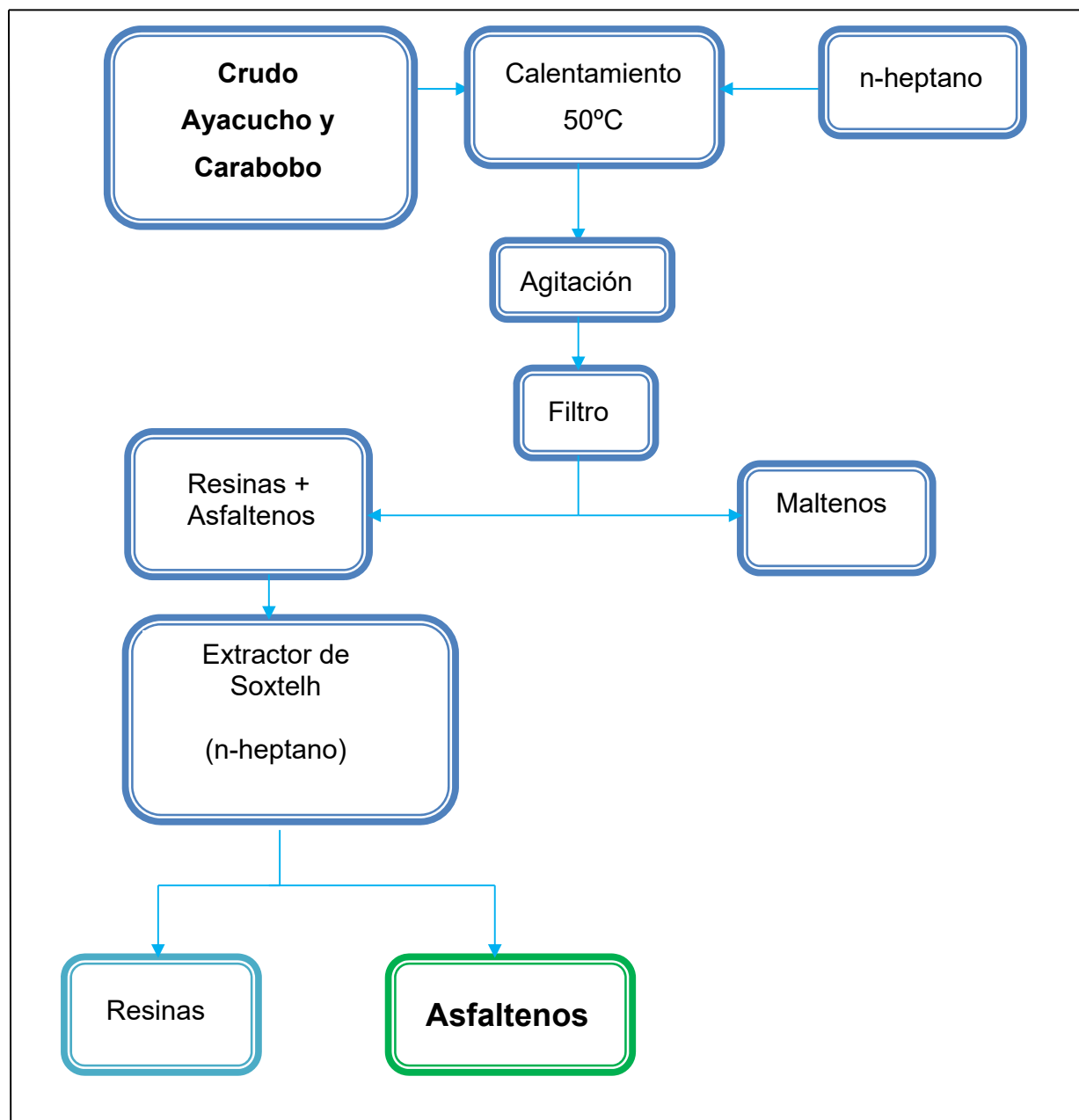


Figura 3. Proceso de obtención de los asfaltenos.

El hidrotratamiento de crudos extra pesados requiere la implementación de un catalizador que no varíe respecto a la composición de cada crudo por lo que es una de las técnicas con mayores perfiles de implementación respecto a la mejora de las características refinables de crudo, y aunque el costo de facturación del mismo no es del todo económico, tiene ventajas respecto a otros métodos que acarrear mayores costos de implementación y mayores niveles de contaminación.

I.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Debido a los problemas sociales, económicos y ambientales ocasionados por los procesos de refinación de crudos, se desea estudiar el comportamiento específicamente de crudos extra pesados en un proceso de HDT bajo la acción de catalizadores no tradicionales y convencionales.

Estos problemas antes dichos han llevado a desarrollar actualmente en el país una nueva línea de investigación, en donde se prevee determinar el efecto de la utilización de otros catalizadores que se asemejen a los usados actualmente, a fin de disminuir el costo de dicho tratamiento y a su vez generar cambios favorables en la síntesis de los crudos, y de esta manera reducir los niveles de contaminación y a su vez diversificar la gama de catalizadores empleados.

I.2.1 Situación actual

Actualmente las industrias petroleras del país llevan a cabo la utilización agentes dispersantes para evitar la precipitación de los asfaltenos sobre los ductos petroleros. Estos son resinas que se encargan de darle estabilidad a la mezcla coloidal que constituyen los crudos, las cuales varían de acuerdo al yacimiento del que se

extraen. Esto da como resultado un uso limitado de las mismas, adicionalmente estas resinas presentan un alto valor económico, lo que genera un aumento en el costo a nivel general del proceso, disminuyendo de manera directa la rentabilidad.

Además de estos agentes dispersante se ha desarrollado el Hidrotratamiento de crudos en el cual por medio de catalizadores se le proporciona al crudo mejores condiciones para la refinación; los catalizadores al igual que los agentes dispersantes son de alto valor económico y de igual manera se ve reflejado directamente en los costos finales de procesamiento y producción de los mismos, aunque los catalizadores no poseen un uso limitado en cuanto a propiedades de cada tipo de crudo.

I.2.2 Situación deseada

Se desea conocer la factibilidad económica de llevar a cabo procesos de Hidrotratamiento mediante el uso de catalizadores, que posean características similares a los utilizados actualmente y de que manera repercuten sobre los costos operacionales, así como el uso de catalizadores no tradicionales, y conocer sus costos de producción. Respecto al alcance, se determinará si a través del uso de estos catalizadores no tradicionales, se pueden mejorar las condiciones de operación para la refinación de crudos extra pesados, as como las propiedades finales del producto.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo general

Analizar el comportamiento de los asfaltenos presentes en crudos extra pesados Ayacucho y Carabobo, al ser sometidos a procesos de Hidrotratamiento (HDT) bajo la acción de un catalizador comercial y unos no tradicionales en un reactor Batch.

I.3.2 Objetivos específicos

- o Fraccionar el crudo hidrotratado y no hidrotratado para la obtención de los asfaltenos, con el fin de determinar el porcentaje en masa/volumen.
- o Someter a condiciones de HDT respectivos crudos con diferentes catalizadores CoMoS/ γ -Al₂O₃, FeNiNbS másico y la mezcla mecánica de NiS, NbS y FeS.
- o Determinar el umbral de floculación (UF), con la finalidad de conocer la estabilidad de los asfaltenos.
- o Analizar la tensión interfacial de los asfaltenos antes y después del HDT para observar los posibles cambios en la dispersión.
- o Realizar espectroscopía IR a los asfaltenos hidrotratados y no, para determinar los posibles cambios en los grupos funcionales.
- o Determinar la estabilidad de los asfaltenos antes y después del hidrotratamiento mediante el método de dispersión..
- o Comparar la efectividad y la variación que produce cada catalizador sobre los asfaltenos en el proceso de HDT.
- o Estimar y comparar los costos de manufactura relacionados con las reacciones de hidrotratamiento en ausencia y presencia del catalizador a escala de laboratorio.

I.4 JUSTIFICACIÓN

Venezuela por ser uno de los países con las mayores reservas de petróleo a nivel mundial y en Latinoamérica se encuentra por encima de México, Ecuador, Brasil y Argentina, su economía está principalmente basada en este recurso, por lo que se ha visto en la necesidad de implementar nuevas técnicas que permitan el procesamiento del mismo, debido a que una de las reservas más grandes que posee es la localizada en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) ubicada al sur del país y en la que se encuentran básicamente crudos pesados y extra pesados, que son un gran problema para el país ya que se caracterizan por ser poco refinables, debido a que estos cuentan con un contenido de metales pesados tales como lo son el vanadio (V) y el níquel (Ni), así como también la de heteroátomos, aromáticos y macromoléculas siendo los asfaltenos los más conocidos, todos ellos son los principales responsables de el envenenamiento de los catalizadores, disminución de tiempo de vida de los mismo lo cual origina un aumento en los costos de producción, lo que lleva a esta investigación a el enfoque del comportamiento de los asfaltenos en los crudos extra pesado Carabobo y Ayacucho, mediante la implementación de catalizadores tanto comerciales como el CoMoS/ γ -Al₂O₃, y catalizadores poco convencionales como FeNiNbS másico y la mezcla mecánica de NiS, NbS y FeS, a fin de verificar la eficacia de la utilización de cada uno de estos respecto a los usados tradicionalmente, y así comparar las características obtenidas de los crudos después de un proceso de HDT, todo esto con la finalidad de minimizar los efectos producidos por los asfaltenos y su aporte perjudicial a los procesos de refinación y que se refleje notoriamente en la disminución en los costos de producción. En cuanto a la producción Venezuela y México son los mayores productores en Latinoamérica desplazando a Ecuador, Brasil y Argentina.

El estudio de estas nuevas técnicas pretende realizar un gran aporte tanto a la humanidad como al país, que se pueden expresar de la siguiente manera:

- o Mediante el proceso de hidrotratamiento los niveles de contaminación aportados durante la extracción de petróleo disminuyen.
- o Aumentos de los ingresos económicos al país, debido a la nueva utilidad dada a este recurso, que antes era poco refinable.
- o Introducción en el mercado de nuevos catalizadores de fabricación nacional, que efectúen la misma tarea de los convencionalmente utilizados, y de esta manera ampliar también el mercado de exportación de estos a otros países que presenten el mismo problema.

Teniendo en cuenta uno de los puntos más importantes antes mencionados acerca de las nuevas normativas ambientales implantadas por el Estado Venezolano, de manera tal que el impacto ambiental sea reducido, como es nuestro caso donde los crudo venezolanos se caracterizan por la presencia de azufre entre otros metales como el hierro, níquel y vanadio, los cuales son altamente perjudiciales no solo para los humanos sino también para todo aquello que posea vida. Las especificaciones de contaminantes en combustibles de acuerdo al CAA (Acta del Aire Limpio aprobadas en 1990 por el Congreso Norteamericano), tal y como lo acordó la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) norteamericana resaltan que entre los principales agentes tóxicos presentes en los combustible están los aromáticos que tienen el mayor porcentaje luego el benceno le sigue el azufre y por ultimo los metales no pesados, en donde se regula el límite permisible de los mismos contenido en los combustibles, que se puede emanar al ambiente a fin de minimizar o regular los niveles de contaminación.

El petróleo y sus derivados son recursos vitales para la producción de combustibles, se pronostica que en los próximos años habrá un consumo ascendente

de petróleo y sus productos derivados lo que genera una gran evolución a nivel mundial. Es por esto que el desarrollo de estas nuevas técnicas aseguran que Venezuela seguirá siendo una gran productora de derivados de petróleo que no solamente se consumen a nivel nacional si no a nivel mundial, tomando como referencia diversos pronósticos disponibles, y aunque las fuentes alternas de energía serán cada vez más importantes y su búsqueda está en marcha desde algún tiempo, se prevee que apenas cubrirán una pequeña fracción de la demanda, pues los combustibles fósiles representarán casi el 90% del total del requerimiento de energía en las próximas décadas. La demanda mundial de combustible viene creciendo a un mayor ritmo en los últimos años. En el 2003 la demanda de combustibles creció en 2,2% (1,7 mbpd) hasta 78,9 mbpd; en el 2004 se dio un crecimiento de 3,2% (2,5 mbpd) y para el 2005 se posicionó igual que en el 2003. Los principales factores que influyeron en este comportamiento se pueden resumir en un mayor crecimiento económico mundial y el cambio en la estructura de consumo de combustible de los principales consumidores de los mismos en el mundo.

I.5 LIMITACIONES

Para la realización de esta investigación hasta los momentos no se han encontrado ningún tipo de limitantes para el desarrollo del mismo, ya que la línea de Desarrollo de Investigaciones de la Facultad de Ciencias y Tecnologías de la Universidad de Carabobo, cuenta con todos los equipos, implementos y reactivos que se necesiten para efectos de la misma. Por otra parte alguna de las limitantes que podrían surgir es el agotamiento de productos y reactivos durante la realización de esta investigación que podría detener el desarrollo experimental del trabajo a desarrollar, o que los equipos a utilizar en nuestro caso un reactor batch no opere de manera adecuada debido al tiempo de uso que éste ha tenido. Otra limitación sería el hecho de que algunas pruebas se tengan que realizar en un centro de investigación fuera de la

ciudad ya que se debe añadir el tiempo de traslado y el costo para realizarlo, al igual que si por algunas circunstancias los análisis a realizar deban ser costeadas entonces sería otra limitante.

II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describe de forma muy concreta las definiciones de cada uno de los términos implementados a lo largo de este trabajo para un mayor entendimiento del mismo a través de referencias bibliográficas y de algunos trabajos realizados anteriormente.

II.1. ANTECEDENTES

Las siguientes investigaciones ofrecen información relacionadas con el desarrollo de esta investigación:

1. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F. y Speight J.G. **“Caracterización de Asfaltenos en función del tiempo on-stream (en CORRIENTE) durante el hidroproceso del petróleo bruto del maya”**. Instituto Tecnológico Ciudad Madero. México, 2005. Trabajo de Investigación (publicación).

La finalidad de esta investigación fue determinar la composición de los asfaltenos empleando métodos de análisis elemental por la combustión en 950°C.

Se llegó a la conclusión que durante el hidrotratamiento, la producción de asfaltenos se aumenta a menudo pero el coque se deposita en el catalizador de tal modo que acorta actividad y vida del catalizador. Durante las etapas iniciales del proceso del hidrotratamiento (hasta 300 h on-stream), hay un aumento en la cantidad de asfaltenos precipitados, esto es acompañada por un aumento general en el peso molecular del material precipitado. Inicialmente, el sulfuro se reduce con el tiempo en corriente concerniente a los componentes originales del asfaleno pero a medida que aumenta el tiempo on-stream el contenido de sulfuro es constante. Hay un efecto similar con la concentración del nitrógeno, también un aumento constante en los aromáticos. Mientras que progresa la reacción los átomos de carbón aromáticos en los componentes del asfaleno demuestran un general aumento y el grado de sustitución de

los anillos aromáticos disminuye. Cuando el tiempo on-stream, hay disminución de la longitud de las cadenas alquiladas dentro de los componentes del asfaleno. Durante la reacción, el níquel y el vanadio que se encuentra en la fracción del asfaleno, pero solamente hasta 700 h on-stream, después el contenido del níquel y del vanadio está reducido probablemente porque el níquel y el vanadio se depositan en el coque (que a su vez se sitúa en el catalizador).

Este trabajo tiene similitud con el presente porque en ambos se estudia la composición y parámetros del asfaleno empleando métodos espectroscópicos y de igual manera durante el HDT se utiliza un catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un reactor experimental que funciona en modo isotérmico.

2. Ancheyta J., Maity L., Soberanis F., Alonso.”**Mezcla binaria de Óxido de Alúmina-titania como catalizador para el hidrotratamiento del petróleo bruto pesado del maya**”. Instituto Mexicano del Petróleo. México, 2002. Trabajo de Investigación (publicación).

En esta investigación se especifica el comportamiento de procesos de hidrotratamiento de asfaltenos mediante la implementación de catalizadores a base de la mezcla binaria de óxido de alumina- titanio. En esta investigación también se analiza el comportamiento de los catalizadores ante la deposición del coque y de metales, dependiendo del tamaño del poro del catalizador, y como afectan estos en la desactivación del mismo. Una de las conclusiones más importantes fue que se demostró que aquellos catalizadores que poseen un tamaño más grande del poro originan una mayor deposición de coque y de metales como vanadio y níquel.

Esta investigación se asemeja a la realizada en que ambas se encargan de hidrotratar crudos pesados con el fin de mejorar sus condiciones refinables a diferencia que el catalizador implementado es diferente, además que en esta investigación

también hacen un estudio del catalizador y su envenenamiento y como se comporta el tamaño del poro ante la presencia de metales, coque y otros compuestos presentes en los crudos antes de someter a hidrotratamiento.

3. Ancheyta, Jorge y Trejo, Fernando. **“Caracterización de las fracciones de Asfaltenos hidrotratados del petróleo crudo del maya”**. Instituto Mexicano de Petróleo. México, 2005. Trabajo de Investigación (publicación).

Esta investigación está basada principalmente en el fraccionamiento de los asfaltenos mediante la variación de condiciones de operación durante el proceso de hidrotratamiento, para luego estudiar las distintas porciones obtenidas según las características de solubilidad que estas presentaban. Las conclusiones más importantes a las que se llegó en esta investigación fue que el fraccionamiento favorece la separación de las moléculas que poseen características similares de la solubilidad, cuando una mezcla de solventes se agrega a los asfaltenos bajo condiciones del reflujo de hidrotratamiento el petróleo bruto del maya.

La similitud de esta investigación con la de interés es que en ambas se realiza fraccionamiento de los crudos extra pesados a fin de obtener los compuestos asfálticos solo que en esta investigación este fraccionamiento se realiza a diferentes condiciones de operación del sistema mientras que en nuestra investigación el fraccionamiento de los crudos se realizará a una sola condición de operación.

4. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquín G.”**Cambios en las características de Asfaltenos durante el hidrotratamiento de petróleos brutos pesados**”. Instituto Mexicano de Petróleo. México, 2003. Trabajo de Investigación (publicación).

En esta investigación se realizó la precipitación de los asfaltenos presentes en los crudos pesados del maya mediante la utilización de n-heptano, La temperatura de la

reacción fue variada en un rango de 380-440 °C. Las fracciones de los asfaltenos son separadas de acuerdo a sus condiciones de solubilidad. El proceso de hidrotratamiento de este crudo se realizó mediante la implementación del catalizador comercial NiMo/Al₂O₃, durante los cuales se estudiaron los cambios en las estructuras asfálticas bajo diferentes tomas de temperaturas, para el estudio de la conversión de los mismos. Podemos concluir que los asfaltenos precipitados del petróleo crudo del maya exhiben diversos cambios en la composición durante hidrotratamiento catalítico, dependiendo de la severidad de la reacción, es decir se obtuvieron mayores porcentajes de conversión de los asfaltenos a temperaturas más elevadas.

La similitud más importante es que ambas investigaciones se encargan del estudio de procesos de hidrotratamiento de crudos extra-pesados lo que los diferencia el tipo de catalizador empleado y que en esta investigación las condiciones de operación fueron variadas para determinar la variación de los mismos en función de las condiciones de operación.

5. Betancourt G., Sánchez M., Pérez A., Cortez M. y Soto R. **“Un estudio exploratorio para obtener los petróleos brutos sintéticos de los petróleos crudos pesados vía hidrotratamiento”**. Instituto Mexicano de Petróleo, México, 2000. Trabajo de Investigación (publicación).

En este trabajo se presentó una evaluación experimental sobre el hidrotratamiento catalítico (HDT) del petróleo crudo pesado del maya. El estudio fue realizado en una planta experimental de alta presión. Las reacciones del HDT fueron conducidas en la presión 54-100 kg/cm², 0.5-1.5 h⁻¹ LHSV, (380-420)°C y 5000-10000 de pie³/bbl H₂/oil usando un catalizador experimental NiMo/Al₂O₃-TiO₂.

Generalmente se demostró que la calidad del petróleo crudo sintetizado es mejorada con la temperatura, la presión aunque estos resultados se encuentran

restringidos principalmente por la presencia de metales y de coque. Sin embargo, el estudio demuestra claramente un contenido muy bajo de los contaminantes y se pueden alcanzar altas producciones con gran calidad de destilados de petróleos brutos sintéticos a través de HDT directo. Estos resultados indican que el catalizador experimental se orienta más a hidro craqueo moderado, los resultados revelan que el área superficial del catalizador gastado disminuye lo cual se espera debido a la depositación del coque en un poro más pequeño articular y por lo tanto una disminución del área superficial se observa. También se notó que un considerable cantidad del coque (14 % peso) se deposita en el catalizador, mientras que la de los metales no es muy alta. Está bien sabe de la literatura los catalizadores de ese HDT se desactivan rápidamente durante el funcionamiento de la inicial de reacciones. Los asfaltenos contenido en los petróleos pesados son la fuente principal del coque. Generalmente éstos se fijan por adsorción en los sitios más ácidos del catalizador durante el período inicial de hidropceso. El tamaño óptimo del poro del catalizador depende de la cantidad de asfaltenos contenido en la alimentación. La eficacia de los poros del catalizador usado es muy pequeña para retirar los asfaltenos contenido en el petróleo bruto maya.

La similitud de éste trabajo es que en ambos se estudian la mejora del un crudo y se utiliza un catalizador, la diferencia seria que son crudos pesados mientras que en el presente se va a trabajar con crudos extra pesados y con catalizadores distintos.

6. Contreras Erika. **“Construcción de una planta de hidrotratamiento en la refinería de Barrancabermeja para reducir la presencia de azufre en gasolinas y diesel”**. ECOPETROL. Colombia, 2006. Carta petrolera.

El azufre en un agente muy contaminante, para cumplir con las disposiciones ambientales se hace necesario construir la unidad de hidrotratamiento, en donde es posible reducir la cantidad de azufre de los combustibles en el cual el hidrogeno juega

un papel muy importante. Para poner en funcionamiento las unidades de hidrotratamiento será necesario construir siete plantas, tanques de almacenamiento, una subestación eléctrica, además de todas las interconexiones con otras plantas de la refinería, lo que representará el montaje de aproximadamente 4.200 toneladas de tubería, más de 300 equipos y su instrumentación asociada. Una vez construidas las unidades, el combustible actual refinado llegará a las nuevas plantas donde se le inyectará hidrógeno. Posteriormente, la gasolina hidrotratada se mezclará con las naftas vírgenes y livianas y otras corrientes menores que poseen bajo contenido de azufre, para así conformar lo que se denomina “pool” de gasolina para ventas.

En este proyecto se tiene previsto que 19.000 barriles de gasolina sean hidrotratados diariamente. Los restantes 48.000 barriles que produce la refinería y que corresponden a las naftas vírgenes y livianas, no necesitarán ser tratados porque contienen bajos niveles de azufre. Con esta mezcla se cumpliría la norma de mantener 300 ppm de azufre en la gasolina motor. El procedimiento con el diesel es similar. El combustible ingresará a la planta para ser tratado con el hidrógeno.

La puesta en marcha de las unidades de hidrotratamiento asegurará que los refinados cumplan con las normas ambientales para abastecer el mercado nacional y, de esta manera, evitar la importación de gasolinas de bajo azufre en el mediano plazo.

Este trabajo a pesar de que es algo muy complejo porque recalca la construcción de una planta en una refinería busca como fin el mismo que el presente que sería la mejora del crudo a nivel de su estructura y de esta manera beneficiar al ambiente, a la economía y a la sociedad.

7. Cubillos S. **“Modificación de las propiedades de los asfaltenos del crudo extra pesado Hamaca de la faja petrolífera del Orinoco para su evaluación en**

reacciones de Hidrotratamiento". Universidad de Carabobo. Facultad de Ingeniería. Venezuela, 2004. Trabajo Especial de Grado.

El propósito de éste trabajo es el mejoramiento del crudo extra pesado Hamaca a través de la inserción de hierro en los asfaltenos luego se realizaron estudios espectroscópicos (U-V visible, resonancia magnética nuclear en H^1) para asegurar la fijación del hierro en el asfaltenos también se realizó una comparación con los crudos Furrial utilizando de igual manera la inserción de hierro en los asfaltenos.

El crudo Hamaca con hierro tiende a la hidrogenólisis al ser hidratados con sulfuro, pero el presenta hidrogenación e hidrogenólisis en sus asfaltenos, sugiriendo así la formación de una nueva fase activa (sulfuro mixto).

Éste trabajo tiene mucha similitud con el presente ya que se realiza la comparación entre dos crudos pesados modificando sus asfaltenos y de esta manera buscando un mejoramiento en presencia de algunos metales que actúan como catalizadores, también se realizarían métodos espectroscópicos para determinar la estructura modificada de los asfaltenos. La diferencia sería los crudos a utilizar ya que en el presente se manejarían dos crudo extra pesados, además de emplear otros tipos de catalizadores.

8. García Edgar. **"Estudio del efecto del hidrotratamiento sobre el asfaltenos del crudo furrial, empleando catalizadores tradicionales"**. Universidad de Carabobo. Facultad de Ciencia y Tecnología. Venezuela, 2004. Trabajo Especial de Grado.

En esta investigación se estudió el efecto del hidrotratamiento (HDT) sobre el asfaleno del crudo Furrial y sus fracciones en ciclohexano (CHX), al ser sometido este crudo a condiciones severas de presión y temperatura, empleando dos catalizadores tradicionales, CoMoS y NiMoS. El asfaleno fue precipitado del crudo Furrial, antes y después de ser sometido a hidrotratamiento (HDT), con n-heptano; fue sometido a un

proceso de fraccionamiento, obteniéndose una fracción soluble (FSC) y otra insoluble (FIC), donde se encontró que el fraccionamiento de los crudos separa el asfalteno en dos fracciones diferentes que sufren cambios producto del HDT. Una vez evaluado el efecto del HDT sobre el asfalteno del crudo Furrial, empleando catalizadores tradicionales, se concluye que el HDT llevado a cabo bajo las condiciones empleadas, genera un efecto sobre el asfalteno del crudo Furrial y sus fracciones en ciclohexano, quienes exhiben cambios apreciables, en cuanto la cantidad de asfalteno del crudo Furrial disminuye producto de este tratamiento con hidrógeno.

La similitud que presenta este trabajo con el analizado en este trabajo de investigación es que parte del desarrollo del mismo implementa uno de los catalizadores implementados en este trabajo (CoMoS), a diferencia que se implementará otro tipo de crudo más pesado Carabobo y Ayacucho y no el que se empleo en esta que es el crudo mediano Furrial.

9. Trejo Fernando, Ancheyta Jorge. **“Cinética de la conversión de los asfaltenos durante el hidrotratamiento del petróleo bruto del maya”**. Instituto Mexicano de Petróleo. México, 2005. Trabajo de Investigación (publicación).

El objetivo principal de este trabajo es presentar la información experimental sobre el hidrotratamiento del petróleo bruto del maya para determinar la cinética del asfaltenos en diversas condiciones de la reacción usando un reactor integral de la gotear-cama.

Como conclusión el hidrotratamiento catalítico de los experimentos de crudos del maya en diversas condiciones de reacción, demuestra el contenido de asfaltenos, los productos disminuían, cuando la presión y la temperatura fueron aumentadas y el líquido cada hora el espacio-velocidad fue disminuido. Los datos experimentales del asfaltenos eran descritos bien por un modelo de la energía-ley. Las órdenes de la

reacción de los asfaltenos y el hidrógeno eran 2.1 y 1.28, respectivamente. La energía de activación era 10.35 kcal/mol. El valor bajo de la energía de activación fue atribuida a la complejidad de los asfaltenos y al cambio en selectividad en las condiciones de la reacción usadas adentro este trabajo. El contenido bajo del asfaltenos en hidrotratamiento podría indicar hidrocraqueo más alto de asfaltenos, pero la caracterización es necesaria para conseguir más información sobre cómo la estructura del asfaltenos se modifica después de hidrotratamiento.

La semejanza con el presente es que en ambos se utiliza el proceso de HDT con catalizadores. Pero en este trabajo se estudia la cinética de la conversión de asfaltenos durante el hidrotratamiento del petróleo crudo pesado del maya, utilizando un catalizador comercial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

II.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.2.1 EL PETRÓLEO

El petróleo es un aceite de roca el cual posee una constitución química-orgánica, por contener el elemento carbono (C) en sus moléculas, entre los cuales posee una extensa variedad de compuestos formados con el hidrógeno (H) denominados hidrocarburos. Los hidrocarburos son gaseosos, líquidos, semisólidos, y sólidos.

Existen diversas teorías acerca del origen de la formación del petróleo en los sub-suelos, entre estas esta la teoría inorgánica la cual sostiene que la formación del petróleo es netamente por reacciones químicas, es decir sin la intervención de agentes vegetales y/o animales, la teoría orgánica la cual sostiene que la formación de este aceite es producto de la participación de residuos vegetales o de animales en el proceso químico bacteriano o de descomposición, aunque hay otros científicos que proponen que esta formación es netamente de origen animal y otros que su origen es vegetal. Sin embargo se ha concluido que puede ser producto de unas u otras teorías o de la combinación de estas. (Barberi, E.; 2001).

Todos los petróleos, livianos medianos, pesados y extrapesados, generalmente llamados crudos, tienen características y propiedades físicas y químicas que a la vista sirven para distinguir y apreciar unos de otros, por lo contrario otras características tienen que ser determinadas por análisis de laboratorio (Barberi, E.; 2001).

Entre las propiedades físicas más relevantes tenemos:

- ✓ **El color:** por lo general se piensa que todos los crudos son de color negro. Sin embargo, por transmisión de la luz, los crudos pueden tener color amarillo pálido, tonos de rojo y marrón hasta llegar a negro. Por reflexión de la luz pueden aparecer verdes, amarillos con tonos de azul,

rojo, marrón o negro. Los crudos pesados y extra pesados son negros casi en su totalidad. Los crudos con alto contenido de de cera son livianos y de color amarillo. (Barberi, E.; 2001)

- ✓ **Olor:** el olor de los crudos es aromático como el de la gasolina, del querosén u otros derivados. Si el crudo contiene azufre tiene un olor fuerte y repugnante, si contiene sulfuro de hidrógeno, los vapores son irritantes, tóxicos y hasta mortíferos. (Barberi, E.; 2001)
- ✓ **Densidad:** los crudos pueden pesar menos que el agua (livianos y medianos) o tanto o más que el agua (pesados y extrapesados). De allí que la densidad pueda tener un valor de 0,75 a 1,1. La densidad, gravedad específica o los grados API (American Petroleum Institute) denotan la relación correspondiente de peso específico y de fluidez de los crudos con respecto al agua. (Barberi, E.; 2001).
- ✓ **Sabor:** el sabor de un crudo es una propiedad que se torna importante cuando el contenido de sal es bastante alto. En este caso es necesario realizar un pretratamiento al crudo antes de ser inyectado a los equipos para la obtención de sus derivados. (Barberi, E.; 2001).
- ✓ **Índice de refracción:** medido con un refractómetro los hidrocarburos acusan valores de 1,39 a 1,49 esta propiedad es la relación de la velocidad de la luz al pasar por un cuerpo. (Barberi, E.; 2001).
- ✓ **Punto de ebullición:** no es constante y depende de la composición de cada crudo, y puede alcanzar hasta los 300°C (Barberi, E.; 2001).
- ✓ **Punto de congelación:** varía desde 15,5°C hasta a temperatura de -45 °C. Depende de las propiedades y características de cada crudo o derivado. Este factor es de importancia al considerar el transporte de los hidrocarburos y las estaciones, principalmente en el invierno y las tierras gélidas. (Barberi, E.; 2001).

- ✓ **Punto de deflagración:** varía desde -12°C hasta 110 °C. Reacción vigorosa que produce calor acompañado de de llamas y/o chispas.
- ✓ **Punto de quema:** varía desde 2°C hasta 155°C. (Barberi, E.; 2001).
- ✓ **Calor específico:** varía entre 0,40 y 0,52. El promedio de la mayoría de los crudos es de 0,45. Es la relación de la cantidad de calor requerida para elevar su temperatura un grado respecto a la requerida para elevar un grado su temperatura. (Barberi, E.; 2001).

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 desea obtener. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos (Barberi, E.; 2001); este conjunto es conocido como SARA. (Delgado, J.; 2006)

Por otra parte la composición química viene representada por:

- ✓ Fracción de asfaltenos, la cual comprende moléculas condensadas de estructuras aromáticas con pesos moleculares superiores a 1000 g/mol, formados por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre, vanadio y níquel. Esta fracción es un sólido negro no volátil y amorfo, presente como un coloide altamente disperso en el aceite.
- ✓ Fracción de maltenos, comprende moléculas solubles en n-heptano. Esta fracción puede ser dividida en parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y compuestos heteroatómicos. Durante el craqueo térmico ocurren las siguientes reacciones más importantes:

- o Parafinas, sufren reacciones de descomposición y deshidrogenación, produciendo hidrocarburos saturados e insaturados de menor peso molecular.
- o Olefinas, se descomponen en otras olefinas, parafinas y diolefinas, durante la primera etapa del proceso de craqueo, también polimerizan por la reacción de olefinas y diolefinas, produciendo compuestos aromáticos. (González, J.; 2000)
- o Naftenos y aromáticos, son compuestos cíclicos contenidos en residuos vírgenes conformados, frecuentemente, por cadenas laterales de hasta 15 átomos de carbono, las cuales son responsables de la alta viscosidad residual. Por otra parte, los naftenos sufren reacciones de desalquilación formando parafinas, naftenos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales mas cortas y de deshidrogenación para producir aromáticos. Además las moléculas poliaromáticas van a condensar para formar asfaltenos, precursores de la formación de coque. (González, J.; 2000)
- o Heteroátomos, como azufre y nitrógeno. Las cargas empleadas en los procesos de conversión térmica contienen cantidades considerables de compuestos de azufre, tales como tiofeno, mercaptanos y sulfuros de hidrógeno; en general, los productos de craqueo térmico contienen más azufre que en la fracción correspondiente obtenida de la destilación del crudo. También están presentes compuestos que contienen nitrógeno, los cuales pueden craquearse sin ruptura del anillo que contiene nitrógeno; por esta razón los destilados obtenidos del craqueo térmico contienen mucho mas nitrógeno que la fracción correspondiente obtenida de la destilación del crudo.(González, J.; 2000)

Esta investigación está enfocada en el comportamiento de los asfaltenos presentes en los crudos extra pesados contenidos en los yacimientos venezolanos,

estos han ocasionado una gran problemática en la industria petrolera por lo que los mismos han sido foco de innumerables estudios a fin de lograr un mejor comportamiento de los mismos durante el procesos de refinación y de la misma manera reducir el impacto que producen sobre los equipos y el medio ambiente.

II.2.2 ASFALTENOS

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n–alcano (pentano o heptano) (Groenzin H., Mullins O; 1997. Heinemann J.; 1994. Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R; 2000). Esta fracción del petróleo no es en realidad una especie química definida sino mas bien una familia de compuestos policíclicos heteroatómicos naturalmente suspendidos en el petróleo, cuya estructura molecular es extremadamente compleja, pues están formados por diferentes proporciones de nitrógeno, oxígeno, azufre, hidrógeno y metales dentro de los cuales se tienen al vanadio, al níquel y al hierro (Garcya, M. y Carbognani, L., 2004). Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O (Davila, A.; 1997).

La composición de los asfaltenos no es igual en todos los casos, es decir esta varía de acuerdo al yacimiento del cual provienen. Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálténicas, dispersas en una fase continua como es el aceite, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van Der Waals. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-

pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalto presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfáltico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver Figura 4). A este fenómeno se le conoce como agregación. En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan. Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica (Delgado, J.; 2006).

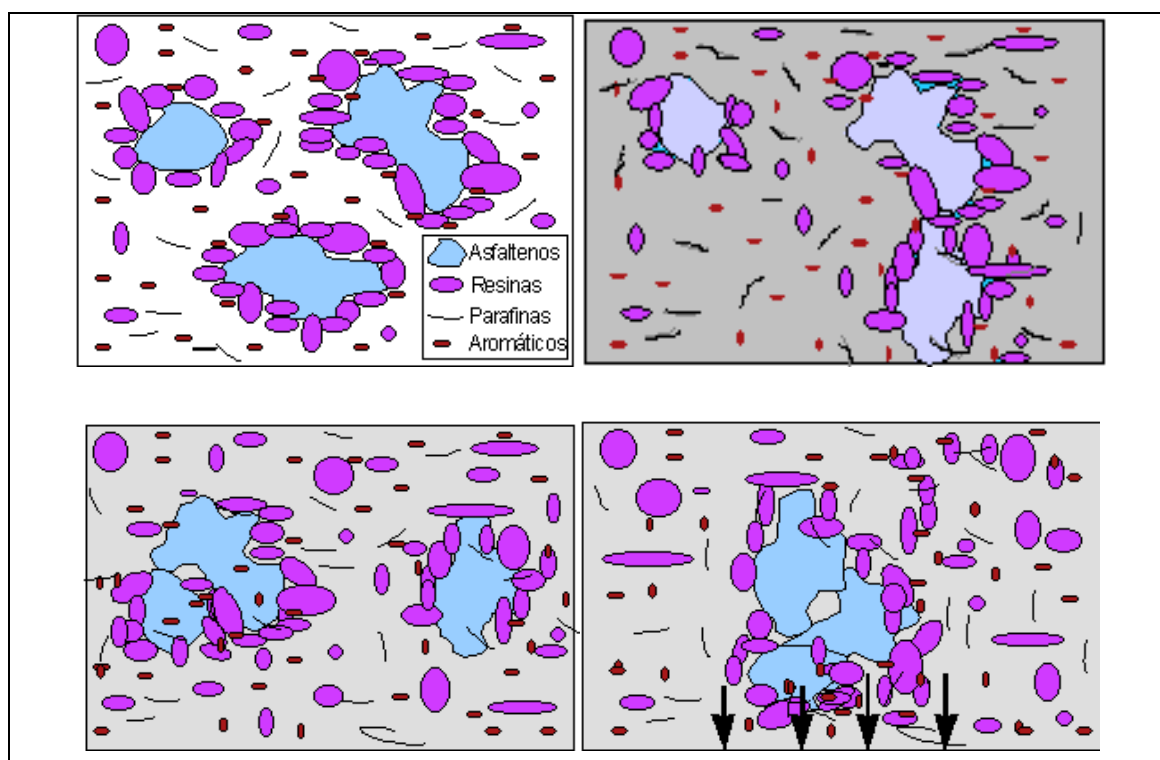


Figura 4. Fenómeno de agregación y precipitación de asfaltenos. (FIRP, 2006)

La composición del crudo se refiere a las características y concentración de asfaltenos y resinas, a la naturaleza de los componentes del petróleo excluyendo a los asfaltenos, y al tipo y proporción de solvente suministrado al crudo. La dilución del petróleo con un alcano ligero, tal como n-pentano, produce un crecimiento en la afinidad entre las resinas y los componentes del crudo sin incluir a los asfaltenos, lo que rompe el equilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas de la micela resina-asfalteno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos. (Delgado, J.; 2006)

II.2.3 PROBLEMÁTICA OCASIONADA POR LOS ASFALTENOS EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.

La composición del contenido asfalténico varía de petróleo en petróleo y la característica común, que los hace importantes en el estudio de los reservorios y en la

producción de petróleo, es que suelen originar precipitados (sólidos) que dañan el medio poroso, bloquean cañerías de extracción y transporte del crudo, obstruyen las rocas depositarias e incluso pueden llegar a tapar un pozo, lo cual trae consigo pérdidas económicas considerables y una alta contaminación ambiental ocasionada por la limpieza necesaria de todo el equipo de operación tras la deposición y adherimiento de los asfaltenos en las paredes de estos. (Hirschberg, A.; 1988).

Los asfaltenos dificultan la extracción del crudo porque tienden a migrar hacia las paredes del pozo, la roca depositaría o bien los equipos superficiales de producción. Con el paso del tiempo, se forman una especie de obturamientos (barreras de asfaltenos), que pueden afectar la rentabilidad del proceso, puesto que cuando un ducto se tapa, una compañía petrolera pierde miles de dólares al día, y millones cuando la obstrucción ocurre en un pozo, resulta claro entonces que las pérdidas económicas ya sea por reparación, mantenimiento y producción diferida de crudos con presencia de asfaltenos pueden y de hecho son de considerable valor.

La deposición y segregación de estas partículas de alto peso molecular y en especial la de los asfaltenos constituye uno de los problemas más graves que enfrenta la industria petrolera mundial, en particular aquellos países cuyas reservas de hidrocarburos son de los más pesados del mundo, debido a que mientras más pesado sea un crudo, mayor cantidad de asfaltenos presentará. (Crotti M., Labayen I., Liano S.; 2001)

II.2.4 PRINCIPALES CAUSAS QUE ORIGINAN LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS

En la actualidad las reservas de petróleos ligeros se han agotado apreciablemente por lo que existe la necesidad de explotar las reservas de crudos pesados. Estos petróleos crudos más pesados tienen un alto contenido de asfaltenos y son más propensos a los problemas de la deposición de éstos. (Rigel E., Leo'n O., Contreras, E,y otros; 2004)

Sean utilizado diversos métodos tanto físicos como mecánicos para limpiar los asfaltenos, sin embargo estos no son muy efectivos por lo que es mejor buscar una forma de reducir la precipitación de los asfaltenos. Con miras en la consecución de dicho objetivo se han efectuado innumerables estudios acerca de cuales son las causas y los factores directos que motivan la precipitación y deposición de tales sustancias.

Otro de los hallazgos a cerca de la precipitación de los asfaltenos establece, que la precipitación de estas moléculas depende de la estabilidad coloidal entre la fase dispersa (asfaltenos y resinas) y la fase continua (maltenos) que son las dos partes que se identifican en el crudo, puesto que en la actualidad se acepta el hecho de que el petróleo constituye un sistema coloidal conformado por multiplicidad de componentes. (Garcya, M. y Carbognani, L., 2004).

Sin embargo, entre las causas que originan el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos se tiene que las modificaciones en la composición son las más importantes, en particular las características de la fase dispersa (asfaltenos y resinas) y el poder de solubilidad de las resinas, pues son los factores que determinan la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. Sin embargo, entre las causas que originan el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos se tiene que las modificaciones en la composición son las más importantes, en particular las características de la fase dispersa (asfaltenos y resinas) y el poder de solubilidad de las resinas, pues son los factores que determinan la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. (Rastegari K., Svrcek W. y Yarranton H.; 2004).

Se piensa que una de las razones que ocasiona la deposición de los asfaltenos es el tamaño de sus flóculos, o sea, de sus partículas; pues se consideran demasiado grandes. El tamaño del flóculo de un asfalteno es de 4 μm al inicio de la deposición y de hasta 12 μm después de 30 horas. Sin embargo estudios recientes demuestran que el tamaño del flóculo de los asfaltenos depende de las características del medio y las

condiciones del flujo, incluyendo la temperatura, presión y tarifa del esquileo. (Rastegari K., Svrcek W. y Yarranton H.; 2004).

En Venezuela, se han encontrado problemas de precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la Cuenca Oriental. En la primera, se ha observado la precipitación de asfaltenos en yacimientos del Eoceno y del Cretáceo de los campos de a Costa Bolívar, en yacimientos de Cretáceo en el área de Urdaneta y Centro Lago, y en el área nueva de Ceuta.

En la Cuenca Oriental se han presentado problemas de este tipo en los campos de Mata y Acema, en los Nardo, Nigua, Oscurote, Yopales y Oritupano; y, mas recientemente, en los yacimientos de El Furrial, Musipán, Cerro Negro, Hamaca y el Pao. 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 asfaleno, tanto a nivel de la cara de la formación como de la tubería de producción. (Davila, A.; 1997).

La Faja Petrolífera del Orinoco es un amplio reservorio, considerando como una de las mayores acumulaciones de crudos existentes en el mundo, se extiende alrededor de 55000 Km² al norte del río Orinoco y comienza desde la ciudad de Calabozo en el estado Guárico, al oeste, hasta Tucupita en Delta Amacuro, al este. (Marrufo F.; 1980).

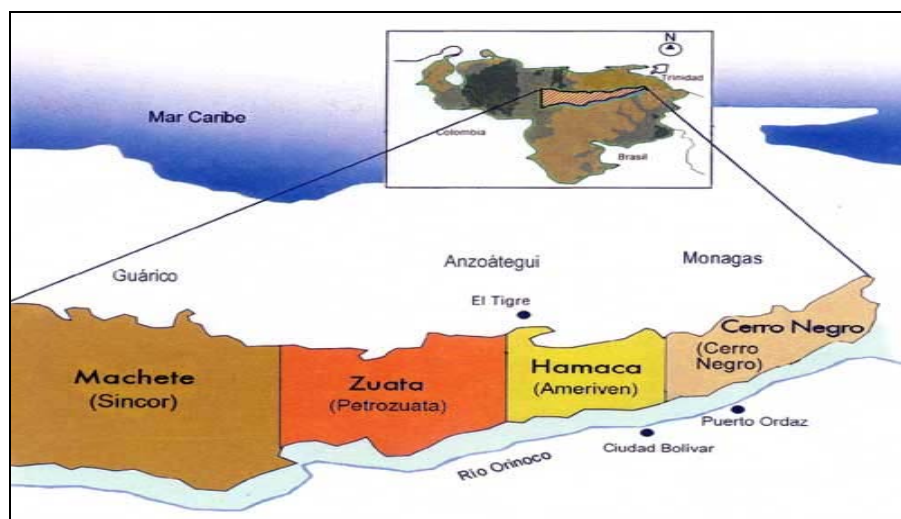


Figura 5. Ubicación de la FPO en el territorio venezolana. (Marrufo F.; 1980)

La faja contiene una gran cantidad de yacimientos con crudos que varían en cuanto a sus propiedades y características. Las arenas petrolíferas se extienden a diferentes profundidades, desde 1600 hasta 1300 m y son arenas no consolidadas del terciario, porosas y muy permeables. Estos crudos se desplazan con relativa facilidad debido a que las temperaturas en los yacimientos son relativamente altas (50 a 60 °C), a pesar de su baja gravedad API, la cual oscila entre 9 y 13 °API en Carabobo 3° en Machete. (Marrufo F.; 1980)

A continuación se presentan las principales características que poseen los crudos de la FPO, y los crudos venezolanos:

TABLA I.

**CARACTERISTICAS DE LOS YACIMIENTOS DE LA FAJA, POR ÁREAS DE
EVALUACIÓN DE PETROLERAS DE VENEZUELA.**

<i>Área de evaluación</i>	<i>Peso específico Kg/m³ (°API)</i>	<i>Arena neta petrolífera m (pies)</i>	<i>Profundidad promedio m (pies)</i>	<i>Producción en frio m³/d</i>
Cerro Negro	979/1020 (7°-13°)	70 (230)	810 (2670)	30 (180)
San Diego	985/1015 (8°-11°)	50 (150)	790 (2600)	20-110 (140-700)
Pao	993/1015 (8°-11°)	60 (200)	670 (2200)	10 (60)
Machete	986/1050 (3°-12°)	40 (150)	1110 (3630)	10 (50)

Fuente: PDVSA 1983. (Martínez R.; 2000)

TABLA II

**HIDROCARBUROS INICIALMENTE EN EL SITIO DE LA FPO POR ÁREAS
PRINCIPALES DE PRODUCCIÓN**

<i>Área</i>	<i>Petróleo Crudo</i>	<i>Bitumen Natural</i>
Cerro Negro	19.200	12.800
Pao	10.400	8.000
Hamaca (Ayacucho)	8.000	1.600
San Diego	22.400	11.200
Zuata	25.600	12.200
Machete	9.600	4.800
Total	95.200	50.400

Fuente: PDVSA. (Solo totales, estimaciones del autor) (Martínez R.; 2000).

TABLA III

RESERVAS Y RECURSOS DE HIDROCARBUROS EN LA FPO AL 31-12-1999 POR ÁREAS PRINCIPALES DE PRODUCCIÓN

Áreas	Hidrocarburos en el sitio		Reservas probadas		Reservas no probadas		Recursos contingentes		Recursos prospectivos	
	Petróleo crudo (PC)	Bitumen natural (BN)	PC	BN	PC	BN	PC	BN	PC	BN
Cerro Negro	19200	12800	1600	300	3200	600	4800	5600	---	---
Pao	10400	8000	800	---	2400	---	2400	800	---	---
Hamaca	8000	1600	800	---	2400	---	2400	800	---	---
San Diego	22400	11200	1600	---	3200	---	5600	4000	---	---
Zuata	25600	12000	800	---	3200	---	5600	3200	700	---
Machete	9600	4800	---	---	1600	---	1600		---	---
Total	95200	50400	5600	300	16000	600	22400	14400	700	---

Fuente: cifras de PDVSA (Estimaciones del autor). (Martínez R.; 2000)

TABLA IV

CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS DE LA FPO

Característica	Cerro Negro	Morichal	Bachaquero	Boscán	Tía Juana	Hamaca
°API	8,9	9,0	12,4	10,1	11,1	8,6
Gravedad específica (60/60°F)	1,0078	1,0071	0,9833	0,9993	0,9920	1,0100
Viscosidad 60°F (cp)	5039	5438	275	1830	917	2955
Carbón Conradson (%m/m)	15,2	11,8	8,8	15,0	12,3	14,2
Vanadio (ppm)	430	390	470	1220	397	450
Azufre (%m/m)	3,99	3,92	2,94	5,66	2,53	3,75
Nitrógeno (%m/m)	0,76	0,52	0,38	0,44	0,30	0,75
Asfaltenos (%m/m)	10,1	8,6	8,8	15,2	7,5	12,5

Fuente: (Kum H., García J., Morales A., Capriol P., Galiasso R., De Salazar A.; 1985)

TABLA V

PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS CRUDOS LIVIANOS EN VENEZUELA

Propiedades Típicas	Unidades	Anaco Wax	Santa Bárbara	Lagomar	Lagocinco	Tía Juana Liviano	Lagomedio	Guafita Blend	Mesa 30/ Furrial
Uso	---	PG	PG	Lubs.	Lubs.	PG	PG	PG	PG
Puerto de Cargo	---	Pto. La Cruz	Pto. La Cruz	Pto. La Cruz	Pto. AL Cruz	La Salina	BGD/PMR	El Palito	---
°API (60 °F)	°API	41.3	35.3	32.7	32.7	31.9	31.9	29.3	30
Factor K (UOP)	---	12	11.8	12	12	12	12	11.9	113.9
Tipo de Crudo	---	Parafínico	Mezclado	Parafínico	Parafínico	Parafínico	Parafínico	Mezclado	Mezclado
Azufre	%wt.	0.23	0.6	1.37	1.26	1.184	1.39	0.68	0.88
H ₂ S	ppm.	<1	< 1	< 1	< 1	0	---	< 1	< 1
Mercaptanos	ppm.	-	6	13.39	24	1	20	---	6.3
Nitrógeno	ppm.	640	984	1669	1444	2400	1545	2267	2222
Pto. Fluencia	°F	32	-20	-9	-15	-20	-15	-21	-35
Inflamabilidad	°F	< 0	16	< 0	< 0	< 80	< 0	18	-4
# Neutralización	mg KOH/ g	---	0.03	0.08	0.12	0.22	0.14	0.13	0.03
Cont. Sal	Lbs/1000Bl	3	2	2	7.5	3	3.2	4.1	7.2
Asfaltinas	%wt.	1.1	0.5	1.5	1.7	1.9	1.3	4.1	2.2
Carbón	%wt.	1.18	4.3	4.3	5.1	4.4	5.2	45	5.7
Viscosidad (100°F)	cst.	2.2	5.3	9.01	8.21	8.8	10.24	---	8.26
Viscosidad (122°F)	cst.	1.72	4.1	6.53	5.91	6.62	7.4	10.01	6.66
Aluminio	ppm.	< 5	---	< 0.5	< 8.3	---	< 8.3	---	< 8
Níquel	ppm.	< 10	1	15	11	9	14	63	9
Sodio	ppm.	13	1	2	3	1	2	---	4
Vanadio	ppm.	< 10	4	158	114	96	152	48	53

PG: Propuestas Generales

BGD: Bajo Grande

PMR: Puerto Miranda

Fuente, PDVSA, 2000.

TABLA VI

PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS CRUDOS MEDIANOS EN VENEZUELA (Fuente PDVSA, 2000)

Propiedades Típicas	Unidades	Leona 24	Caripito Liviano	Laguna Blend	BCF - 24	Lagotreco - M	Maralago 22
Uso	---	Conv/ Ast	Conversión	Conversión	Conv/ Ast	Conversión	Conv/ Ast
Puerto de Cargo	---	Pto. La Cruz	Caripito	Pto. La Cruz	Las Salinas	Las Salinas	Bajo Grande
°API (60 °F)	°API	24.1	24	23.6	23.4	23.4	22.1
Factor K (UOP)	---	---	11.7	11.8	---	11.7	11.7
Tipo de Crudo	---	Mezclado	Mezclado	Mezclado	Mezclado	Mezclado	Mezclado
Azufre	%wt.	1.71	1.64	2.07	1.89	2.27	3.12
H ₂ S	ppm.	---	0	0	---	---	0
Mercaptanos	ppm.	---	86	24.7	---	30	41.2
Nitrógeno	ppm.	3758	3600	2800	3163	3091	2900
Pto. Fluencia	°F	-30	-40	-30	-35	5	-20
Inflamabilidad	°F	48	58	88	45	56	65
# Neutralización	mg KOH/ g	0.53	0.49	1.03	1.2	0.93	0.7
Cont. Sal	Lbs/1000Bl	---	13.1	---	2	---	10
Asfaltinas	%wt.	4.6	4.6	4.1	3.9	5.3	5.8
Carbón	%wt.	---	7.4	8.5	6.9	8.4	8.8
Viscosidad (100°F)	cst.	30.5	31.4	51.46	217	---	35.88
Viscosidad (122°F)	cst.	21.5	---	30.4	---	26	49.46
Níquel	ppm.	26	30	29	31	45	34
Sodio	ppm.	6	12	3	---	58	10
Vanadio	ppm.	80	106	313	271	386	604

TABLA VII.
PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS CRUDOS PESADOS EN VENEZUELA (Fuente PDVSA, 2000)

<i>Propiedades Típicas</i>	<i>Unidades</i>	<i>Pilon 14.5</i>	<i>Pilon 13.5</i>	<i>Bachaquero</i>	<i>Tía Juana Pesado</i>	<i>Laguna</i>	<i>Boscán</i>
Uso	---	Conversión	Asf.	Asf / Lubs.	Asf / Lubs.	Asf / Lubs.	Asf
Puerto de Cargo	---	Bonaire	Donaire	Pto. Miranda	Pto. Miranda	Pto. Miranda	Pto. Miranda
°API (60 °F)	°API	14.5	13.5	12.2	11.0	10.9	10.2
Factor K (UOP)	---	10.8	11.4	11.3	11.5	11.5	11.1
Tipo de Crudo	---	Naftánicos	Naftánicos	Naftánicos	Naftánicos	Naftánicos	Naftánicos
Azufre	%wt.	1.92	2.66	2.71	2.66	2.72	4.80
H ₂ S	ppm.	0	0	1	1	1	1
Mercaptanos	ppm.	235.7	30.0	67.0	45.0	47.0	---
Nitrógeno	ppm.	3900	3000	4170	2796	2630	6121
Pto. Fluencia	°F	25	15	32	54	70	63
Inflamabilidad	°F	174	168	138	183	221	135
# Neutralización	mg KOH/ g	1.52	2.05	3.65	4.22	3.33	1.48
Cont. Sal	Lbs/1000Bls	46	31	14	---	---	15
Asfaltinas	%wt.	7.0	7.9	7.1	7.8	7.4	12.8
Carbón	%wt.	10.29	10.79	11.50	13.50	13.50	15.10
Viscosidad (100°F)	cst.	906	1660	2252	1215 (140 °F)	1425 (140 °F)	---
Viscosidad (122°F)	cst.	329.0	631.0	818.7	287.6 (130 °F)	144.0 (210 °F)	5349
Níquel	ppm.	28	43	61	52	59	106
Sodio	ppm.	53	27	13	17	10	32
Vanadio	ppm.	137	300	465	411	446	1190

II.2.5 MÉTODOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS

Implica su procesamiento para remover contaminantes (S, N, V o Ni) aumentar la relación H/C y disminuir el contenido de residuos a temperaturas mayores de 500 °C de manera de incrementar la cantidad de destilados. (Marrufo F.; 1980).

En Venezuela se ha iniciado el agotamiento progresivo de las reservas de crudos livianos y medianos, por lo que existe la necesidad de incrementar la producción de las grandes reservas de crudos pesados y extrapesados que posee el país, especialmente en la Faja Petrolífera del Orinoco, donde existen unas reservas estimadas de aproximadamente 1,2 billones de barriles.

Para lograr esto es indispensable la búsqueda de una alternativa de producción que sustituya la empleada hasta ahora, y que permita la explotación de estos crudos a un costo razonable. Por ello, sería muy deseable mejorar las propiedades de los crudos pesados y extra pesados, específicamente en lo que respecta a una reducción sustancial de su viscosidad y a un incremento en la proporción de destilados, a objeto de optimar los procesos de levantamiento, transporte y rendimiento a nivel de refinería.

Empleando una simplificación útil, puede decirse que los crudos extrapesados poseen dos características muy limitantes para su aprovechamiento comercial: la carencia de fracciones livianas o de baja gravedad específica, y valores de viscosidad elevados. La primera característica les condena a un bajo valor de mercado, la segunda dificulta y hace más costoso su transporte a los centros refinadores

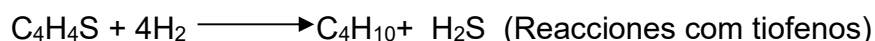
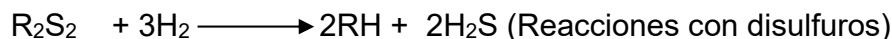
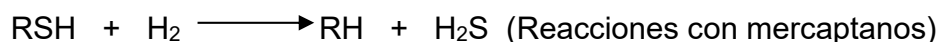
En la simplificación anterior se obvian otras características que no hacen a los crudos extrapesados más confortables para su refinación, como lo son su contenido de azufre y metales. No obstante, por ser este contaminante parte de una problemática más común a otros crudos convencionales, que han generado extensas actividades de identificación en hidrotratamiento con suficiente impacto en evolución de tecnologías, se han efectuando cambios de refinación en las tres últimas décadas a través de

significativas inversiones en los centros refinadores de Venezuela y el mundo. Debido a esos cambios se puede considerar que las tecnologías para hidrotratar las fracciones resultantes del mejoramiento de crudos extrapesados están a disposición e incluso ya disponibles en refinerías de conversión profunda.

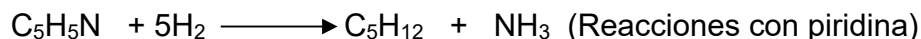
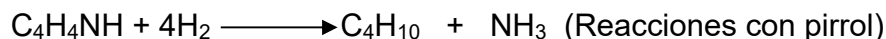
II.2.5.1 HIDROTRATAMIENTO

Consiste fundamentalmente en la adición de H_2 a los componentes de un crudo bajo condiciones de alta presión y temperatura, en presencia de catalizadores para convertir selectivamente los compuestos orgánicos de S y Ni en sulfuro de hidrógeno y amoníaco. (Wuitier P.;1971).

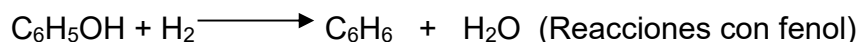
Dentro del HDT tenemos las reacciones de desulfuración (HDS), las cuales involucran:

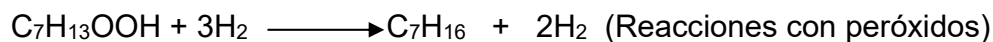


Todas ocurren con producción de hidrocarburos y sulfuro de hidrogeno. Durante el HDT también se producen reacciones de desnitrógenación (HDN), dentro de las que se destacan:

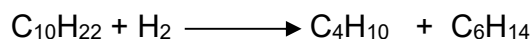


En éstas, los productos son hidrocarburos y amoníaco. Luego, tenemos reacciones de desoxigenación (HDO), entre los que destacan:





Y finalmente el hidro craqueo (HC):



El hidro craqueo incluye todos los procesos predominantes catalíticos que tienen lugar en presencia de Hidrogeno y en los cuales hay un rompimiento sustancial de las cadenas de Hidrocarburos de las moléculas iniciales, lo cual da como resultado una considerable reducción en la masa molar promedio del crudo tratado. La ruptura de enlaces C-C puede tener lugar térmica o catalíticamente. (Wuitier P.;1971).

En el caso de los asfaltenos en el crudo, se observa ruptura de los enlaces carbono-metal (desmetalización) y de los heteroátomos presentes. El primer paso en la conversión de asfaltenos durante el hidro craqueo es la ruptura de los compuestos periféricos constituyentes, los cuales pueden ser cualquier compuesto de S, O, Ni o metales y las cadenas de primarios al rompimiento de compuestos heteroatómicos térmicamente más inestables. (Rivas H., Quintero L., Padrón A., Núñez G., Martínez G. y Layrisse Y.; 1989).

Cabe destacar, que la eficiencia de estos procesos depende de la capacidad del catalizador para tratar a los asfaltenos los cuales contienen la mayor concentración de contaminantes. La actividad, la selectividad y estabilidad del catalizador, dependen de sus propiedades físicas (área superficial, volumen y distribución de diámetros de poros) y de su composición química (naturaleza del metal, relación atómica superficial de los metales). (Wade J.; 1993).

II.2.5.2 AQUACONVERSIÓN

El proceso de Aqua conversión es una tecnología producida por PDVSA como una nueva alternativa para el mejoramiento de residuos, usando la adición de un catalizador capaz de promover la reacción de transferencia de hidrógeno desde el agua al residuo, siendo la incorporación de hidrógeno mucho menor que la obtenida en el proceso de

hidroconversión, el cual opera a alta presión parcial de hidrógeno suficiente para saturar los radicales libres formados por activación térmica. (PDVSA- CIED; 1998).

El mecanismo de acción que describe esta tecnología consiste, básicamente, en la disociación de la molécula de agua y la formación con los radicales libres por reacciones térmicas las cuales normalmente conducen a la polimerización y causan problemas de estabilidad que limitan los niveles de conversión en estos procesos, debido a la formación de productos muy pesados como coque. (Cordova J., Marzin R., Pereira P., Zacarias L., 1998).

II.2.5.3 RECHAZO DE CARBONO (COQUIFICACIÓN Y DESASFALTACIÓN)

Las tecnologías comercialmente probadas para el mejoramiento de crudos y la conversión de residuales mediante el aumento de la relación de H/C, se basan en el rechazo de Carbono (coquificación y desasfaltación) o en la adición de H (HDT).

Estos procesos operan a bajas presiones, requieren de baja inversión económica y tienen bajos costos operacionales, pero normalmente generan subproductos de bajo valor comercial como lo son el coque y el asfalto. Por su parte, la coquificación requiere de altas temperaturas ($>450^{\circ}\text{C}$) y se obtiene una gran cantidad de coque y gas a expensas de los productos líquidos más valiosos. La desasfaltación consiste en la separación, mediante la extracción con solventes, de un producto de buena calidad y un residuo asfaltenico.

II.2.5.4 CRAQUEO

El proceso de craqueo térmico, o pirolisis a presión, se desarrolló en un esfuerzo para aumentar el rendimiento de la destilación. En este proceso, las partes más pesadas del crudo se calientan a altas temperaturas bajo presión. Esto divide (craquea) las moléculas grandes de hidrocarburos en moléculas más pequeñas, lo que aumenta la cantidad de gasolina —compuesta por este tipo de moléculas— producida a partir de un barril de crudo. No obstante, la eficiencia del proceso era limitada, porque debido a

las elevadas temperaturas y presiones se depositaba una gran cantidad de coque (combustible sólido y poroso) en los reactores. Esto, a su vez, exigía emplear temperaturas y presiones aún más altas para craquear el crudo. Más tarde se inventó un proceso de coquefacción en el que se recirculaban los fluidos; el proceso funcionaba durante un tiempo mucho mayor con una acumulación de coque bastante menor. Muchos refinadores adoptaron este proceso de pirólisis a presión.

II.2.5.5 ISOMERIZACIÓN

Convierte la cadena recta de los hidrocarburos parafínicos en una cadena ramificada. Se hace sin aumentar o disminuir ninguno de sus componentes. Las parafinas, son hidrocarburos constituidos por cadenas de átomos de carbono asociados a hidrógeno, que poseen una gran variedad de estructuras; cuando la cadena de átomos de carbono es lineal, el compuesto se denomina parafina normal, y si la cadena es ramificada, el compuesto es una isoparafina. Las isoparafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en isoparafinas a través de reacciones de isomerización. La práctica es separar por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino.

II.2.6 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios. Un catalizador por lo regular altera la velocidad de una reacción promoviendo un diferente camino molecular (“mecanismo”) para la reacción. Puesto que un catalizador hace posible obtener un producto final por un camino distinto, puede afectar tanto el rendimiento como la selectividad.

Normalmente, cuando hablamos de un catalizador nos referimos a uno que acelera la reacción, aunque en términos estrictos un catalizador puede acelerar o frenar la formación de una especie en particular. Un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción no afecta el equilibrio.

Se tienen tres tipos de catalizadores principalmente:

- Catalizadores másicos, que están exclusivamente constituidos por sustancias activas.
- Catalizadores soportados, en los que las especies activas están depositadas sobre soportes previamente preparados. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología y eventualmente una cierta actividad.
- Homogéneos.

El sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se ha empleado catalizadores convencionales CoMo/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación. (Shulz H., Rahman N.; 1992).

Los catalizadores para hidrotratamiento están típicamente compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos químicamente con Co o Ni y soportados en γ -alumina, a veces mezclada con sílice. El componente activo de los catalizadores de hidrotratamiento es generalmente el molibdeno en forma de óxido. Un segundo metal (también en forma de óxido) cobalto o níquel permite incrementar la actividad de catalizador, es decir, actúa como promotor. Los óxidos son convertidos en sulfuros ya sea mediante una presulfidización aparte o dentro del mismo reactor con el

azufre presente en la carga. Las cantidades típicas de óxidos presentes en el catalizador varían del orden de 10-20% en peso Mo y de 2-6% en peso de Co o Ni. (Le Page J.; 1978).

Mientras que los sulfuros de Co o Ni proveen una baja de hidrodesulfuración por si mismos, cuando se combinan en solución con Mo, sirven para aumentar la actividad específica de Mo por factores de 2-10. Los catalizadores CoMo son generalmente más activos para la HDS, mientras que los NiMo para la HDN.

La combinación de los pares de sulfuros en forma adecuada, garantiza distintas actividades de acuerdo a la reacción que se desea llevar a cabo, así para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionales empleados están basados en sulfuros de cobalto-molibdeno, para HDN los basados en níquel-molibdeno y para HA el par níquel-tungsteno; esto se debe principalmente al llamado efecto sinérgico, el cual involucra la relación entre la actividad y el costo de los materiales a emplear. La actividad de un par de composición dada, no sólo dependerá del par en sí, sino también del tipo de soporte (cuando se trata de catalizadores soportados) (Betancourt P., Rives A., Scott C., Hubaut R.; 2000).

II.2.6.1 Soportes catalíticos

Se denomina soporte al mayor constituyente de un catalizador multicomponente. Generalmente son inactivos, pero pueden poseer actividad catalítica o alcanzarla después de la incorporación de los componentes activos. Los requerimientos que debe satisfacer un material que actuará como soporte para partículas metálicas son muy estrictos, ya sea en un lecho fijo o fluidizado. Se espera que el catalizador mantenga una actividad aceptable en períodos prolongados. Este criterio implica que se debe tener mucho cuidado en la escogencia de la naturaleza y composición del soporte. Una consideración elemental es que el soporte debe ser químicamente estable bajo las condiciones de uso, por ejemplo, sustancias con carácter básico no duraran mucho en medio ácido o viceversa.

El soporte debe tener una alta área superficial para permitir que cristalitos de la fase activa estén bien separados los uno de los otros.

Existe una gran variedad de soportes dentro de los cuales sobresalen: las alúminas, el carbón activado y la sílice, las tierras diatomáceas y los últimos soportes desarrollados y que se encuentran en proceso de investigación son soportes tipo zeolitas. En el caso de las reacciones de hidrotratamiento los catalizadores más utilizados son a base de alúmina y de sílice, o mezclas de ambos óxidos, resultando más conveniente la alúmina, ya que inhibe la formación de compuestos cuya actividad disminuye al ser presulfurados, la alúmina presenta una fuerte acidez superficial, con valores semejantes a los de sílica-alúmina. Además, la alúmina contiene sitios básicos intrínsecos, tanto como ácidos, esto le da un carácter de superficie bifuncional ácido-base.

II.2.6.2 Catalizadores CoMo y NiMo

Conforme se reduce el contenido de azufre a un nivel cada vez más bajo, se llega a un punto en el que sólo restan componentes más refractarios por hidrodesulfurar.

La influencia de los compuestos aromáticos de azufre con efectos estéricos aumenta, conforme disminuye la especificación de azufre en el producto. Es por eso que para poder reducir más el contenido de azufre presente en el gasóleo, no basta con remover únicamente las moléculas más reactivas, sino que es necesario enfocarse en la HDS de las moléculas más refractarias mediante la aplicación de un segundo hidrotratamiento.

Los catalizadores CoMo desulfurizan principalmente por la ruta de la extracción directa, mientras que los catalizadores NiMo, tienen una selectividad mayor a la desulfurización mediante la ruta de hidrogenación.

II.2.7 UMBRAL DE FLOCULACIÓN

Los procesos de agregación y deposición de los asfaltenos del petróleo crudo han sido investigados por diferentes métodos; uno de los más utilizados se basa en la

floculación o precipitación de los asfaltenos inducida por la adición de n-alcenos, este método es conocido como *Método de Titulación*, es decir los asfaltenos comienzan a precipitar con una magnitud específica de precipitante añadido. Esta magnitud ha sido reconocida como un indicador de la estabilidad del crudo en términos de la precipitación de los asfaltenos. El inicio de la floculación se relaciona con las propiedades del crudo y los asfaltenos (Yen T., Erdman G., Pollack S.; 1961); por lo que se infiere que el crudo más estable es aquel que requiera un volumen mayor del alcano.

Se ha encontrado que los asfaltenos de crudos inestables (Strausz P., Mojelasky W., Faraji F.; 1999) presentan una deficiencia de hidrógeno (relación H/C baja), alta aromaticidad, alto grado de condensación aromática y mayor número de anillos aromáticos que los correspondientes a crudos más estables. Muchos principios han sido propuestos para calcular el umbral de floculación; cuando una solución de asfaltenos es titulada con n-heptano, hasta observar la presencia de una fase sólida, la cual puede ser detectada mediante el test de la mancha de Oliensis, aplicando una pequeña gota sobre el papel de filtro (Murgich J., Abanero A., Strausz P.; 1999), por examinación de la solución en el microscopio, transmisión óptica y dispersión de luz por partícula, medición de conductividad, viscosimetría, entre otras.

El método de titulación es un procedimiento; es decir, una especie de graficación del comportamiento de una especie química bajo condiciones de laboratorio; en este caso se trata del comportamiento de los asfaltenos y su tendencia a precipitarse en función de la agregación de disolventes orgánicos (n-alcenos). (Castillo J., Hung J., Goncalves S., Reyes A.; 2004)

Según Funk (2004), el tamaño del flóculo de los asfaltenos aumenta conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, Neilson (2004) encontró que la partícula del asfalteno diluido en algún n-alcano disminuye con el incremento en la temperatura. Neilson (2004) también encontró que el tamaño del flóculo aumentó levemente con la presión creciente. (Rastegari K., Svrcek W. y Yarranton H.; 2004)

Según Ferworn (2004) los flóculos de los asfaltenos se desintegran en lo que parece ser partículas individuales con un diámetro de 1 μm , esto es provocado por la agitación de una solución que contenga asfaltenos, estas partículas individuales al unirse forman flóculos más grandes que simplemente por su tamaño y peso se precipitan. (Rastegari K., Svrcek W. y Yarranton H.; 2004).

El método de la mancha consiste en cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocarla floculación de los asfaltenos de un crudo diluido previamente con tolueno, 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 alcano 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. (Alayon M; 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 y, por consiguiente, debido a la interacción de los coloides para formar agregados y su capacidad para disgregarse, siempre presentaran el mismo punto de floculación. (Alayon M; 2004).

El punto de floculación depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los asfaltenos. También depende de la estabilidad de la micela. Cuanto más apolar es el medio (por ejemplo, con mayor contenido de alifáticos) la resistencia a sustraerse del medio apolar es más fuerte y el grado de asociación aumenta a tal punto que puede tornarse infinito. Esto provoca la formación de floculados y la precipitación. (Alayon M; 2004).

II.2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una gran variedad de métodos físicos para estudiar las características estructurales de los asfaltenos, dentro de estas destacan las siguientes: Espectroscopía

de Dispersión de Rayos X en pequeños ángulos (SAXS), Espectroscopía de Dispersión de neutrones en pequeños ángulos (SANS), Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN - ^1H), Resonancia Magnética nuclear de Carbono (RMN - ^{13}C), Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopía de Absorción de rayos X cercano a la estructura (XANES), Microscopía de barrido de túnel (STM), Espectroscopía de Emisión de Fluorescencia (FES), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Osmometría de Presión de Vapor (VPO), Cromatografía de Permeación de gel (GPC), Espectroscopía de Masa por ionización – campo (FIMS), entre otras. (García E.; 2004).

II.2.8.1 TENSIÓN INTERFACIAL

Se llama tensión interfacial a la energía libre existente en la zona de contacto de dos líquidos inmiscibles. Esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los dos líquidos, y evita que se emulsiones espontáneamente.

Se define una superficie como la superficie de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido). Se define una interface como la superficie de contacto entre dos fases condensadas (dos líquidos o un líquido y un sólido). (Antón R.; 2005).

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interface de contacto entre ellas.

Las moléculas de la interface entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. (Antón R.; 2005).

Además se tendrán también interacciones de tipo Van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interface, lo que conducirá a que la tensión a la interface (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados.

Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en:

- ✓ **Métodos basados en la medición de una fuerza**
 - o Método del anillo.
 - o Método del plato (Wilhelmy).

- ✓ **Métodos basados en la medición de la presión.**
 - o Método de la elevación capilar.
 - o Método de presión de burbuja

- ✓ **Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interface en un campo gravitacional.**
 - o Método de la gota colgante.
 - o Método de la gota colocada.
 - o Método de la gota giratoria.

Para fines de estudios de este trabajo el método empleado a utilizar es el de la gota colgante, para lo cual se explicara a continuación:

II.2.8.1.1 EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE

Una gota de líquido se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad. (Antón R.; 2005)

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar.

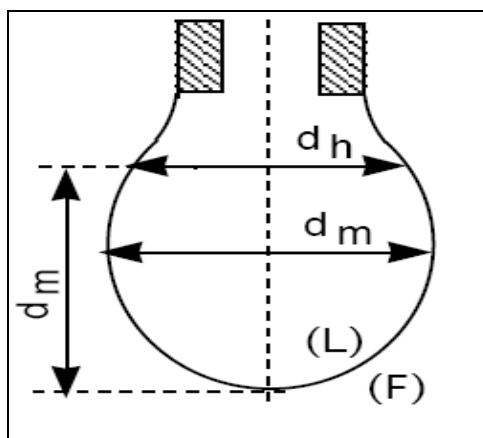


Figura 6. Gota colgante (FIRP; 2004)

En este método se presentan problemas experimentales por la estabilidad de la gota y la mojabilidad del tubo capilar.

Las unidades de medida de la tensión interfacial son las mismas que las de la tensión superficial.

El valor de la tensión interfacial es indicativo de varias características:

- Es una medida de la inmiscibilidad: cuando dos líquidos inmiscibles están en contacto, las moléculas en el interior del líquido se atraen unas a otras en todas direcciones. Sin embargo, en la zona de contacto de los líquidos las moléculas de cada líquido están en contacto con las del otro y experimentan fuerzas distintas, unas debidas a las moléculas de su fase y otras debidas a las moléculas de la otra fase. Al formarse la emulsión, el área de contacto entre los líquidos se incrementa notablemente, incrementándose la tensión interfacial. En consecuencia, la tensión interfacial tenderá a unir las gotas y reducir el área de contacto. Cuanta más alta sea la tensión interfacial, más difícil será romper la interfase y formar la emulsión, y, una vez conseguido, lograr que la emulsión sea estable será igualmente difícil.
- Debido a que la acumulación de contaminantes y productos de la degradación El valor de la tensión interfacial entre dos líquidos, es un indicativo del grado de refino.

Una tensión interfacial alta indica la ausencia de compuestos polares orgánicos (aromáticos).

Al ser la tensión interfacial consecuencia directa de la tensión superficial, la tensión interfacial se ve afectada por los mismos factores que la tensión superficial.

La tensión interfacial (al igual que la superficial) puede reducirse con el uso de aditivos emulsificantes. Estas sustancias se acumulan en la zona de contacto de las dos fases de la emulsión, reduciendo la tensión interfacial.

II.2.8.2 EL ESPECTRO INFRARROJO

Un espectrómetro infrarrojo mide las frecuencias de la luz infrarroja que absorbe un compuesto. En lo general, la espectroscopia infrarrojo observa las vibraciones de enlaces y proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes.

La región del infrarrojo (del latín *infra*, que quiere decir “debajo” del rojo) del espectro corresponde a frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible hasta valores que colindan con frecuencias más altas de microondas y radar: longitudes de onda desde unos 8×10^{-5} cm hasta 1×10^{-2} cm. (Ancheyta, J; 2003)

III. MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe brevemente cada una de las etapas de la metodología empleada para el desarrollo de este trabajo, así como el tipo de trabajo y el diseño de la investigación.

El diseño de la investigación o la estrategia para realizar dicho trabajo es de tipo experimental ya que se obtiene la información de una actividad realizada que se encuentra dirigida a modificar la realidad con el propósito de crear el fenómeno mismo que se indaga, y así poder observarlo además se manipularán variables, en condiciones rigurosamente controladas, con el fin de describir y analizar el comportamiento de los asfaltenos presentes en los crudos extra pesados Ayacucho y Carabobo, al ser sometidos a procesos de hidrotratamiento (HDT) bajo la acción de catalizadores heterogéneos en un reactor Batch.

La investigación es de carácter explicativa, ya que trata de explicar, revelar y comprender como será el mejoramiento que se genera en los asfaltenos presentes en crudos extra pesados al aplicarle un proceso de HDT y con la acción de varios tipos de catalizadores, no sólo describiendo el experimento sino que también se intenta encontrar las causas del mismo.

El desarrollo de la investigación sigue los lineamientos de un trabajo experimental, ya que los datos de interés son recogidos mediante la realización de una actividad; así mismo está enmarcado en una investigación de carácter explicativo, porque se trata de explicar cómo será el comportamiento de los asfaltenos en ambos crudos extra pesados y el mejoramiento de cada uno utilizando catalizadores heterogéneos y realizando un proceso de HDT en un reactor Batch.

III.1. GASES UTILIZADOS:

- ✓ Nitrógeno, suministrado por una bombona proveniente de la empresa ACA y regulado al sistema mediante un manómetro de alta-baja.



Figura 7. Manómetro de alta-baja.

- ✓ Hidrógeno, suministrado por la misma empresa mediante una bombona, dosificado al sistema por medio de un manómetro de alta-alta.



Figura 8. Manómetro de alta-alta.

III.2. DISOLVENTES

Los disolventes utilizados para la realización de la metodología fueron suministrados por el Grupo de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) perteneciente a la Facultad de Ciencia y Tecnología del Departamento de Química. Estos disolventes fueron los siguientes: tolueno, n-hexano y n-heptano.

III.3. EQUIPOS IMPLEMENTADOS

✓ Reactor Batch.

Para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento se empleó un reactor por carga ubicado en el Centro de Investigaciones Química (CIQ) de la Facultad de Ingeniería (ver Figura 9), a el cual se regularon condiciones extremas de presión regulada por un manómetro de alta-alta (ver Figura 8) por medio del cual se suministra H_2 al equipo. La temperatura y la agitación se controlan mediante un sistema digital.



Figura 9. Reactor Batch.

✓ **Rotaevaporador.**

Equipo utilizado para la recuperación de disolventes orgánicos empleados para la realización de las pruebas (tolueno y n-hexano). Este equipo emplea una conexión de vacío para evaporar de manera más rápida los solventes empleados, la temperatura del mismo fue regulada entre 50/60 °C. La marca es Yamato y se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación de la FACYT en el Departamento de Química. (ver Figura 10)



Figura 10. Rotaevaporador.

✓ **Soxleth.**

Este equipo se emplea para la remoción de trazas resinas, aromáticos, y saturados presentes en los asfaltenos después del proceso de precipitación de los mismos, mediante lavados consecutivos con n-hexano y con la ayuda de una manta de calentamiento. El equipo está conformado por tres partes (ver Figura 11), un balón donde se agrega la disolución con la que se realizarán los lavados a los asfaltenos, un reflujo y un condensador. El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación de la FACYT. Se realiza hasta la transparencia del disolvente, con un tiempo de duración aproximada de tres días.



Figura 11. Sistema de Soxleth.

✓ **Sistema de reflujo.**

Este sistema se utiliza para la remoción final de resinas, aromáticos o solvente presentes el asfalteno, conformado por dos partes, una balón en cual se agrega el disolvente que limpiara los asfaltenos y un condensador que cambia de fase los vapores de solvente empleado, el calor suministrado al sistema se realiza mediante una manta de calentamiento regulada a temperaturas moderadas.

✓ **Sistema Schlenk.**

Sistema de secado conformado por un tubo de vidrio con una conexión de vacío donde se coloca la muestra para luego ser introducido en un baño con agua caliente, empleado para remover posibles trazas de n-hexano, o cualquiera de los solventes empleados que pudiera contener el asfalteno. (Ver Figura 12)



Figura 12. Sistema de Schlenk.

✓ **Equipo para medición de infrarrojo.**

Situado en el Laboratorio de Instrumentación de la FACYT el equipo IRPrestige-21/FTIR-8000S mediante un Software de solución de IR controla los datos y los procesa para así arrojar un espectro como resultado. (ver Figura 13)



Figura 13. Equipo de Infrarrojo.

✓ **Tensiometro.**

Equipo ubicado en el Laboratorio de Investigaciones de la FACYT, cuya función es determinar la tensión interfacial de una solución mediante el método de gota colgante empleando una inyectora para formar la gota, una cámara para capturar imágenes de las gotas y unos programas para determinar el valor de la tensión interfacial. (ver Figura 14)



Figura 14. Tensiometro.

✓ **Ultrasonido.**

Equipo marca Ultrasonic modelo LC30H ubicado en el LIQ, el cual fue empleado para la preparación de soluciones de asfalteno en tolueno para homogenizar las mismas y realizar el umbral de floculación. (Ver Figura 15)



Figura 15. Equipo de Ultrasonido.

III.4. METODOLOGÍA

✓ **Sometimiento de ambos crudos a condiciones de HDT con diferentes catalizadores $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeNiNbS másico y la mezcla mecánica de NiS , NbS y FeS .**

Para llevar a cabo el proceso de hidrotratamiento se implementó un reactor por carga (ver Figura 9) de capacidad para 100 mL de crudo. Se llevaron a cabo 8 reacciones en total, y la implementación de dos tipos de crudo extra pesado el Ayacucho y el Carabobo, donde para cada uno se utilizaron los tres catalizadores mas una reacción en donde se dieron las condiciones de hidrotratamiento pero sin la implementación de catalizador siendo finalmente cuatro reacciones por crudo. Dichas reacciones fueron llevadas a cabo a escala de laboratorio bajo condiciones de alta presión y temperatura (70 bar y 310 °C), para la cual se dosificó cierta cantidad de H_2

por medio de un manómetro de alta- alta (ver Figura 8) para dar la atmósfera necesaria y así realizar la ejecución de dicho tratamiento.

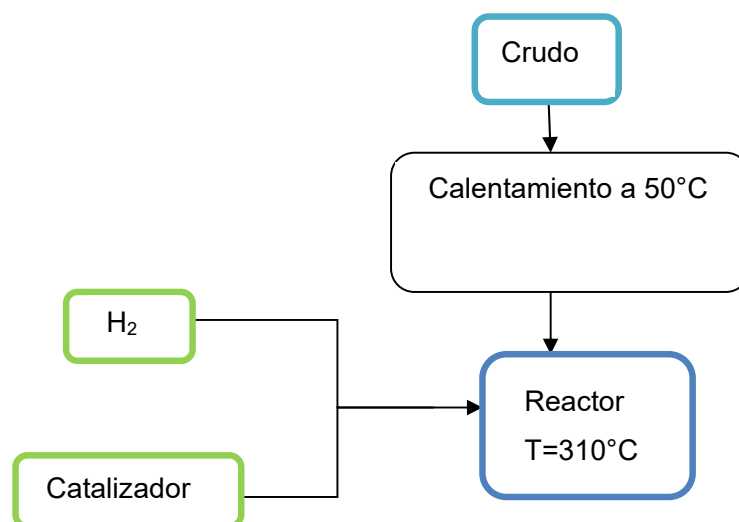


Figura 16. Esquema del proceso de hidrotratamiento para crudos.

✓ **Fraccionamiento del crudo hidrotratado y no hidrotratado para la obtención de los asfaltenos.**

A cada muestra se le aplicó una serie de procedimientos para la obtención de los asfaltenos. La muestra se calentó a una temperatura de 50°C para ser trasvasada a un recipiente en donde se le aplicó n-hexano como disolvente en una relación de 1:30 y se sometió a un periodo de agitación de 6 horas luego éste se dejó reposar durante un día para después ser filtrado por gravedad empleando un papel de filtro, separando así los maltenos de los asfaltenos. Con los maltenos se procedió a recuperar el n-hexano mediante la rotaevaporación y los asfaltenos son colocados en un soxleht aproximadamente durante tres días en donde se limpia las trazas de resinas que quedan en la muestra (ver Figura 11). Luego la muestra fue colocada en un sistema de reflujo con n-hexano como disolvente durante seis horas para después ser filtrado por gravedad utilizando un papel de filtro y ésta muestra obtenida en el filtro es secada al vacío siendo colocada en un tubo Schlenk (ver Figura 12) este procedimiento se realiza durante cinco horas y la muestra resultante es pesada y almacenada.

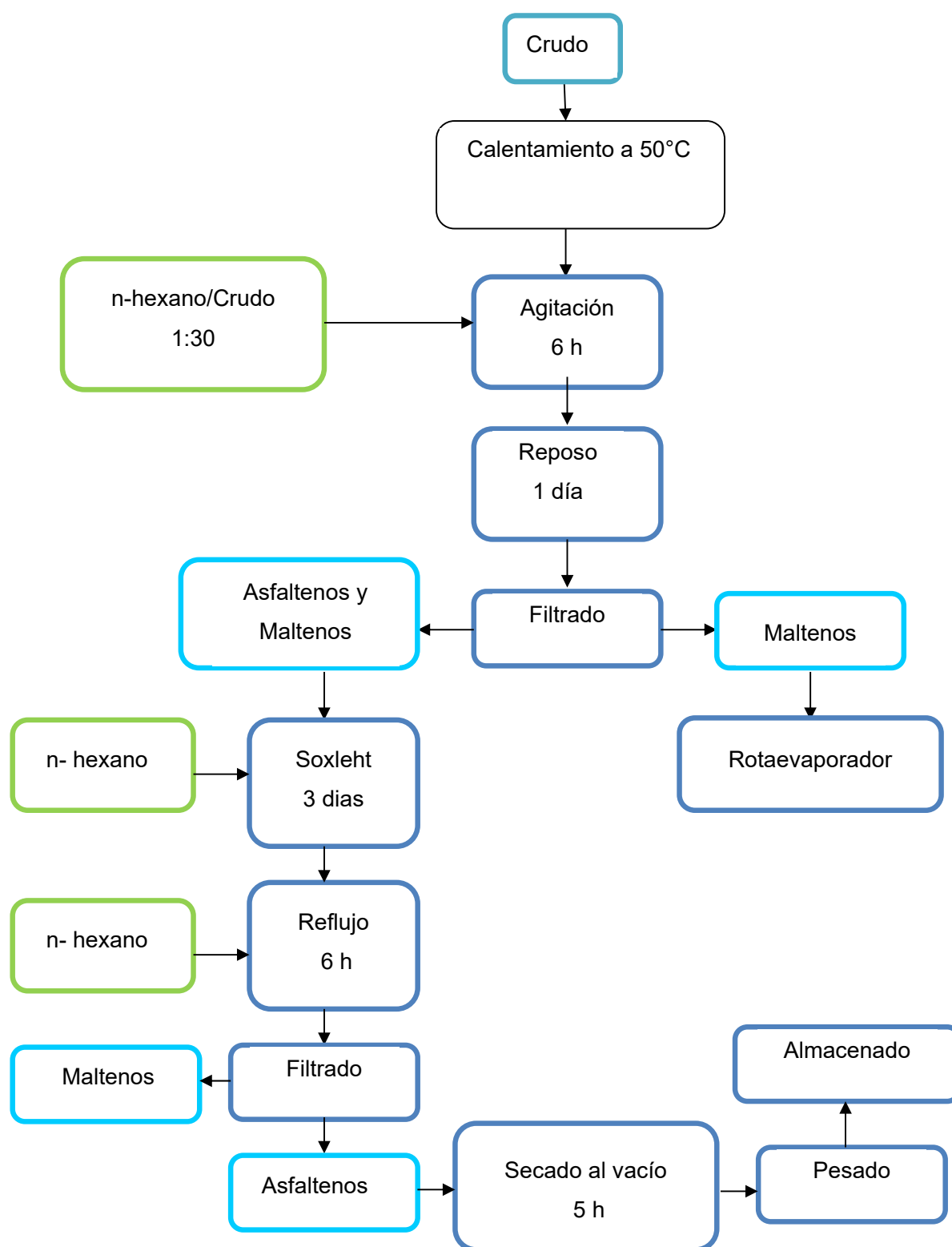


Figura 17.Esquema del fraccionamiento de crudos.

✓ **Determinación del umbral de floculación (UF).**

El umbral de floculación de los asfaltenos se determinó mediante la preparación de disoluciones de aproximadamente 3 g/L, mediante la implementación de balones aforados de 10 mL, de los cuales fueron tomadas alícuotas de 2 mL que fueron tituladas con n-heptano y agitadas constantemente mediante una plancha de agitación, donde para cada adición de titulante fue realizada la mancha sobre el papel de filtro. La prueba por cada alícuota fue realizada entre 4 y 5 veces para minimizar errores.

✓ **Análisis de la tensión interfacial de los asfaltenos antes y después del HDT.**

Para la realización de esta prueba se utilizó un equipo de tensiometro de gota colgante (ver Figura 14), se preparó por cada muestra varias disoluciones que van desde 100 hasta 1000 mg/L. El disolvente está previamente saturado con agua, para ello se preparó una disolución en donde se mezcló 500 mL de agua y 500 mL de tolueno agitándolo por cierto tiempo.

Cada disolución preparada fue analizada en el tensiometro por el método de la gota colgante, para esto se usó una inyectora con una aguja en forma de anzuelo. La inyectora se llenó con la disolución a estudiar luego se colocó en el soporte del equipo ya antes calibrado (el equipo fue calibrado con una muestra patrón), la aguja debe quedar situada dentro de la cubeta ubicada en la parte inferior del soporte cargada con agua y se procedió a formar una gota de mayor elongación, seguido a esto se capturaron cinco imágenes por medio de una cámara que se encuentra en el equipo y un programa llamado *TENSOR*, éste procedimiento se repitió cinco veces. Cada imagen capturada fue arreglada por medio de un programa de *PHOTO SHOP* en donde se definió el contorno de la gota. Luego se utilizó un programa llamado *TENSIÓN SUPERFICIAL* el cual selecciona la imagen de la gota para después rellenar las partes claras y oscurecer totalmente la gota y posteriormente definir su contorno, en seguida se procedió a ejecutar el programa para así obtener un resultado de tensión interfacial.

✓ **Determinación de los posibles cambios en los grupos funcionales en los asfaltenos hidrotratado y no hidrotratado, mediante espectroscopía IR.**

Para la ejecución de esta prueba se realizó la preparación de una pastilla de bromuro de potasio (KBr) como blanco, con una pequeña cantidad de las muestras a estudiar, debiendo ser esta la mínima posible, siendo esta aproximadamente y siguiendo la metodología común de 100 mg KBr / 1 mg muestra, ellas fueron colocadas en un mortero en donde se trituró hasta homogeneizar bien la muestra, luego se colocó en un porta pastilla posteriormente fueron colocadas en una prensa en donde se dejó por cinco minutos, al culminar este tiempo el porta pastilla fue introducido en el equipo de infrarrojo (IR) (ver Figura 13), y mediante la implementación de un programa fueron obtenidos los espectros de cada muestra.

✓ **Estudio de la dispersión de los asfaltenos antes y después de ser hidrotratados.**

Para el estudio de la estabilidad de los asfaltenos antes y después del mejoramiento se procedió a preparar disoluciones de asfalto en tolueno con una relación de gramos de 1:1. Posteriormente fueron utilizados 5 tubos de centrifuga graduados de 15 mL a los cuales se les añadió n-heptano puro hasta 10 mL, y posteriormente se agregó a la disolución antes preparada mediante la implementación de una pipeta para μL , donde a cada uno se les agregó cantidades de (100, 200, 300, 400 y 500) μL y fueron agitados vigorosamente durante 5 minutos y colocados en reposo durante un periodo de 2 h. (Ver Figura 18)



Figura 18. Tubos de centrifuga con la prueba de dispersión de asfaltenos.

✓ **Comparación de la efectividad y la variación que produce cada catalizador sobre los asfaltenos en el proceso de HDT.**

Partiendo de los resultados obtenidos en los estudios espectroscópicos que fueron realizados a cada muestra se estudió como actúa cada tipo de catalizador en cada muestra comparando así principalmente porcentajes de conversión de los asfaltenos, cambios en grupos funcionales además de tensión interfacial entre otros teniendo como punto de referencia o como blanco los resultados que se obtuvieron a los crudos sin hidrotratar, además de verificar cambios en la estructura molecular de ambos crudos también se tomó como referencia los resultados que se alcanzaron en los crudos sin tratamiento HDT, y como varió el comportamiento de cada catalizador aplicado a cada crudo en estudio.

✓ **Análisis de rentabilidad económica de las propuesta**

El estudio de rentabilidad en este caso se basó en el costo que tienen los catalizadores que se implementaron en cada reacción. Con el catalizador tradicional el $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se solicitó su precio comercial y se estudió de acuerdo a la proporción utilizado

por cada muestra. Para los catalizadores másicos y los utilizados para la mezcla mecánica los cuales son sintetizados, se evaluó el precio por separado de cada uno de los elementos que los componen y de acuerdo a la proporción que se necesitó para realizar dicho catalizador. Al obtener el valor de cada uno de ellos se hizo una comparación tomando en cuenta la proporción utilizada para cada reacción y la efectividad que tienen sobre ella, y así se determinó el más rentable y adecuado para realizar dicho objetivo.

IV. DISCUSION DE RESULTADOS

En el siguiente capítulo se presentan y se analizan los resultados correspondientes a la metodología aplicada, evidenciando de esta manera los cambios observados en los asfaltenos. Para ello, luego de ser precipitados se caracterizaron mediante pruebas espectroscópicas como Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), además de análisis de estabilidad de estos mediante umbral de floculación, dispersión de asfaltenos en el crudo y tensión interfacial.

En la Tabla VIII, se muestra la nomenclatura empleada, a fin de facilitar la comprensión en la lectura de esta investigación

TABLA VIII

**NOMENCLATURA IMPLEMENTADA PARA LA DESCRIPCIÓN DE LOS
RESULTADOS**

Crudo	Muestra	Catalizador	Hidrotratado
Ayacucho	M1	No	Si
	M3	CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	Si
	M5	FeNiNbS másico	Si
	M7	FeS, NbS, NiS, mezcla mecánica	Si
	M9	No	No
Carabobo	M2	No	Si
	M4	CoMoS/ γ -Al ₂ O ₃	Si
	M6	FeNiNbS másico	Si
	M8	FeS, NbS, NiS, mezcla mecánica	Si
	M10	No	No

IV.1. APLICACIÓN DE CONDICIONES DE HDT A LOS CRUDOS CARABOBO Y AYACUCHO MEDIANTE EL USO DE DIFERENTES CATALIZADORES CoMoS/ γ - Al_2O_3 , FeNiNbS MÁSICO Y LA MEZCLA MECÁNICA DE NiS, NbS Y FeS.

Los procesos de conversión catalítica de hidrocarburos sobre lecho fijo de una carga de crudo en presencia de hidrógeno, implica la ruptura de enlaces carbono-carbono. Esto ocurre debido a la adición de las moléculas de hidrógeno en la estructura molecular del crudo, modificando de esta manera sus características físicas como viscosidad, olor entre otras, ocasionando cambios en la estructura de todos los compuestos presentes en el crudo, y con mayor incidencia en las fracciones de mayor masa molecular.

Los cambios observados a simple vista de estos crudos, luego de ser hidrotratados no fueron muy evidentes, solo se pudo observar un incremento de olor característico por la presencia de azufre tanto en el crudo virgen como en el crudo con catalizador desprendido durante el proceso de reacción. Además, se observó una pequeña disminución en comparación a la viscosidad inicial del mismo, esto producto de las condiciones de severidad a las cuales fueron sometidos ambos crudos, originando así cambios en la estructura de éstos, debido a la hidrogenación de insaturaciones y anillos aromáticos, que conforman los crudos extrapesados producto de la presencia de asfaltenos en los mismos, originándose cambios en ellos.

Los cambios producidos en los crudos son originados por las condiciones de HDT, la temperatura de trabajo fue de 310 °C (Ancheyta, J.;2003. Maity, K.; 2004. Bartholdyt, J.; 2000), y se obtuvieron cambios en las fracciones de los asfaltenos, producto de las reacciones de hidrotratamiento, a pesar que la temperatura de trabajo fue menor a los 400°C, determinándose de esta manera que se pueden llevar a cabo procesos de hidrogenación a menores valores de temperatura, lo que se traduce en ahorros de energía para la ejecución para este tratamiento.

IV.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HIDROCONVERSIÓN DE LOS CRUDOS TRATADOS.

En la Tabla IX, se presentan los valores obtenidos en la conversión, la conversión obtenida de los asfaltenos luego de ser sometidos a HDT.

TABLA IX

HIDROCONVERSIÓN DE LOS ASFALTENOS LUEGO DE SER HIDROTRATADOS

Crudo	Muestra	% Conversión (%c $\pm$ 1)	% de Actividad de los catalizadores
Ayacucho	M1	37	----
	M3	39	5
	M5	42	14
	M7	50	35
	M9	----	
Carabobo	M2	33	----
	M4	32	3
	M6	55	67
	M8	52	58
	M10	----	

Los resultados reportados en la Tabla IX, indican que todas las reacciones de hidrotratamiento realizadas disminuyeron la cantidad de asfaltenos, siendo la reacción más efectiva la M6 alcanzando un 55% de hidroconversión, es decir que el comportamiento de dicho catalizador másico presentó una conversión de asfaltenos

aproximadamente 13 veces mayor al presentado por el catalizador de uso comercial. Esta disminución de la cantidad de asfalto presentes en los crudos hidrotratados se debe, que los asfaltos reaccionaron con el $H_{2(g)}$ haciendo que ocurran reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos y rupturas de enlaces C-C, esto da como consecuencia que los asfaltos pasen a ser resinas, debido a la disminución de aromaticidad, haciéndose soluble en el medio, y además la ruptura de las cadenas alquílicas disminuye la masa de los asfaltos, dando como resultado un mejoramiento en el crudo.

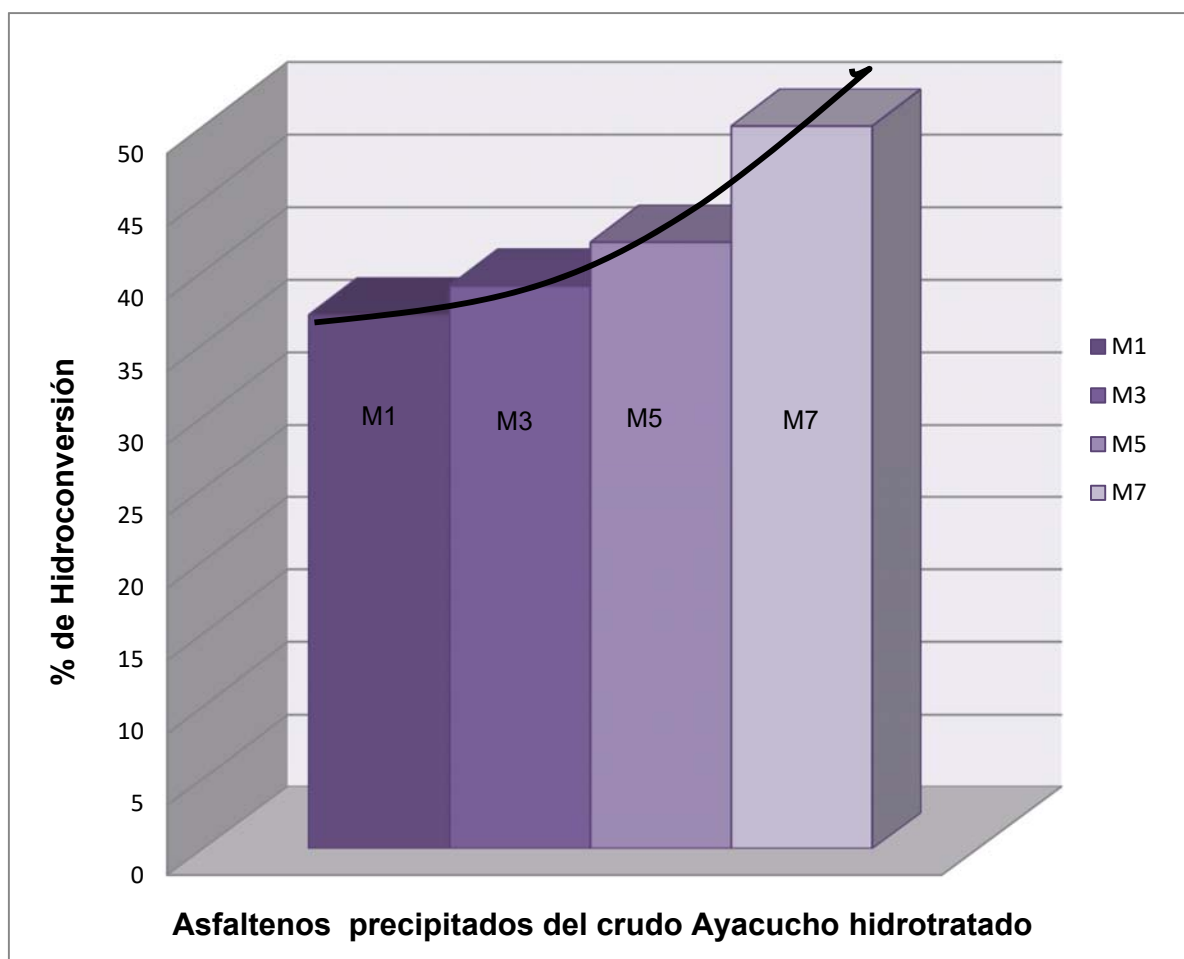


Figura 19. Porcentajes de Hidroconversión de las muestras M2 (Crudo Ayacucho hidrotratado), M4 (Crudo Ayacucho con $CoMoS/\gamma-Al_2O_3$ hidrotratado), M6 (Crudo Ayacucho con $FeNiNbS$ másico hidrotratado) y M8 (Crudo Ayacucho con FeS , NiS , NbS mezcla mecánica hidrotratado).

Para el crudo Ayacucho, la M7 presenta la máxima conversión, y se comprobó que las reacciones producto de la hidrogenación presentaron valores más elevados de hidroconversión, debido a la implementación de los catalizadores. La mejor actividad catalítica presentada en éste, fue la del catalizador FeS, NiS y NbS, (mezcla mecánica), donde dicho catalizador presentó una conversión de asfaltenos 7 veces mayor a la obtenida por el catalizador comercial para este crudo, del mismo modo ocurre con M5 donde la conversión de asfaltenos arrojada por el catalizador másico fue 3 veces mayor que la obtenida por el catalizador másico, asegurando de esta manera que ambos catalizadores sintetizados en el Laboratorio de Catálisis de la FACYT, bajo las condiciones de operación implementadas presentaron un mejor comportamiento en cuanto a la conversión de asfaltenos que el catalizador de uso comercial. En la Figura 19 en la M1 como era de esperarse, se observó solo el efecto térmico, porque estuvo ausente el catalizador, y la utilización del mismo mejoró la hidroconversión, en el caso de la M3 el valor obtenido está muy cerca aun cuando se realizó HDT sin catalizador, indicando que fue poco efectivo el catalizador comercial ($\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) implementado bajo las condiciones de uso implementadas, ya que su actividad con respecto a M1, fue solo de un 5% (ver Figura 21), donde se consideró entonces que este catalizador bajo las condiciones implementadas de trabajo no mejora el efecto térmico y que poseen un comportamiento casi idéntico, pero en el caso de la M7 esta diferencia aumentó hasta un valor de 14%. Estos resultados indican que el mejor catalizador bajo estas condiciones de trabajo para el crudo Ayacucho fue el catalizador compuesto por la mezcla mecánica de FeS, NiS, NbS, presentando este un 35% de hidroconversión.

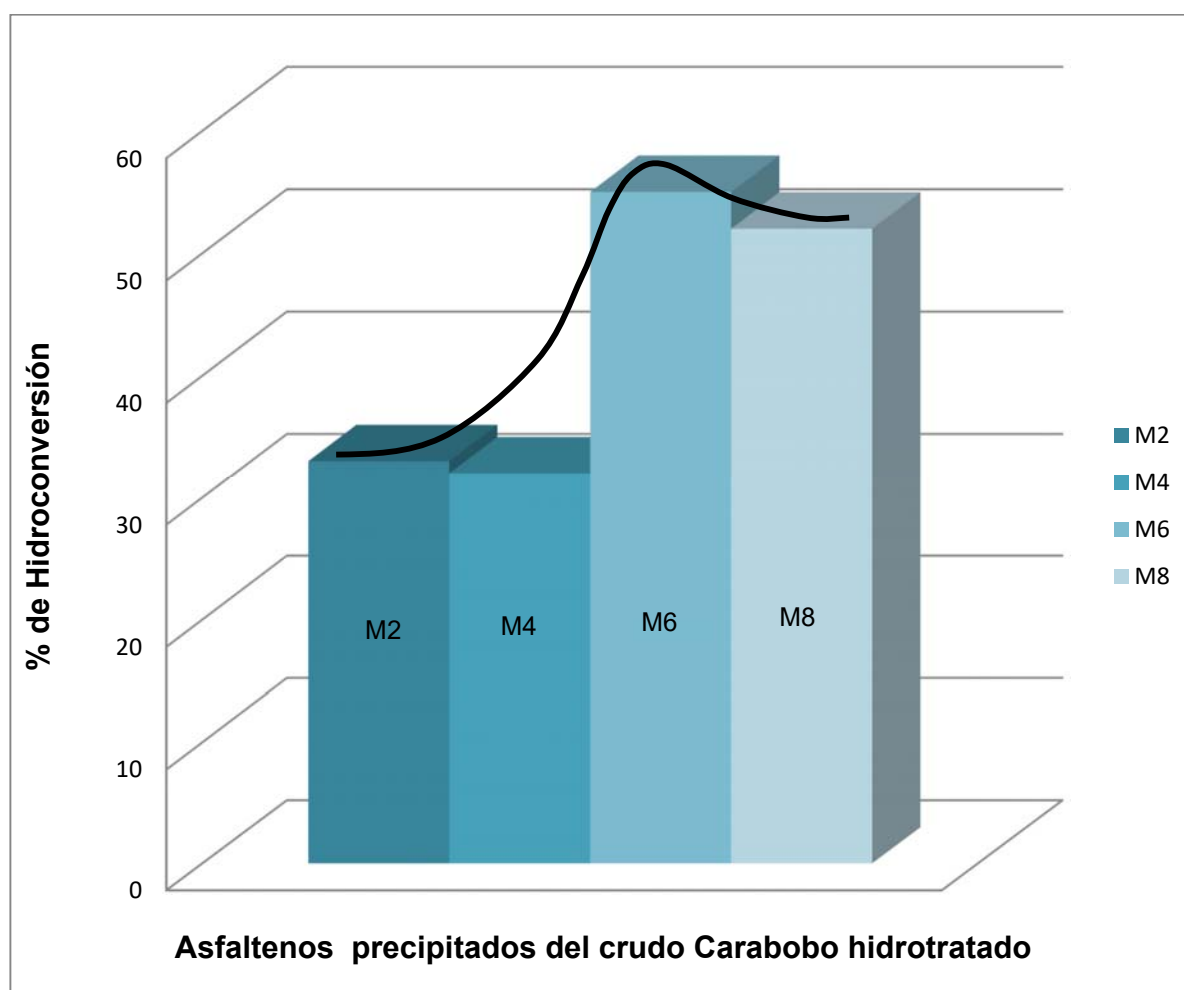


Figura 20. Porcentajes de hidroconversión de las muestras M2 (Crudo Carabobo hidrotratado), M4 (Crudo Carabobo con CoMoS/ γ -Al₂O₃ hidrotratado), M6 (Crudo Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado) y M8 (Crudo Carabobo con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado).

Para la M2 en la cual sólo ocurre efecto térmico, presenta una mayor hidroconversión que la M4 a pesar de que en ésta se utilizó un catalizador convencional compuesto por Co, Mo y S y aunque éste catalizador es soportado en alúmina, y se caracteriza por tener una alta acidez superficial por lo que son altamente activos en la conversión de residuos (Kum, H., Morales, J., Capriol, A; 1985), la diferencia de hidroconversión fue de solo 3%, entrando este valor dentro del margen de error que origina esta prueba, pudiendo decir que este catalizador no proporciona

cambios relevantes, ya que posee para ambos crudos un comportamiento casi idéntico al proporcionado por las condiciones térmicas. Por otra parte, el porcentaje de actividad catalítica arrojado por los otros dos catalizadores no convencionales superan el 50 %, siendo para el mayor el presentado por el catalizador FeNiNbS másico reportando un valor de 67 % (Ver Figura 21) y de 58% por el catalizador FeS, NiS y NbS (mezcla mecánica).

Se puede decir y partiendo de la Figura 21, que el comportamiento del catalizador comercial no presentó sinergia con ninguno de los crudos, a diferencia de los propuestos en este trabajo de investigación, donde la conversión catalítica de dichos catalizadores aumentó en un 50 y 55% en el crudo Carabobo, ya que este se caracteriza por poseer un alto contenido de compuestos con características ácidas, las cuales anidadas con la característica ácida del catalizador originan sinergia, lo que se traduce en un aumento de la actividad catalítica.

Así mismo, podemos ver que para el catalizador FeNiNbS másico se obtuvo una mayor conversión para el crudo Carabobo, ya que este posee la capacidad que contienen los sulfuros de Nb en la conversión de moléculas que contengan nitrógeno y azufre; por el contrario la mejor conversión obtenida para crudo Ayacucho fue promovida por el catalizador conformado por la mezcla mecánica.

Los catalizadores que presentaron mayor efectividad por encima del catalizador comercial, para ambos crudos fueron los obtenidos en el Laboratorio de Catálisis de la FACYT.

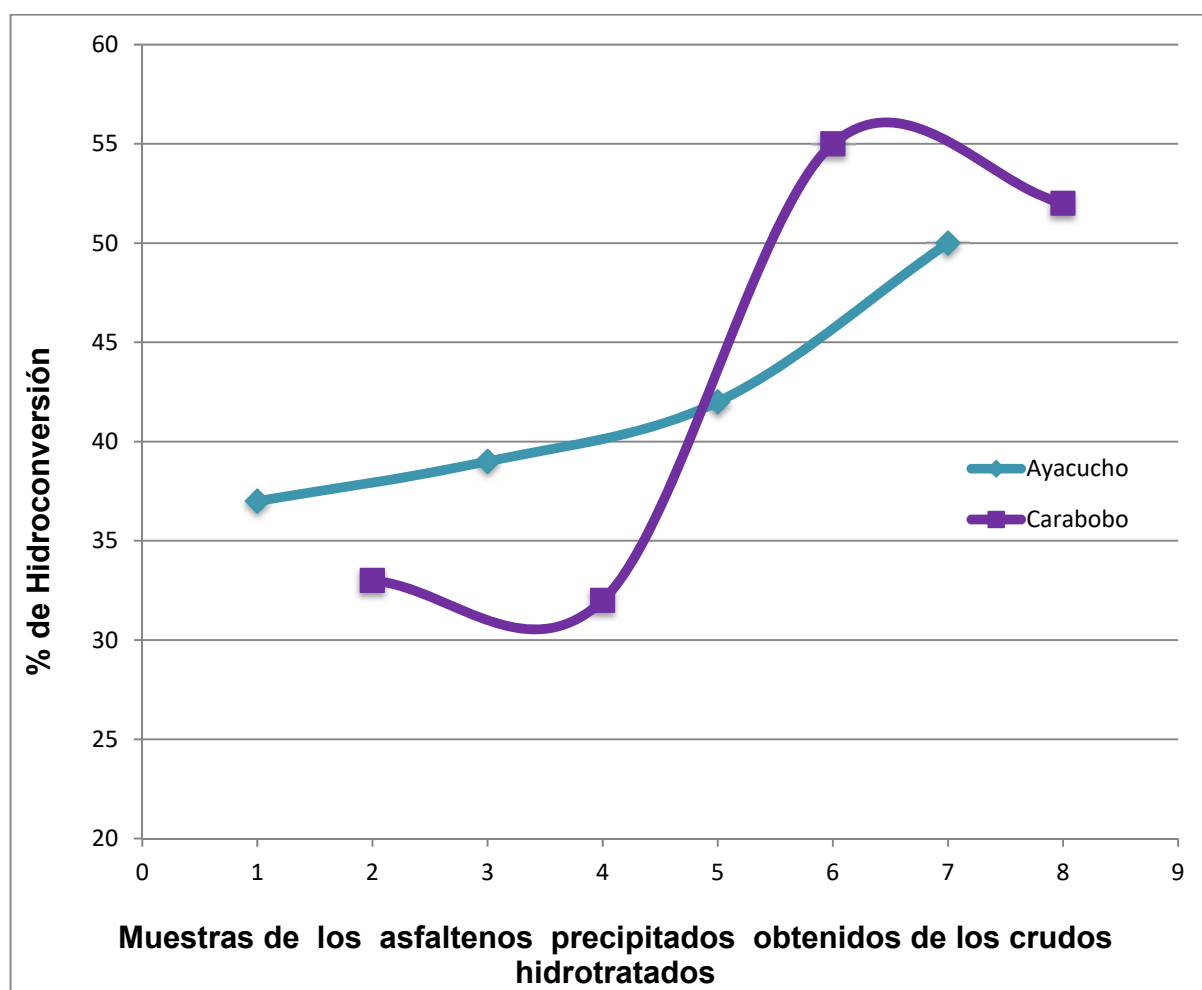


Figura 21. Aproximación de las curvas obtenidas de las Figuras 19 y 20 al comportamiento de los catalizadores en los crudos Carabobo y Ayacucho.

Es importante destacar que los gramos obtenidos de asfaltenos por parte del crudo Carabobo, siempre fueron menores en comparación con los del Ayacucho, esto producto de la diferencia de los $^{\circ}\text{API}$ entre ellos y se refleja directamente en la cantidad de asfalto precipitada de cada crudo. Otra razón que explica los resultados obtenidos, es que los asfaltenos presentes en los diferentes crudos en estudio, son estructuralmente distintos, por lo que presentan un comportamiento diferente ante la actividad de un mismo catalizador. En general, se puede decir que la cantidad de asfaltenos precipitados después del proceso de hidrotratamiento con catalizador es menor a la obtenida en los crudos vírgenes.

IV.3 DETERMINACIÓN DEL UMBRAL DE FLOCULACIÓN (UF).

En la Tabla X, se presentan los valores de UF de todos los asfaltenos obtenidos.

TABLA X

VALORES DE UF PARA LAS MUESTRAS DE CRUDOS ESTUDIADAS

CRUDO	MUESTRA	VOLUMEN DE n-HEPTANO AÑADIDO (V ± 0,05) mL
Ayacucho	M1	1,95
	M3	2,30
	M5	2,00
	M7	2,00
	M9	0,35
Carabobo	M2	1,95
	M4	2,40
	M6	2,10
	M8	2,10
	M10	0,50

Los resultados reportados en la Tabla X, se observó que los asfaltenos luego de ser hidrotratados, aumentaron su estabilidad, ya que para todas las muestras se obtuvieron valores mayores de UF con respecto a los asfaltenos sin tratamiento.

El UF va a depender de la agregación de los asfaltenos (FIRP; 2004), es decir, éstos al presentar mayor carácter aromático, tendrán menores valores de UF; se puede indicar que las reacciones de HDT favorecieron la hidrogenación de anillos aromáticos,

y por ende aumenta la estabilidad de sus agregados y proporcionalmente aumentando su UF.

Los asfaltenos en donde se encontró la mayor estabilidad fueron los de la muestra M3 y M4, para las cuales se implementó el catalizador comercial, sin embargo en donde se utilizaron los otros catalizadores se obtuvieron valores cercanos a los obtenidos con los comerciales. Se puede indicar que todas las reacciones ensayadas favorecían la estabilidad de los asfaltenos en disolución.

IV.4. ANÁLISIS DE LA TENSIÓN INTERFACIAL DE LOS ASFALTENOS ANTES Y DESPUÉS DEL HDT.

Los asfaltenos son grandes agregados de anillos aromáticos, principalmente anillos heterocíclicos y dobles enlaces carbono-carbono de una compleja estructura molecular, los cuales son responsables de incrementar su solubilidad en agua (Ancheyta, J.; 2003), por otra parte el agua es un compuesto insoluble en hidrocarburos saturados como parafinas, y la misma disminuye al incrementarse la masa molecular de los mismos y aunque los asfaltenos no son surfactantes, son capaces de reducir las tensiones interfaciales entre dos líquidos considerados inmiscibles, como lo es el agua y el tolueno, por su carácter polar y anfifílico, es decir por poseer un extremo soluble tanto en hidrocarburos no polares como en compuestos acuosos polares (Ancheyta, J., Trejo, G.; 2004), esto nos explica la razón por la cual los valores de tensión interfacial obtenidos disminuyen a medida que aumenta la concentración de asfalto diluido en el compuesto aromático, en nuestro caso tolueno; donde al estar una gota en contacto con un compuesto insoluble (agua), forman emulsiones regulares donde la fase dispersa viene siendo el agua y la continua la disolución que contiene el asfalto disuelto (Takatsuka, T., Yoshiaki, H.; 2000) esto lo podemos evidenciar en la Figura 22, donde para ambos crudos en estudio el Carabobo y el Ayacucho, presentan el mismo comportamiento, es decir ambos presentan una disminución de tensión interfacial a medida que aumentó la concentración de la disolución preparada con tolueno-asfalto, con una pequeña variación en que los valores de tensión interfacial obtenidos por parte de los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo, ya que los resultados reportados por

este fueron menores a los obtenidos de los asfaltenos provenientes del crudo Ayacucho, lo que nos podría decir que el mismo posee asfaltenos un tanto más estables, recalcando que esta diferencia podría decirse que es despreciable y podría ser producto de las variaciones presentan los mismos de un yacimiento a otro, otra razón por la cual pudo haberse originado esta diferencia es porque el crudo Carabobo se caracteriza por poseer un alto contenido de compuestos con características ácidas, los que les permite a estos adsorberse mejor en una interface agua-aceite (Ancheyta, J.; 2001), dándoles así, un mejor comportamiento al momento de estar en contacto con una interface. Esto concuerda con los resultados obtenidos durante el fraccionamiento, donde los valores de Hidroconversión obtenidos para éste crudo en todos los casos fueron mayores a los reportados por el crudo Ayacucho.

Podemos observar que para valores bajos de concentraciones tan pronto como una interfaz está disponible, las moléculas anfifílicas se adsorben en la interface, permitiendo así que los grupos alquilo se transfieran a una fase menos polar (Ancheyta, J.; 2003), indicando de esta manera, que la agregación afecta la adsorción de componentes en la interface, a diferencia que para concentraciones mayores aproximadamente a partir de 600mg/L, pareciera que estos agregados formados afectan notablemente esta adsorción de los compuestos en la interface haciéndolos casi invariables, es decir que al aumentar la concentración de los grupos anfifílicos en la fase dispersa, nos conlleva a un aumento en el número de moléculas “surfactantes” adsorbidos en la interfaz, hasta que ocurre la saturación de la misma, originando que los valores de tensión interfacial permanezcan constantes, independientemente de el aumento de la concentración de asfaltenos en la disolución.

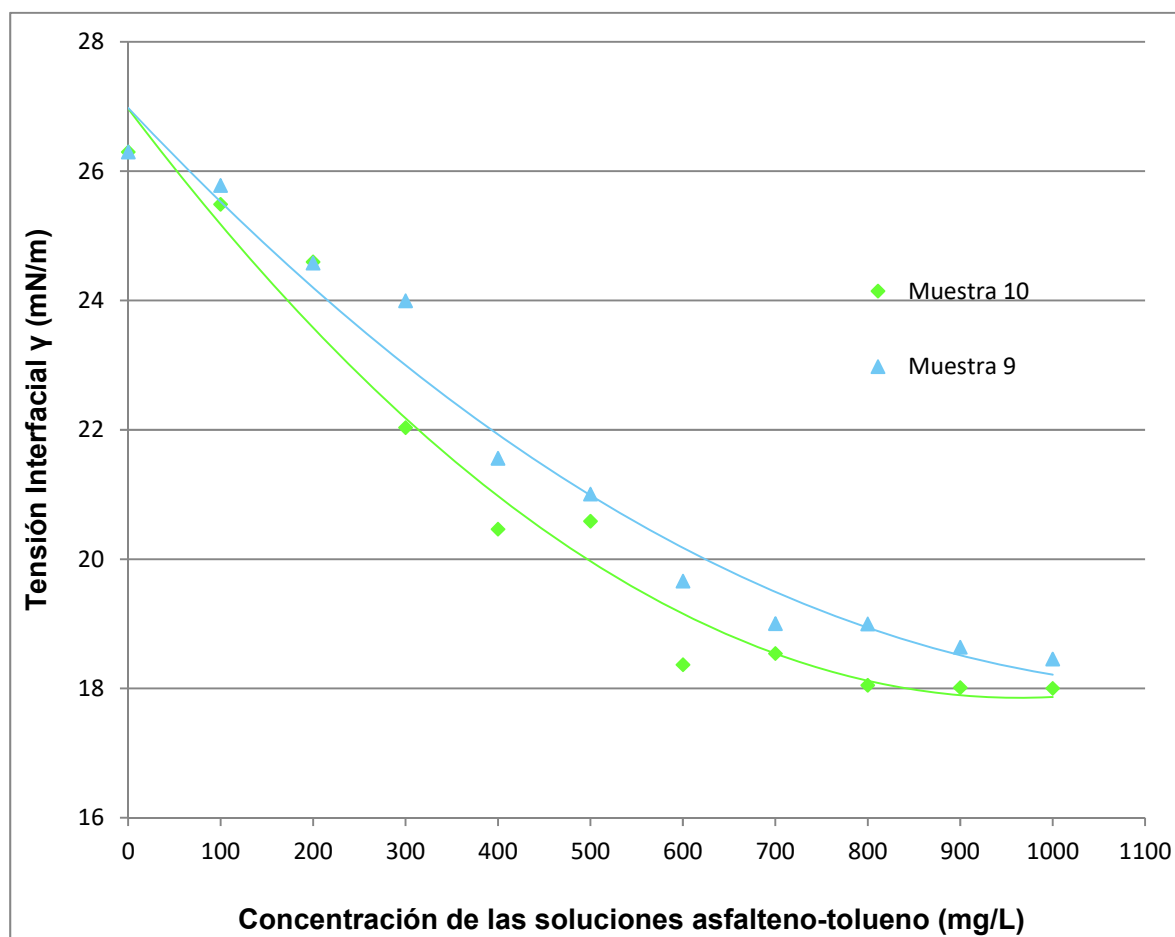


Figura 22. Variación de la tensión interfacial para muestra M10 (Carabobo virgen) y muestra M9 (Ayacucho virgen), en función de la concentración de la solución de asfalteno-tolueno.

Por otra parte, al estudiar el comportamiento de estos agregados de sendos crudos, después de ser sometidos a un proceso de mejoramiento con hidrógeno sin presencia de catalizador, mejor conocido como un tratamiento térmico, podemos observar estos también poseen una disminución en los valores obtenidos de tensión interfacial (Ver Figura 23), pero no difieren mucho de los resultados obtenidos a la de los asfaltenos no tratados, a diferencia de los resultados reportados en cuanto a los agregados derivados de los crudos previamente mejorados pero en presencia de la

actividad catalítica de los catalizadores $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ FeNiNbS másico y el FeS, NiS, NbS mezcla mecánica, donde para los mismos los valores de concentración de las disoluciones de tolueno-agua, fueron menores, comprobando de esta manera la mejora que evidencian los asfaltenos al ser sometidos a un proceso de HDT en presencia de catalizadores. (Ver Figura 24 y Figura 25)

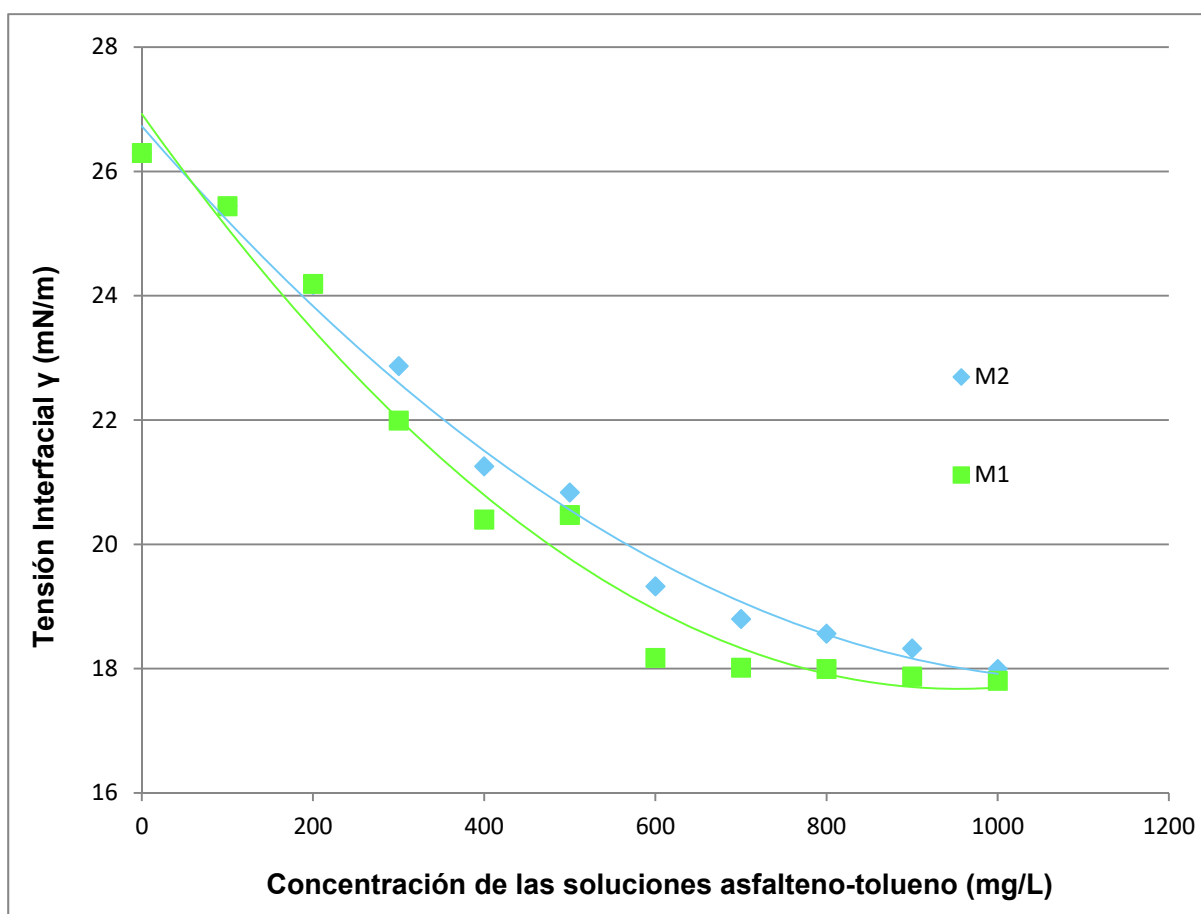


Figura 23. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M1 (Ayacucho hidrotratado) y M2 (Carabobo hidrotratado), de los asfaltenos obtenidos de los crudos luego de ser sometidos a tratamiento térmico.

Ahora bien, estudiando las diferencias obtenidas en las curvas de tensión interfacial entre los catalizadores implementados en esta investigación (Ver Figura 24 y Figura 25), es evidente notar que estas siguen teniendo el mismo comportamiento, con

la diferencia de que las mismas reportan valores menores de tensión interfacial que los obtenidos por parte de los crudos sin implementación de catalizador, destacando que las soluciones implementadas para esta evaluación fueron preparadas bajo las mismas condiciones y concentraciones. Esto nos conlleva a comprobar la actividad “surfactante” emitida por parte de los asfaltenos antes y después del mejoramiento, evidenciando en todas las curvas una disminución de esta propiedad y notando que a partir de concentraciones mayores a 600mg/L las variaciones se hacen casi nulas o despreciables, esto debido a lo ya explicado inicialmente.

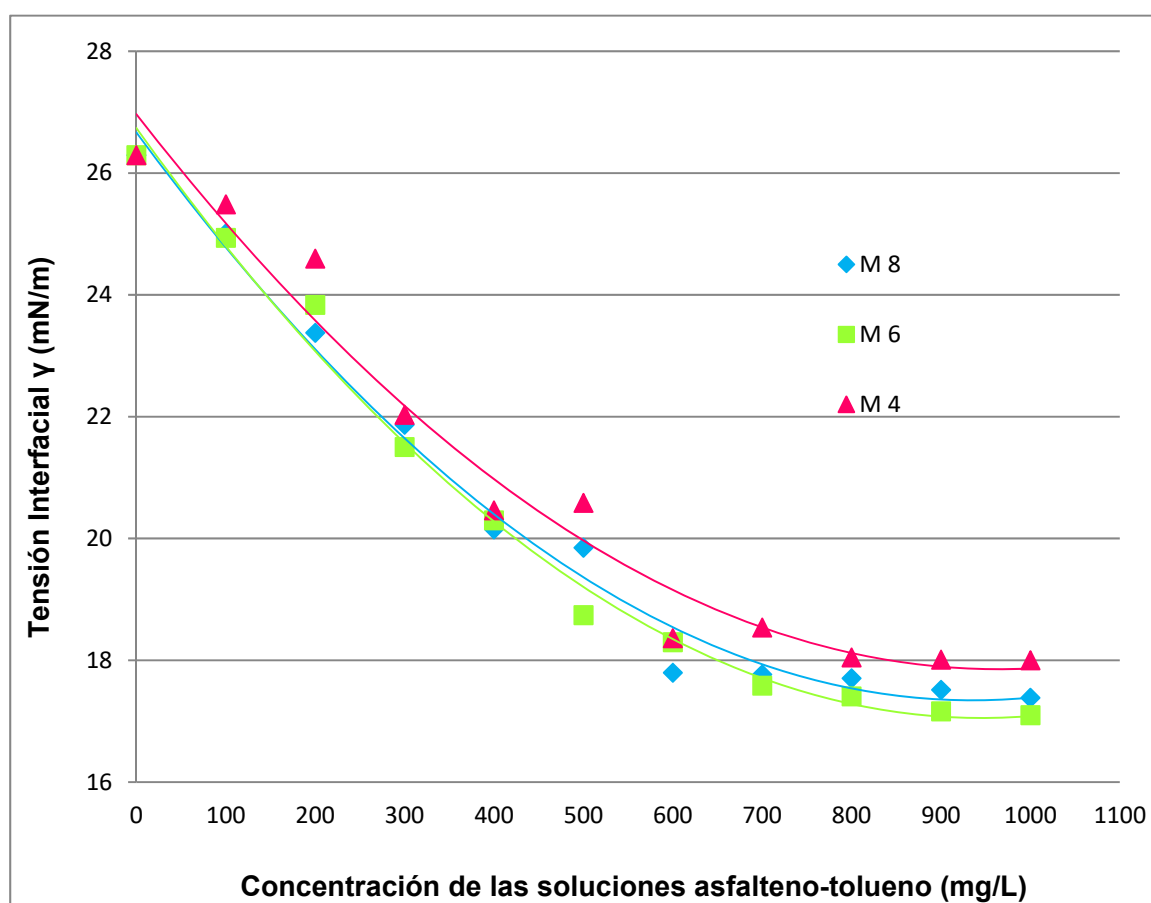


Figura 24. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M4 (Carabobo con CoMoS/ γ -Al₂O₃ hidrotratado), M6 (Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado) y M8 (Carabobo con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado).

Luego de ver el comportamiento de las curvas obtenidas en la Figura 23 notamos una competencia por parte de los catalizadores FeNiNbS másico y el FeS, NiS, NbS mezcla mecánica, donde inicialmente presentan un comportamiento casi idéntico para valores de concentraciones bajas, aproximadamente entre (100 – 300) mg/L, que luego se marca la diferencia para concentraciones elevadas donde para el catalizador másico alcanza menores valores de tensión interfacial que los reportados por el catalizador conformado por la mezcla mecánica, y evidentemente estos dos últimos presentan un mejor comportamiento y por ende una mayor estabilidad los asfaltenos obtenidos luego del proceso de HDT en presencia de CoMoS/ γ -Al₂O₃, destacando que este comportamiento es dado por las condiciones de operación implementadas en este trabajo de investigación.

Siguiendo los mismos lineamientos para el estudio del comportamiento de los asfaltenos presentes en el crudo Carabobo, podemos observar que los asfaltenos provenientes en el crudo Ayacucho presentan una discrepancia inicialmente en cuanto al comportamiento de los valores de tensión interfacial (Ver Figura 25), en este caso para concentraciones bajas el catalizador CoMoS/ γ -Al₂O₃, presenta el mejor comportamiento que luego al aumentar la concentración a valores mayores de 300mg/L los resultados cambian y se ilustra un cambio donde los otros dos catalizadores adoptan un mejor comportamiento para concentraciones elevada, estando al igual que para los asfaltenos del crudo Carabobo una competencia entre los catalizadores FeNiNbS másico y el FeS, NiS, NbS mezcla mecánica, obteniendo finalmente un mejor comportamiento al igual que para el anterior crudo con el catalizador másico.

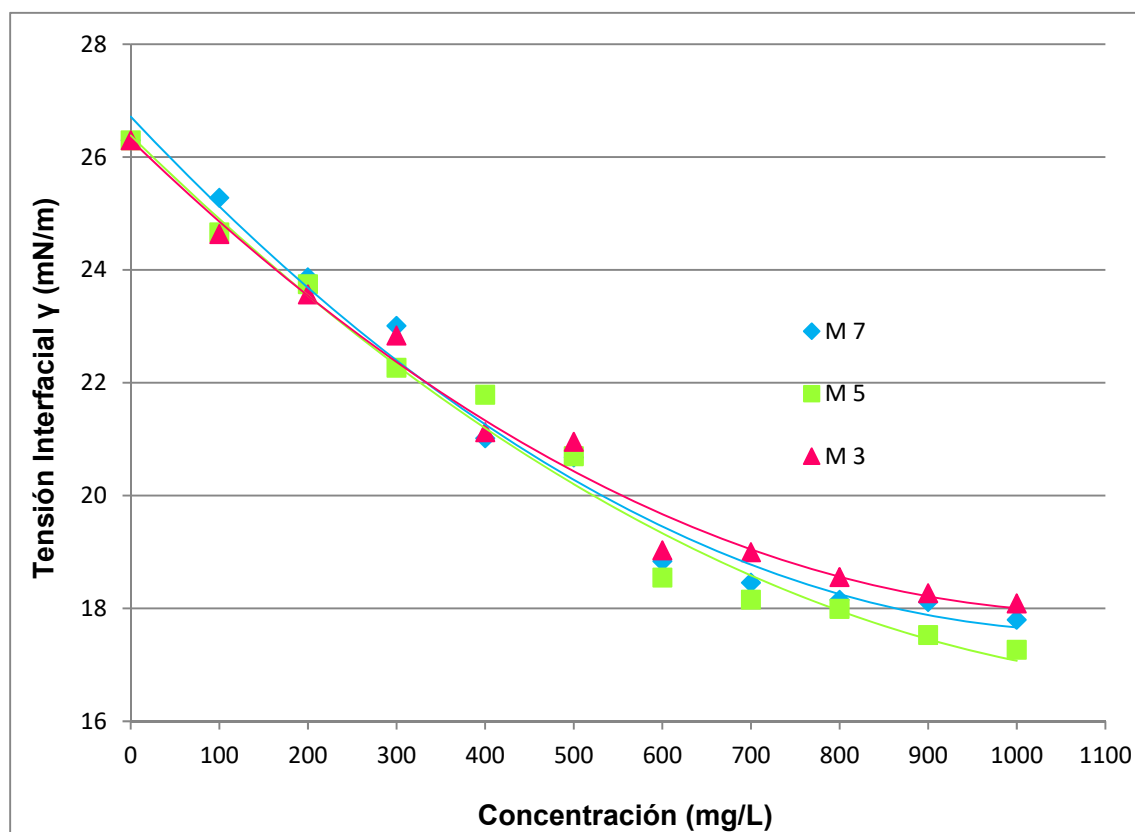


Figura 25. Variación de los valores de tensión interfacial para las muestras M3 (Ayacucho con $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hidrotratado), M5 (Ayacucho con FeNiNbS másico hidrotratado) y M7 (Ayacucho con FeS , NiS , NbS mezcla mecánica hidrotratado).

Ahora bien, después de haber realizado este estudio podemos decir que los asfaltenos antes y después de ser sometidos a procesos de mejoramiento, se comportan del mismo modo, es decir poseen disminuciones de tensión interfacial con respecto a variaciones de las concentraciones de solución preparadas, destacando que estas variaciones entre curvas se deben a las condiciones bajo las cuales se obtienen estos agregados, en otras palabras el comportamiento dependerá del tipo de catalizador implementado para el proceso de HDT y posteriormente la obtención de los mismos. Estos cambios de tensión con respecto a la concentración nos indica que la

agregación afecta la adsorción de los componentes en la interface, y que fundamentalmente esta disminución se debe a la presencia de ácidos carboxílicos responsables del comportamiento tensoactivo del crudo en la emulsiones W/O (Takatsuka, T., Yoshiaki, H.; 2000).

Teóricamente podíamos decir que las razones que sustentan estos resultados puede ser que haya existido alargamiento de la cadena de alquil iónicos lo que se traduce en un aumento de adsorción eficacia (Ancheyta, J.; 2003).

IV.6. DETERMINACIÓN DE LOS POSIBLES CAMBIOS EN LOS GRUPOS FUNCIONALES EN LOS ASFALTENOS HIDROTRATADO Y NO HIDROTRATADO, MEDIANTE ESPECTROSCOPIA IR.

En la Figura 26 y 27, se presentan los espectros de infrarrojo de los asfaltenos obtenidos antes y después de ser sometidos al proceso de mejoramiento:

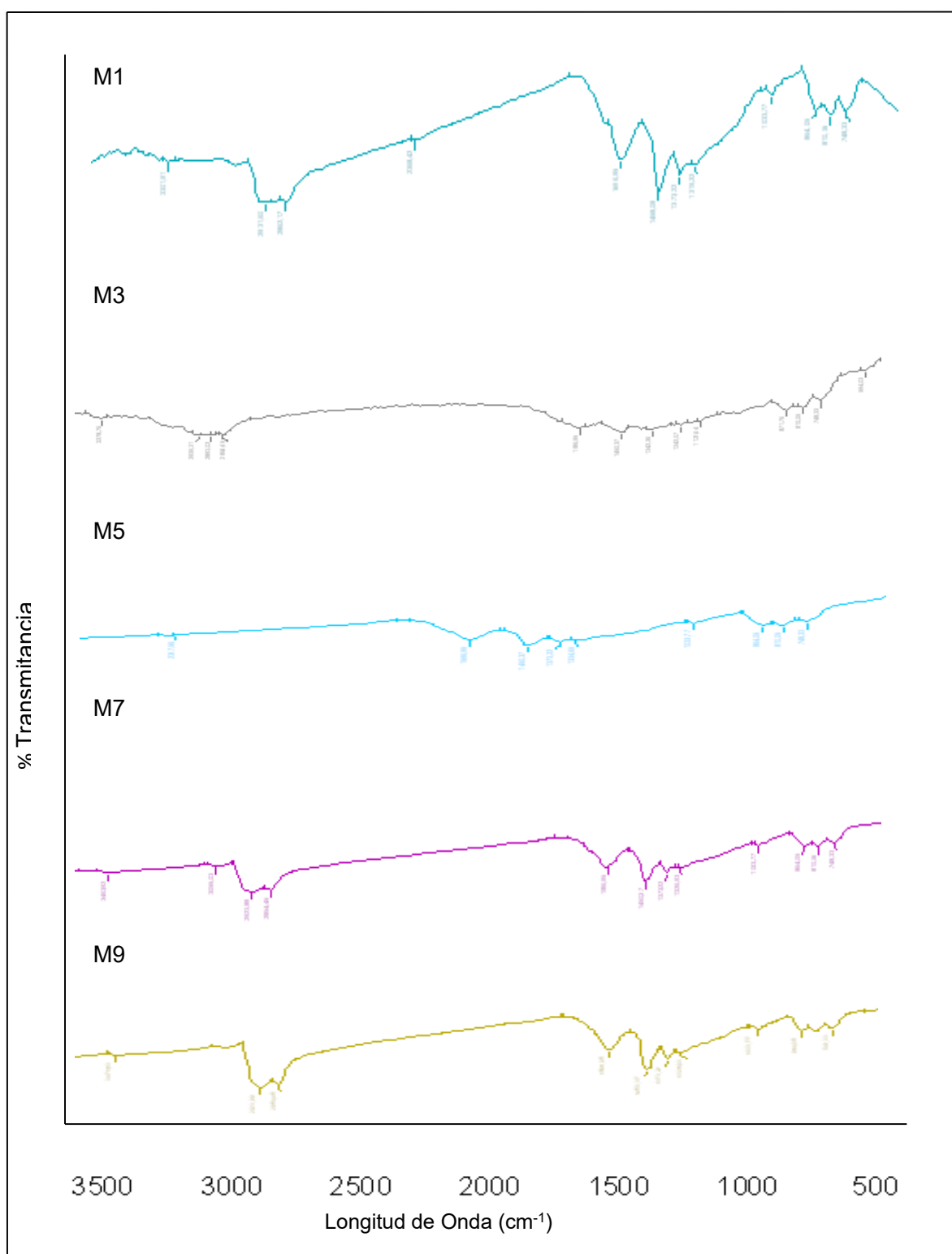


Figura 26. Espectros Infrarrojo de: M1 (Ayacucho hidrotratado), M3 (Ayacucho con CoMoS/ γ -Al₂O₃ hidrotratado), M5 (Ayacucho con FeNiNbS másico e hidrotratado), M7 (Ayacucho con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado) y M9 (Ayacucho vírgen).

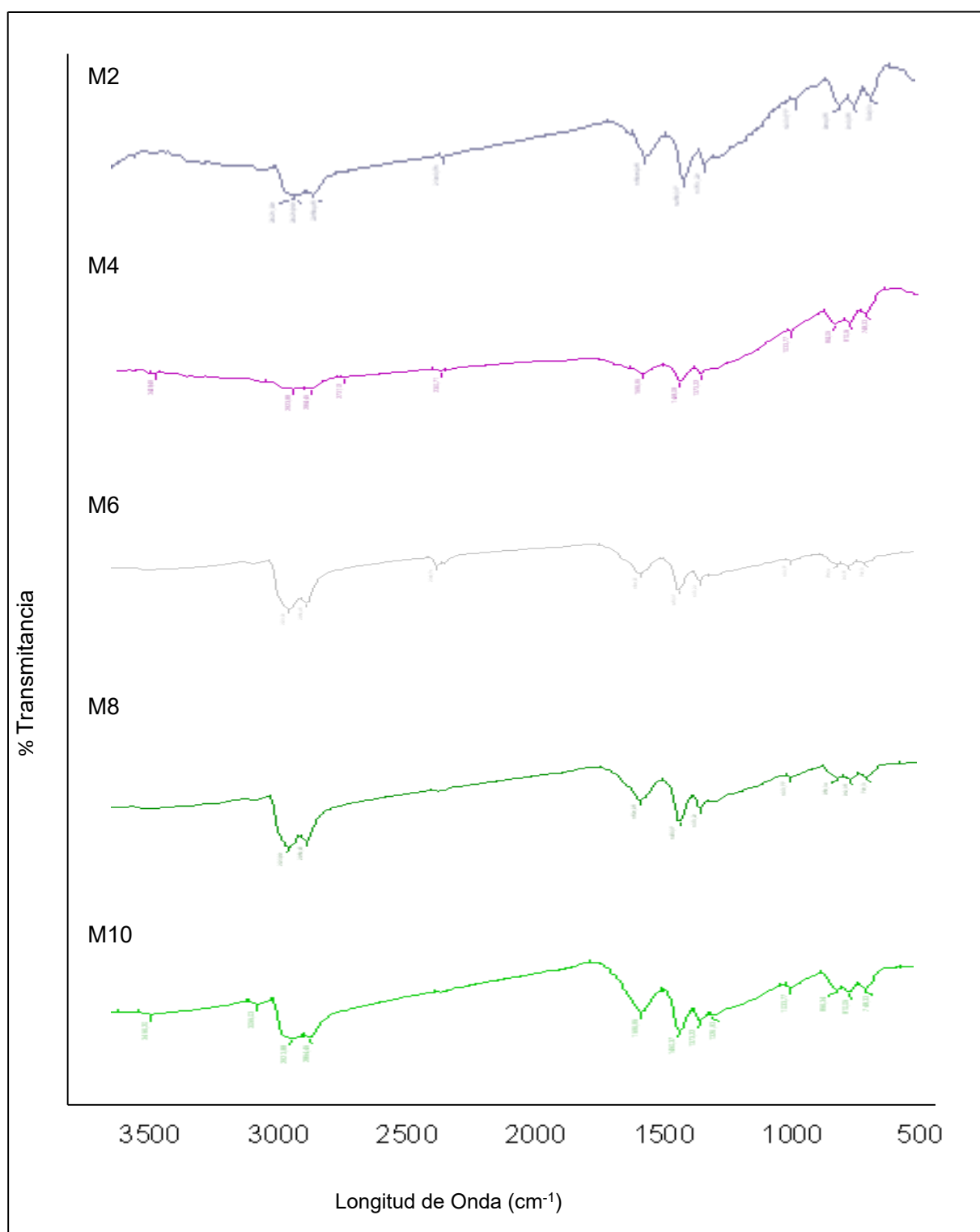


Figura 27. Espectros Infrarrojo de: M2 (Carabobo hidrotratado), M4 (Carabobo con CoMoS/ γ -Al₂O₃ hidrotratado), M6 (Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado), M8 (Carabobo con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado) y M10 (Carabobo vírgen).

En la Tabla XI, se presentan las señales obtenidas en los espectros IR y su posible grupo funcional presentes en los asfaltenos

TABLA XI

FRECUENCIA DE TENSIONAMIENTO DE ENLACES EN LOS ASFALTENOS

ENLACES	FRECUENCIA (cm⁻¹)
Estiramiento O-H, N-H	3500-3100
Estiramiento Csp ² -H	3100-3000
Estiramiento asimétrica Csp ³ -H	3000-2900
Estiramiento simétrica Csp ³ -H	2900-2800
C = C	1600-1590
Flexión -CH ₂	1460-1300
C-O	1300-1000
SO ₂	1033.77
Flexión H fuera del plano aromático	870-740

Las Figuras 26 y 27 muestran los espectros de infrarrojo del asfalto Ayacucho y Carabobo, respectivamente antes y después de ser sometido a HDT.

Los espectros de FITR presentan pocas diferencias, indicando que están presentes los mismos grupos funcionales. En la zona de la huella digital está ubicada por debajo de 1400 cm⁻¹, tampoco se observaron diferencias apreciables, esto nos dice que los asfaltenos obtenidos no presentaron cambios estructurales pronunciados.

IV.7. ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE LOS ASFALTENOS ANTES Y DESPUÉS DE SER HIDROTRATADOS.

De acuerdo a lo evaluado, los crudos sometidos a reacciones de HDT aumentaron su estabilidad con respecto a los del crudo sin tratamiento, al estar en contacto con un agente precipitante (n-heptano).

En la Figura 28 se muestran los valores de dispersión de los crudos obtenidos a las reacciones de HDT. En las dosis de 100 y 200 μL las muestras M1, M3 y M5 presentaron la misma estabilidad siendo este valor de un 50%, a diferencia de M7 donde para estas dosis agregadas la estabilidad fue inicialmente nula y luego aumento aproximadamente a un 20%, donde esta muestra estuvo por debajo de todos los valores de estabilidad obtenidos en esta prueba. Para las dosis de 300 μL los valores de dispersión fue el siguiente: $M1 > M5 > M3 > M7$, es decir en el crudo Ayacucho el que tuvo una mayor estabilidad del asfalteno en el crudo fue cuando se utilizó el HDT sin catalizador, esto posiblemente porque esta reacción favoreció la hidrogenación de anillos aromáticos que el rompimiento de enlaces C-C, haciéndola más estable que el crudo virgen, otra razón que explique este resultado podría ser que la estabilidad para M1, puede también ser producto de las resinas y el conjunto completo por el cual esta conformado el crudo, donde por efectos de las condiciones térmicas aplicadas, partes de estos asfaltenos pasaron a formar parte de las resinas, ocasionando un aumento de las mismas y por ende se reflejó en un aumento de la estabilidad en esta muestra.

Con esto se pudo indicar que el crudo Ayacucho fue mejorada su estabilidad por las reacciones de HDT, indicando de esta manera que el catalizador propuesto por el Laboratorio de Catálisis de la FACYT, proporcionó la mejor estabilidad a los asfaltenos presentes en este crudo.

Por otra parte podemos observar el valor de estabilidad obtenida para las muestras M1, M3 y M7, para una dosis de 400 μL fue idéntico ya que estas presentaron el mismo valor de estabilidad, traducéndose esto en que las muestras HDT con el catalizador comercial ($\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y el mezcla mecánica ($\text{FeS}, \text{NbS}, \text{NiS}$),

presentaron el mismo comportamiento que el reportado por la muestra que fue sólo sometida a condiciones térmicas, pudiendo decir que en este punto dichos catalizadores no ejercieron ningún efecto, a diferencia del catalizador másico el cual en este punto obtuvo un 15% más de estabilidad que el reportado por las restantes muestras, del mismo modo para la dosis de 500 μL , dichas evaluaciones presentaron el mismo comportamiento, donde solo en este caso el valor de estabilidad presentado por M3 y M7 fue el mismo, y aunque la diferencia de estabilidad reportada por la M5 y M1 no es muy grande el valor de esta última sigue siendo mayor, pudiendo decir que la mejor estabilidad proporcionada a este crudo bajo las condiciones de operación implementadas fueron dadas por el catalizador FeNiNbS, sintetizado en el Laboratorio de Catálisis de la FACYT.

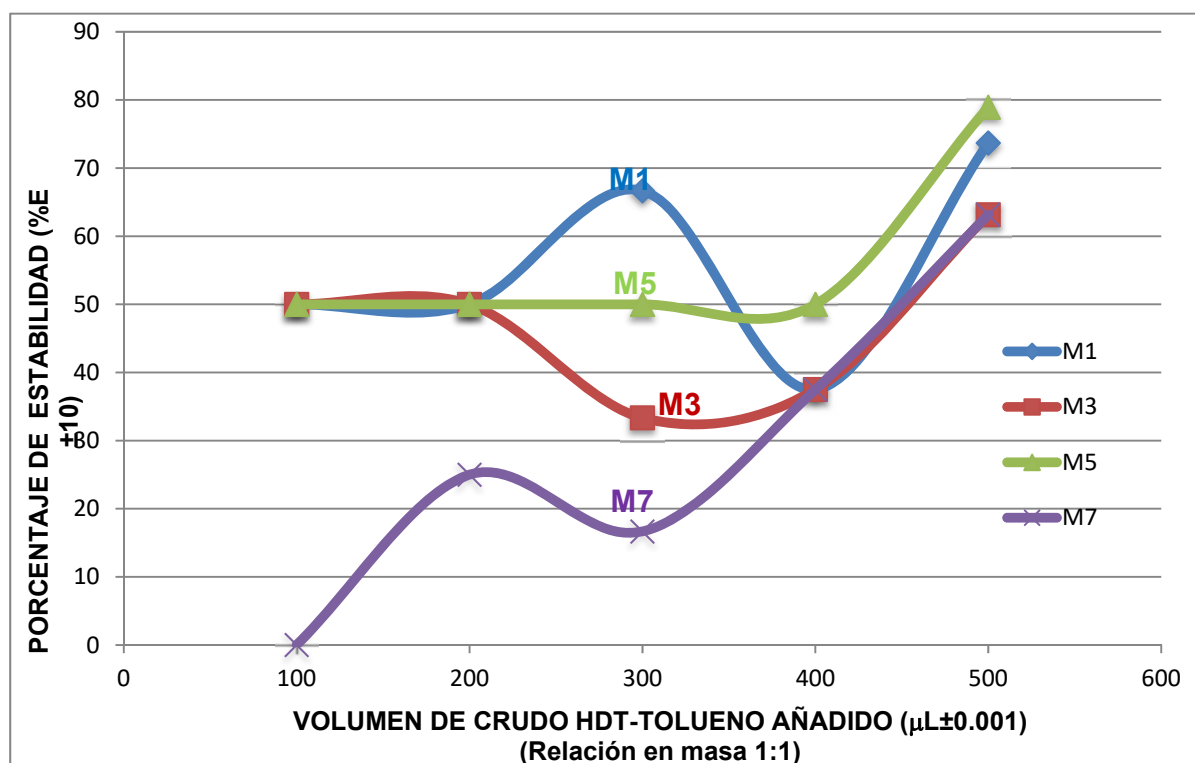


Figura 28. Porcentaje de estabilidad obtenido en la prueba de dispersión para las siguientes muestras: M1 (Crudo Ayacucho hidrotratado), M3 (Crudo Ayacucho con $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hidrotratado), M5 (crudo Ayacucho con FeNiNbS másico hidrotratado) y M7 (Crudo Ayacucho con mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) hidrotratado).

En la figura 29, se muestran las curvas de dispersión para el crudo Carabobo, observándose que para dosis 100 μL , todas las muestras presentaron el mismo valor de estabilidad con excepción de la M4, donde su estabilidad fue nula ante esta dosis, resultando esto nuevamente un mejor comportamiento para los catalizadores másicos y mezcla mecánica con respecto al catalizador comercial que en este caso no aportó ningún cambio a la estabilidad de los asfaltenos. Para la dosis de 200 μL la estabilidad el crudo fue la siguiente $M6 > M4 > M8 = M2$, donde el comportamiento del catalizador másico se mantiene y el de mezcla mecánica cae a cero, indicando esto que el comportamiento del catalizador másico es más constante y menos invariable que el del catalizador mezcla mecánica en ambos crudos. Para las siguientes dosis de 300, 400 y 500 μL , observamos que los valores de estabilidad para todas las muestras aumentaron, siendo muy evidente que el comportamiento presentado por el catalizador $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el FeNiNbS másico fue el mismo, a diferencia de que los valores de estabilidad reportados por este último catalizador siempre estuvieron por encima a los reportados por el catalizador comercial, siendo en general un 20% mayor (ver Figura 29).

El crudo Carabobo obtenido con la condición M6 fue el que presentó la mayor estabilidad de sus asfaltenos en el crudo y también fue el que tuvo más alta hidroconversión (ver Tabla IX), es decir, en las condiciones de trabajo este fue el mejor tratamiento realizado, debido que cumple con dos resultados muy importantes.

Comparando con el crudo Ayacucho, se puede decir lo siguiente, a pesar que ambos crudos provienen de la Faja Petrolífera del Orinoco, y ambos son extrapesados, estos presentaron comportamientos muy distintos antes las reacciones de HDT, esto nos indica la complejidad de las muestras, donde ambos crudos deben presentar diferencias químicas y estructurales de los asfaltenos, aunque para este crudo la mejor hidroconversión obtenida fue la presentada por catalizador mezcla mecánica.

Podemos observar que para las Figuras 28 y 29, la estabilidad proporcionada a los asfaltenos contenidos muestras sometidas a HDT con el catalizador mezcla

mecánica no fueron las mejores, indicando esto que dicho catalizador aunque presentó una alta hidroconversión no produjo cambios relevantes en la estabilidad de dichos agregados en los crudos.

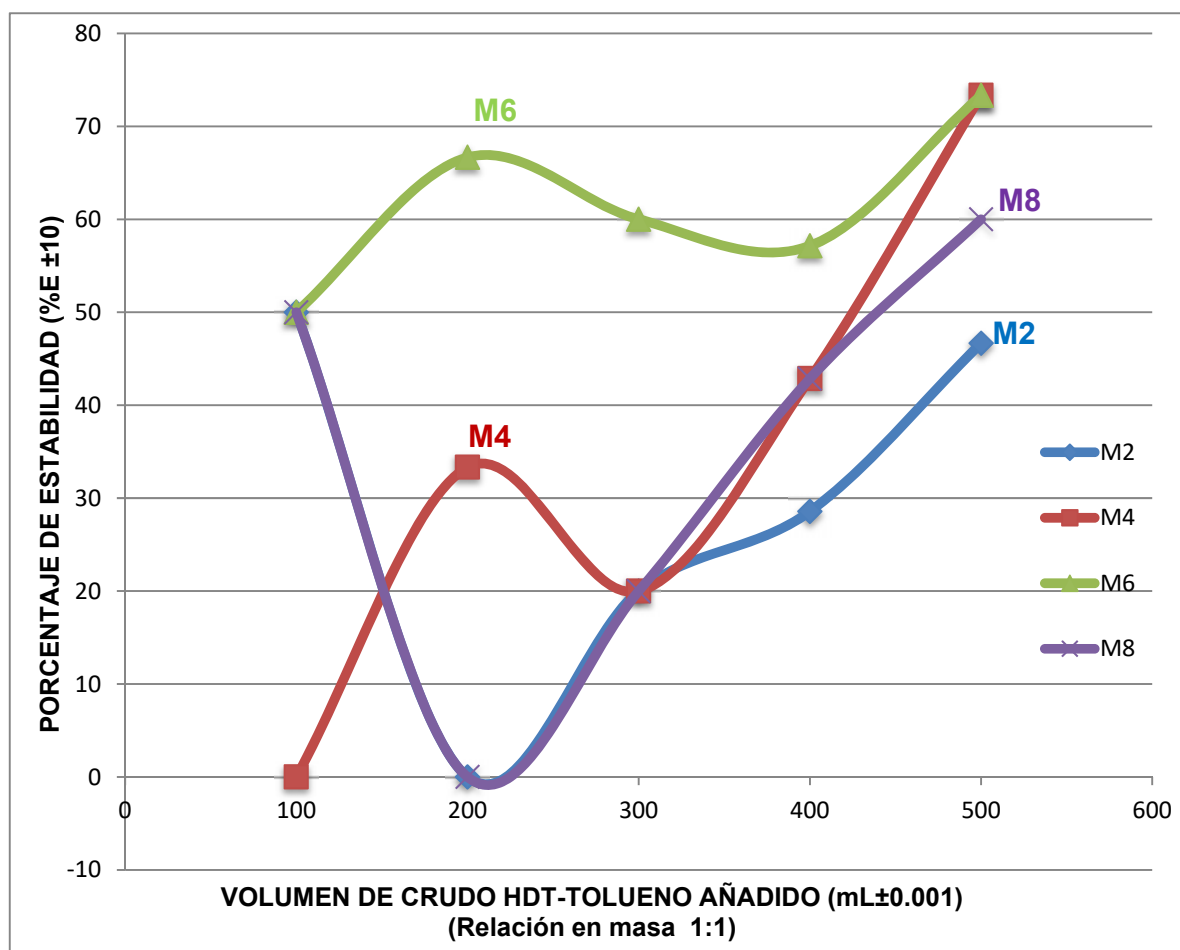


Figura 29. Porcentaje de Estabilidad obtenido en la prueba de dispersión para las siguientes muestras: M2 (Crudo Carabobo hidrotratado), M4 (Crudo Carabobo con CoMoS/ γ -Al₂O₃ hidrotratado), M6 (Crudo Carabobo con FeNiNbS másico hidrotratado) y M8 (Crudo Carabobo con FeS, NiS, NbS mezcla mecánica hidrotratado).

En general, evaluando la actividad realizada por los catalizadores el que presentó mejor comportamiento para ambos crudos fue el FeNiNbS másico ya que las muestras M5 y M6 fueron las que produjeron una mayor conversión. Del mismo modo

se puede decir también que los asfaltenos presentes en el crudo Ayacucho presentan una mayor inestabilidad a los presentes en el crudo Carabobo ya que estos últimos siempre presentaron menor cantidad de precipitado, lo cual es producto de la diferencia de °API que poseen entre ellos.

IV.8. COMPARACIÓN DE LA EFECTIVIDAD Y LA VARIACIÓN QUE PRODUCE CADA CATALIZADOR SOBRE LOS ASFALTENOS EN EL PROCESO DE HDT.

Los catalizadores juegan un papel de vital importancia en los procesos de HDT, ya que la actividad catalítica que estos realizan sobre los crudos incide directamente en el comportamiento de los asfaltenos al ser precipitados. Esto es evidente al ver como varían los porcentajes de hidroconversión de los asfaltenos reflejados en la Figura 19 y la Figura 20, donde se encontró que para el catalizador FeNiNbS másico y el compuesto por FeS, NiS, NbS mezcla mecánica, se obtienen los mejores valores de conversión, siendo estos aproximadamente alrededor de 50% para ambos crudos en estudio, observando de esta manera que presentan un comportamiento similar y que su actividad catalítica va a depender de las características que presente cada uno, a diferencia de los valores de hidroconversión obtenidos por parte del catalizador comercial CoMoS/ γ -Al₂O₃, donde los mismos no superaron relevantemente a los porcentajes de conversión bajo condiciones térmicas durante el proceso de HDT, pudiendo decir que los catalizadores obtenidos en el Laboratorio de Catálisis de la FACYT, poseen un mejor comportamiento y eficacia con respecto al catalizador comercialmente utilizado bajo las condiciones de reacción implementadas en esta investigación.

Por otra parte en las pruebas de estabilidad, obtenemos una discrepancia entre la prueba de UF y la de dispersión, donde en la primera el mejor resultado aportado es el obtenido por el catalizador comercial CoMoS/ γ -Al₂O₃, por el contrario para los otros dos catalizadores propuestos el FeNiNbS másico y el FeS, NiS, NbS mezcla mecánica, los cuales presentan un comportamiento prácticamente idéntico durante la evaluación

de el UF, esta discrepancia se consideró irrelevante, ya que la misma se encuentra dentro del margen de error que origina esta prueba, mientras que para los resultados de estabilidad de los asfaltenos obtenidos en la prueba de dispersión, el mejor resultado obtenido fue presentado por el catalizador FeNiNbS másico, debido a que para ambos crudos fue el que presentó una mayor estabilidad, reflejándose directamente en una menor cantidad de asfaltenos precipitado, caso contrario a lo observado con el catalizador mezcla mecánica (FeS, NiS , NbS), donde sus porcentajes de hidroconversión fueron relevantemente buenos, pero por el contrario no aportó ningún tipo de cambio sobre la estabilidad de los agregados ante el contacto de agentes precipitantes, pudiendo determinar que este catalizador no es el más efectivo para el tratamiento de asfaltenos .

En cuanto a los valores de tensión interfacial, los resultados en general nos sugieren que el mejor comportamiento es el proporcionado por el catalizador másico ya que para ambos crudos extrapesados Carabobo y Ayacucho, este proporciona los menores valores de tensión lo que concuerda con la prueba de dispersión, pudiendo predecir que la mejor efectividad presentada, viene dada por el catalizador FeNiNbS másico, y aunque la variación con respecto al catalizador conformado por la mezcla mecánica no es muy relevante, esta pequeña variación nos permite decir que el catalizador másico proporciona mejores características a los asfaltenos presentes en los crudos.

IV.9. ANÁLISIS DE LA RENTABILIDAD ECONÓMICA DE LA PROPUESTA

Esta investigación se fundamenta en la descripción del análisis relacionado con los gastos asociados a la adquisición de cada uno de los catalizadores, para llevar a cabo la realización de las reacciones de HDT, los cuales van a depender del tipo de catalizador implementado, es decir, para el catalizador comercial se tomará en cuenta el costo de obtención, mientras que para los otros dos catalizadores en vista de que no se encuentran comercialmente en el mercado, para estos se calculó el costo de síntesis de

cada uno, los cuales a su vez fueron subdivididos en costos por materia prima, materiales y por servicios básicos.

Materia Prima:

- ✓ Solventes.
- ✓ Sales
- ✓ Complejos
- ✓ Gas.

Materiales:

- ✓ Beaker
- ✓ Agitadores
- ✓ Papel de filtro

Costos por Servicios:

- ✓ Energía eléctrica.
- ✓ Agua.

o COSTOS ASOCIADOS PARA LA SÍNTESIS DEL CATALIZADOR FeS, NiS, NbS MEZCLA MECÁNICA

Para la obtención de este catalizador se lleva a cabo la síntesis de casa uno de los catalizadores por separado, a continuación se presentan los costos asociados para cada uno de estos:

✓ Obtención del sulfuro de hierro (FeS)

El sulfuro de hierro se consiguió su costo directamente, por lo cual no se especificó en tabla los componentes requeridos para su síntesis.

TABLA XII

COSTOS DE ADQUISICIÓN DEL CATALIZADOR SULFURO DE HIERRO

<i>Sulfuro de hierro (FeS)</i>	
Cantidad (g)	10
Costo (\$)	41,8
Total (\$)	41,8

✓ **Obtención del sulfuro de niobio (NbS)**

TABLA XIII

COSTOS DE MANUFACTURA DEL CATALIZADOR SULFURO DE NIOBIO (NbS)

<i>Materia Prima/Insumos</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Costo (\$)</i>
Peroxonioobato de amonio (NH ₄) ₃ [Nb(OO) ₄] (g)	30	25,8
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) (mL)	150	0,22
Pentacloruro de niobio (NbCl ₅) (g)	10	33,14
Cilindro de nitrógeno (N ₂)	1	23,26
Etanol (C ₂ H ₅ OH) (L)	1	34,42
Ácido oxálico	5	21,89
Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	500	31
Sulfuro de amonio (NH ₄ SO ₃) (mL)	25	26,3
Energía eléctrica (Kw/h)*	8	38,16
Total		234,21

✓ Obtención del sulfuro de níquel (NiS)

TABLA XIV
COSTOS DE MANUFACTURA DEL CATALIZADOR SULFURO DE NIQUEL
(NiS)

<i>Materia Prima/Insumos</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Costo (\$)</i>
Nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g)	20	40,74
Cilindro de nitrógeno (N_2)	1	23,26
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (L)	1	34,42
Ácido oxálico (g)	5	21,89
Hidróxido de amonio (NH_4OH) (mL)	500	31
Sulfuro de amonio (NH_4SO_3) (mL)	25	26,3
Energía eléctrica (1Kw/h)*	8	38,16
Total		215,77

El costo total de la fabricación del catalizador FeS, NiS, NbS mezcla mecánica viene expresado como:

TABLA XV
COSTO TOTAL DE MANUFACTURA DEL CATALIZADOR MEZCLA
MECANICA (FeS, NiS, NbS)

<i>Catalizador</i>	<i>Costo (\$)</i>
Sulfuro de niobio (NbS)	234,21
Sulfuro de hierro (FeS)	41,8
Sulfuro de níquel (NiS)	215,77
TOTAL	491,78

o **COSTO DEL CATALIZADOR COMERCIAL SULFURO DE COBALTO MOLIBDENO SOPORTADO EN ALÚMINA**

TABLA XVI

COSTO DE ADQUISICIÓN DEL CATALIZADOR SULFURO DE COBALTO MOLIBDENO SOPORTADO EN ALÚMINA

Cantidad (g)	20
Costo (\$)	120
Total (\$)	120

o **COSTOS ASOCIADOS PARA LA SÍNTESIS DEL CATALIZADORE FeNiNbS MÁSICO**

TABLA XVII

COSTO DE MANUFACTURA DEL CATALIZADOR HIERRO NIQUEL NIOBIO AZUFRE MÁSICO (FeNiNbS)

Materia Prima/Insumos	Cantidad	Costo (\$)
Nitrato de hierro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10g	34,48
Nitrato de niquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	20 g	40,736
Nb_2O_5 (g)	10	28,88
Cilindro de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	1	158,23
Cilindro CS_2 en n-heptano	1	150,50
Energía eléctrica (1Kw/h)*	8	38,16
TOTAL		450,99

(*) 1Kw/h= 4,77\$

Es importante destacar que el costo de manufactura de estos catalizadores sintetizados en el Laboratorio de Catálisis de La FACYT, son mucho más elevados que el costo de adquisición del catalizador comercial, lo que se traduce en una mayor inversión para la realización de reacciones de HDT, tanto a nivel de laboratorio como al extrapolarlos para grandes producciones que pudieran realizarse a nivel comercial, por otra parte, después de haber llevado a cabo esta investigación y observar los resultados obtenidos con dichos catalizadores propuestos, se puede observar que tanto los valores de hidroconversión, como los valores de estabilidad, en general superaron a los obtenidos por el catalizador comercial. Esto nos asegura el mejoramiento proporcionado ambos crudos, traducándose esto en otras palabras en una reducción de asfaltenos precipitados y esto a su vez trae consigo una disminución de los problemas que ocasionan los asfaltenos en las empresas petroleras como lo es taponamiento de los ductos petroleros, lo que reduciría directamente gastos mayores por paradas de plantas, envenenamiento de los catalizadores presentes en otras unidades de conversión, y por ende asegurando el alargamiento de la vida útil tanto de los equipos como de los otros catalizadores implementados durante los procesos de fraccionamiento de los crudos extra pesados, y tomando en cuenta que el mayor porcentaje de crudos presentes en los suelos venezolanos son del tipo pesado y extrapesados y los equipos de fraccionamiento que poseen las industrias petroleras venezolanas están diseñados para trabajar con crudos livianos, es una opción completamente factible, ya que aunque a primera vista observemos que son más costosos estos catalizadores propuestos, por otra parte los cambios que origina en los crudos son muy significativos y a su vez se aseguraría el bienestar de equipos que en caso de sufrir daños, los gastos que generarían por suplantación o reparación serían relevantemente enormes siendo esta propuesta una buena alternativa de cambio, originando así disminución de costos y aumento de ganancias en la industria petrolera.

IV.10. DISCUSION GENERAL

Al evaluar el efecto de las reacciones de hidrotratamiento sobre los asfaltenos contenidos en los crudos extrapesados Carabobo y Ayacucho, los cambios en la fracción de los asfaltenos son claramente apreciables e indican que al someter dicha carga al proceso de HDT y bajo la presencia de catalizadores comerciales y sintetizados en el Laboratorio de Catálisis de la FACYT, generaron cambios a nivel estructural de los asfaltenos, siendo la principal y la más evidente la reducción de la cantidad de asfaleno presentes en el crudo, del mismo modo aquellos crudos que fueron sometidas a reacciones de HDT sin presencia de catalizador presentaron cambios estructurales, pero en este caso fue por la actividad térmica a la cual fue sometido, esto concuerda con investigaciones anteriormente realizadas, donde se reportan disminuciones apreciables del contenido de asfaleno luego de someter cargas reales a este tipo de procesos (Ancheyta, J.; 2001. Trejo, G.; 2004), en donde de la misma manera se reporta disminución de la cantidad de asfaltenos obtenidos una vez sometidos a procesos de mejoramiento en nuestro caso HDT, y aunque en esta investigación se implementaron dos catalizadores no usados a nivel industrial, estos presentaron un mejor comportamiento bajo las condiciones de estudio implementadas que en la mayoría de las pruebas realizadas fueron mejores que las presentadas por el catalizador comercial, donde tanto para las caracterizaciones como para los porcentajes de conversión obtenidos fueron mejores.

Con respecto al UF, los asfaltenos de los crudos Carabobo y Ayacucho, obtenidos después de las reacciones de HDT, fueron más estables obteniéndose los valores más altos de de UF en donde se utilizó los catalizadores comerciales, pero esta estabilidad es realizada al asfaleno separado del crudo. También se pudo inferir que los catalizadores comerciales generan unos asfaltenos con menor poder de agregación en un disolvente aromático. En el caso de los valores de dispersión va a depender del crudo evaluado, para el caso del crudo Carabobo el que dió mayor estabilidad fue cuando se utilizó el catalizador FeNiNbS másico, del mismo modo ocurrió con el crudo Ayacucho, que aunque presentó variaciones entre la reacción HDT sin catalizador y la

reacción HDT con FeNiNbS másico, en general el mejor comportamiento encontrado por este último catalizador (Ver Figura 28 y 29), pudiendo inferir finalmente que el catalizador compuesto por la mezcla mecánica (Ver Tabla IX) aunque originó la máxima hidroconversión, éste no proporciona estabilidad a los restantes asfaltenos que quedan en el crudo por lo que se puede determinar que dicho catalizador no es el más efectivo. Esto nos dice que los asfaltenos deben presentar diferencias a pesar que son crudos provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Con respecto al comportamiento de los asfaltenos sometidos a una interface insoluble, se obtuvieron para todas las muestras un comportamiento similar, donde las variaciones presentadas se deben al tratamiento a los cuales fueron sometidos estos crudos, obteniendo que para aquellos asfaltenos precipitados posteriormente de la aplicación de HDT los valores de tensión interfacial decrementaron, lo cual indica que efectivamente hubo mejoramiento de los asfaltenos presentes en las muestras, ya que las moléculas de asfaltenos disminuyeron su tamaño, lo cual les permitió un aumento del número de moléculas en la interface, por lo cual para mismos valores de concentración los resultados obtenidos de tensión interfacial fueron menores. Estos valores disminuyen aproximadamente igual a medida que la concentración de solución preparada aumentó, haciéndose aproximadamente a partir de 600mg/L casi invariables, lo que nos dice que la interface fue saturada, es decir no permite la adición de más moléculas en la misma, colocándose éstas entonces hacia el centro de la gota donde se les imposibilita la interacción con el solvente inmiscible, por lo cual la tensión se mantiene invariable.

Los espectros de IR indicaron que desde el punto de vista de grupos funcionales la variación no es evidente para el asfaltano post-HDT, sin embargo se registran pequeñas variaciones en los espectros, indicativos de posibles cambios estructurales del asfaltano.

Con respecto a los costos de manufactura obtenidos de cada catalizador, y aunque los catalizadores propuestos por el Laboratorio de Catálisis de la FACYT fueron

más elevados con respecto al comercial, podemos ver que del mismo modo en que fueron más costosos igualmente los cambios generados en las moléculas de asfaltenos tanto por estabilidad como por hidroconversión fueron relevantemente mejores, pudiendo decir que estas diferencias de costos, se ven compensadas por la actividad catalítica que realizan los mismos y por los cambios y mejoras que estos producen sobre los asfaltenos contenidos en los crudos.

Finalmente, después de ver este trabajo de investigación, se observó que el mejor catalizador implementado, y considerando los puntos más importantes para la evaluación del mejoramiento de asfaltenos, hidroconversión y estabilidad, obtuvimos que fueron dadas por el catalizador FeNiNbS.

CONCLUSIONES.

- ✓ El HDT llevado a cabo bajo las condiciones empleadas, genera un efecto sobre el asfalteno de los crudo Ayacucho y Carabobo, quienes exhiben cambios.
- ✓ El porcentaje m/v de asfaltenos de ambos crudos disminuyen después del HDT.
- ✓ La mayor hidroconversión presentada para el crudo Ayacucho fue con el catalizador mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS).
- ✓ La mayor hidroconversión presentada para el crudo Carabobo fue con el catalizador FeNiNbS másico.
- ✓ La cantidad de asfaltenos precipitados después del proceso de hidrotratamiento con catalizador es menor a la obtenida en los crudos vírgenes. (Repetida)
- ✓ El catalizador mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) presentó una conversión de asfaltenos aproximadamente 3 veces mayor que la obtenida con el catalizador comercial CoMoS/ γ -Al₂O₃ para el crudo Ayacucho.
- ✓ El catalizador FeNiNbS másico mostró sinergia en el crudo Carabobo.
- ✓ Los asfaltenos aumentaron su estabilidad luego de ser hidrotratados para ambos crudos, encontrándose un aumento en los valores de UF respecto a los del crudo virgen.

Conclusiones y Recomendaciones.

- ✓ Para ambos crudos la Tensión Interfacial disminuyó a medida que aumentó la disolución preparada de tolueno-asfaleno.
- ✓ El catalizador FeNiNbS másico, fue el que proporcionó mas estabilidad a ambos crudos en la prueba de dispersión.
- ✓ El costo de manufactura de los catalizadores FeNiNbS másicos y el mezcla mecánica (FeS, NiS, NbS) fueron mas elevados que el costo de adquisición del catalizador CoMoS/ γ -Al₂O₃.

RECOMENDACIONES.

- ✓ Realizar las reacciones HDT a los crudos extrapesados y residuos al vacío en un reactor de flujo continuo
- ✓ Realizar el estudio de la estabilidad de los asfaltenos por las resinas obtenidas al HDT a los crudos Carabobo y Ayacucho.
- ✓ Realizar medidas de masas moleculares y análisis elemental al los asfaltenos obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

1. BARBERII, Efrain E. ***"El Pozo Ilustrado"***. Programa de educación petrolera (PDVSA) 5ta Edición. Caracas, Mayo 2001
2. DELGADO, José Gregorio. ***"ASFALTENOS, Composición, Agregación y Precipitación"***. CUADERNO FIRP S369-A. Universidad De Los Andes. Mérida – Venezuela. Septiembre de 2006
3. DÁVILA, A. ***"Floculación de Asfaltenos Parte III"***, Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, (1997).
4. GROENZIN H., MULLINS O., *J. PHYS. CHEM. A*, 103, 50, (1999).
5. HEINEMANN J., ***"Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils"*** pp. 22-39, Marcel Dekker,INC, New York, (1994).
6. YARRANTON H., ALBOUDWAREJ H., JAKHER R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 8 (2000).
7. GARCYA M. y CARBOGNANI L., ***"Characterization of Polarity-Based AsphalteneSubfractions"***, Department of Chemical Engineering, University of Michigan, 2300 Hayward St., Ann Arbor, Michigan (2004).
8. HIRSCHBERG A. ***"Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column"***, 89-94. (1988)

9. CROTTI M., LABAYEN I., LIANO S., **Asfaltenos de petróleo: problemática generada y mecanismos de biodegradación posibles** Rev. Latinoam. Microbiol.; 43 (3): 143-150. (2001)
10. RIGEL E., LEO'N O., CONTRERAS E, CARBOGNANI L, TORRES G, ESPIDEL J, y ZAMBRANO A, **"Assessment of Asphaltene Stability in Crude Oils Using Conventional Techniques"**, Energy & Fuels", 1583-1590. (2004)
11. RASTEGARI K, SVRCEK W. Y., y YARRANTON H.W., **Kinetics of Asphaltene Flocculation**, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6861-6870 (2004).
12. CASTILLO J., Hung J., GONCALVES S., y REYES A., **"Study of Asphaltenes Aggregation Process in Crude Oils Using Confocal Microscopy"**, Energy & Fuels, 698-703.(2004)
13. ALAYON, Mario. **"Asfaltenos - Ocurrencia y floculación"**. Cuaderno FIRP N° 369PP. Universidad De Los Andes. Mérida-VENEZUELA. Marzo 2004.
14. MARTÍNEZ, R Anibal. **"La Faja"**. Editado por Sincor Oriente. P 25-29, 49-51, 72-76, 93-95. Caracas, 2000.
15. KUM, H.; GARCÍA, J.; MORALES, A.; CAPRIOL, P.; GALIASSO, R.; DE SALAZAR, A. **"HDT de crudos pesados y residuos"**. Revista Técnica de INTEVEP, 17-27. 1985.
16. PDVSA – CIED (Centro Internacional de Educación y Desarrollo). **"Procesamiento de CP/XP"**. Tercera versión. Agosto 1998.

17. CORDOVA, J.; MARZIN, R.; PEREIRA, P.; ZACARIAS, L. **“Aquaconversión™ Technology, a New and Competitive Alternative for Resid Conversion the Newest Industrial Catalysis”**. Seminario, Tokio. Julio 1998.
18. GONZALEZ DE BIONDI, Johana. **“Efectos de pretratamiento térmico y de aditivos en el rendimiento del coque de una fracción de crudo extrapesado”**. Universidad Metropolitana, Facultad de Ingeniería Química. Tesis de Grado. Caracas, Marzo de 2000.
19. Yen, T. Erdman, G. y Pollack, S. Anal. Chem., 33-44. (1961)
20. Strausz, P. Mojelsky, W. Faraji, F. Additional structural details on athabasca asphaltene and their ramifications. Energy and Fuel. 13. 207 – 227. (1999).
21. Murgich, J. Abanero, A. Strausz, P. Molécula recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the athabasca Oliz sand. Energy and Fuel. 13, 278 – 286. (1999).
22. SHULZ, H.; RAHMAN, N.M.; **“Proc. 10th International Congress Catalysis”**. Edit. Elsevier, Pag 585. Amsterdam 1992.
23. Betancourt, P. Rives, A. Scott, C. Hubaut, R. Catal. Today. 201-207. (2000)
24. Le Page, J. Applied Heterogeneous Catalysis. (1978).

Bibliografía.-

25. ANTÓN DE SALAGER, Raquel E. **“Tensión Interfacial”**. Cuaderno FIRP N° 203B. Universidad De Los Andes. Mérida-Venezuela Marzo 2005.
26. GARCIA, Edgar. **“Estudio del efecto del hidrotratamiento sobre el asfalto del crudo furrial, empleando catalizadores tradicionales”**. Universidad de Carabobo- FACYT, Química. 2004
27. BROSSARD, E..INTEVEP. **“Ruta y destino de la investigación petrolera en Venezuela”**. 1º edición. INTEVEP, S.A. Venezuela. 1994
28. MARRUFO, F. **“Alternativas tecnológicas para el mejoramiento de crudos pesados”**. I Seminario Internacional sobre nuevas tendencias en refinación de Petróleo. INTEVEP, S.A. Venezuela. 1980
29. WUITIER, P. El Petróleo: Refino y Tratamiento Químico. Ediciones CESPAS, S.A. 1971.
30. RIVAS, H., QUINTERO, L., PADRON, A., NÚÑEZ, G., MARTINEZ, G. y LAYRISSE, Y. **“Tecnología de emulsiones para la producción y manejo de crudos pesados y bitúmenes”**. Revista técnica INTEVEP. 1989.
31. WADE, JR. **“Química Orgánica”**. Segunda edición. Editorial Prentice Hall. México. 1993.
32. Ancheyta, J. Centeno, G. Trejo, F. Energy and Fuels. 17. 1233-1238. (2003).
33. Ancheyta, J. Betancourt, G. Pérez, A. Energy and Fuels. 15. 120-127. (2001).

34. Ancheyta, J. Centeno, G. Trejo, F. Petroleum Science and Technology. 22. 219-225. (2004).
35. Toru Takatsuka Shin-ichi Inoue Yoshiaki Hori. Role of asphaltenes cracking in bottoms conversión. Chiyoda Corporation. (2000).
36. S. K. Maity, J. Ancheyta, and Mohan S. Rana. **“SUPPORT EFFECTS ON HYDROPROCESSING OF MAYA HEAVY CRUDE”**. Instituto Mexicano del Petro´leo, Eje Central La´zaro Ca´rdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D. F. 07730. (2004).
37. J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, and G. Marroqui´n. **“Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes”**. Instituto Mexicano del Petro´leo, Eje Central La´zaro Ca´rdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F. 07730. *Energy & Fuels*, 17, 1233-1238. (2003)
38. Jesper Bartholdy† and Simon Ivar Andersen*. **“Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating”**. University of Denmark (DTU), DK-2800 Lyngby, Denmark. *Energy & Fuels*, 14, 52-55. (2000)

APÉNDICE I

1. Gramos precipitados de ambos crudos y porcentaje de conversión obtenidos.

TABLA XVIII
VALORES DE LOS GRAMOS PRECIPITADOS Y DE LA CONVERSIÓN OBTENIDAS
PARA AMBOS CRUDOS

Crudo	Muestra	Volumen	Gramos precipitados (m ± 0.0001) g	Conversión (c ± 0,0001) adim
Cerro Negro	M2	50 mL	3,011	33,3997
	M4		3,080	31,8735
	M6		2,019	55,3417
	M8		2,167	52,0681
	M10		4,521	33,3997
Ayacuho	M1	50 mL	3,856	36,9419
	M3		3,738	38,8716
	M5		3,521	42,4203
	M7		3,084	---
	M9		6,115	---

$$C = \frac{g_i - g_f}{g_i} * 100$$

Ec. I

Leyenda:

C= Conversión (adim)

g_i = Gramos iniciales de asfalto (g)

g_f = Gramos finales de asfalto (g)

Obtención del porcentaje de conversión para la muestra M6:

$$C = \frac{4,521g - 2,019g}{4,521g} * 100$$

$$C = 55,3417$$

Propagación de error:

$$\Delta C = \left| \frac{g_i - g_f}{g_i} \right| * \delta g_i + \left| \frac{g_i - g_f}{g_i} \right| * \delta g_f \quad \text{Ec. II}$$

$$\Delta C = \left| \frac{g_f}{g_i^2} \right| + \left| \frac{-1}{g_i} \right|$$

$$\Delta C = \left| \frac{2,019}{4,521^2} \right| + \left| \frac{-1}{4,521} \right|$$

$$\Delta C = 0,3199$$

La conversión viene representada así:

$$C = (55,3 \pm 0,3) \text{ adtm}$$

El mismo procedimiento fue realizado para el resto de las muestras, los resultados correspondientes se reflejan en la Tabla IX.

APÉNDICE II

1. Determinación de la tensión interfacial de las soluciones de asfaleno-tolueno-agua

TABLA XIX
VALORES DE TENSIÓN INTERFACIAL PARA DISTINTAS CORRIDAS

Tolueno- Crudo- Agua						Total
Corrida 1	25,50875	25,50875	25,50875	25,50875	25,50875	25,773784
Corrida 2	----	24,915561	24,915561	24,915561	24,915561	26,253322
Corrida 3	26,41181	26,41181	26,41181	26,41181	26,41181	26,417218
Corrida 4	25,987231	25,987231	25,987231	25,987231	25,987231	26,7352398
Tensión interfacial total						26,294891

Para cada corrida se estimo un promedio de los valores obtenidos de la siguiente manera:

$$T_i = \frac{\sum C_i}{n} \quad \text{Ec. III}$$

Donde:

T_i = Promedio de tensión interfacial para la corrida i (mN/m)

i= Corrida 1,2,3,4,5

C_i = tensión obtenida experimentalmente del tensiómetro de gota colgante (mN/m).

n= numero de veces que se realizó cada corrida (adim)

$$T_1 = \frac{(25,50875 + 25,50875 + 25,50875 + 25,50875 + 25,50875) \text{ mN/m}}{5}$$

$$T_1 = 25,773784 \text{ mN/m}$$

Lo mismo se realizó con todas las corridas para finalmente sacar un promedio de los promedios obtenidos por corrida y así obtener un valor de tensión interfacial promedio de todos los resultados tomados del tensiómetro.

APÉNDICE III

1. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE ESTABILIDAD EN LA PRUEBA DE DISPERSIÓN.

TABLA XX
CANTIDAD DE ASFALTENO DEPOSITADO DURANTE LA PRUEBA DE DISPERSIÓN

MUESTRA		VOLUMEN DE TOLUENO AÑADIDO (μL)				
		100	200	300	400	500
1	Volumen de asfalto depositado (mL)	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5
2		<0.1	0.3	0.6	0.5	0.8
3		0.1	0.2	0.4	0.5	0.7
4		0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
5		0.1	0.2	0.3	0.4	0.4
6		<0.1	0.1	0.2	0.3	0.4
7		0.2	0.3	0.5	0.5	0.7
8		0.1	0.3	0.4	0.4	0.6
9		0.2	0.4	0.6	0.8	1.9
10		0.2	0.3	0.5	0.7	1.5

$$\%E = \frac{W - W_f}{W_i} * 100 \quad \text{Ec.IV}$$

Partiendo de los resultados obtenidos en la Tabla XX, podemos calcular el porcentaje de estabilidad mediante la implementación de la Ec IV. Los cálculos se realizan para la muestra M5, para una concentración de 500μL

$$\%e_D = \frac{1,9 - 0,4}{1,9} * 100$$

$$\%e_D = 78,947$$

$$\Delta e_D = 10$$

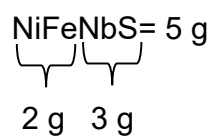
TABLA XXI

CONVERSIÓN OBTENIDA DE LA CANTIDAD DE ASFALTENO DEPOSITADO EN LA PRUEBA DE DISPERSIÓN PARA AMBOS CRUDOS.

MUESTRA		VOLUMEN DE TOLUENO AÑADIDO (μL)				
		100	200	300	400	500
1	CONVERSION(%C±10)	50	50	67	38	74
2		50	0	20	29	47
3		50	50	33	38	63
4		0	33	20	43	73
5		50	50	50	50	79
6		50	67	60	57	73
7		0	25	17	38	63
8		50	0	20	43	60
9		0	0	0	0	0
10		0	0	0	0	0

APÉNDICE IV

1. DETERMINACIÓN DE LOS COSTOS DE MANUFACTURA DEL CATALIZADOR FeNiNbS.



$$gFe + gNi = 2 \quad \text{V}$$

$$\frac{atgFe}{atgFe + atgNi} = 0,50 \quad \text{VI}$$

Donde:

gFe : gramos de hierro (g)

gNi : gramos de níquel(g)

$atgFe$: átomos gramos de hierro (g)

$atgNi$: átomos gramos de níquel (g)

De la Ec. V se despejan lo gramos de níquel, quedando expresado de la siguiente manera:

$$gNi = 2 - gFe \quad \text{VII}$$

$$\frac{\frac{gFe}{FAFe}}{\frac{gFe}{FAFe} + \frac{gNi}{FANI}} = 0,50 \quad \text{VIII}$$

Donde:

$PAFe$: Peso atómico de hierro (g/gmol)

$PAFe$: Peso atómico de hierro (g/gmol)

Ahora despejando $\frac{gFe}{PAFe}$ de la Ec. VIII:

$$\frac{gFe}{PAFe} = 0,50 \times \left(\frac{gFe}{PAFe} + \frac{gNl}{PANl} \right) = \frac{0,50gFe}{PAFe} + \frac{0,50gNl}{PANl}$$

Agrupando $\frac{gFe}{PAFe}$, queda de la siguiente manera:

$$\frac{gFe}{PAFe} - \frac{0,50gFe}{PAFe} = \frac{0,50gNl}{PANl}$$

$$\frac{gFe}{PAFe} (1 - 0,50) = \frac{0,50gNl}{PANl}$$

$$\frac{gFe}{PAFe} = \frac{gNl}{PANl}$$

Despejando los gFe :

$$gFe = PAFe \times \left(\frac{gNl}{PANl} \right) \quad IX$$

Ahora la Ec. VII se sustituye en la Ec. IX:

$$gFe = \frac{PAFe}{PANi} \times (2 - gFe)$$

$$gFe + gFe \times \frac{PAFe}{PANi} = 2 \times \frac{PAFe}{PANi}$$

$$gFe \times \left(1 + \frac{PAFe}{PANi}\right) = 2 \times \frac{PAFe}{PANi}$$

Despejando los gFe :

$$gFe = \frac{\frac{2PAFe}{PANi}}{1 + \frac{PAFe}{PANi}} = \frac{\frac{2PAFe}{PANi}}{\frac{PANi + PAFe}{PANi}}$$

$$gFe = \frac{2PAFe}{PANi + PAFe} \quad \text{X}$$

En la Ec. X se sustituyen los pesos atómicos de cada uno, obteniendo de esta manera los gramos de hierro:

$$gFe = \frac{2 \times 55,85 \text{ g/gmol}}{(58,69 + 55,85) \text{ g/gmol}}$$

$$gFe = 0,98 \text{ g}$$

Con la Ec. VII se obtienen los gramos de níquel:

$$gNi = (2 - 0,98) \text{ g}$$

$$g_{NI} = 1,02g$$