

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS RESINAS PRESENTES EN EL  
CRUDO CASTILLA**

**LINA CONSTANZA NAVARRO QUINTERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS RESINAS PRESENTES EN EL  
CRUDO CASTILLA**

**LINA CONSTANZA NAVARRO QUINTERO, Ingeniera Química.**

**Tesis de grado para optar al título de  
Magíster en Ingeniería Química**

**Directores**

**MARIO ÁLVAREZ CIFUENTES**

**Ingeniero Químico, M. Sc, Ph. D.**

**NATALIA NICOLAEVNA AFANASIEVA**

**Química, Ph. D.**

**Co-Directores**

**URIEL NAVARRO URIBE**

**Químico, Ph. D.**

**JORGE LUIS GROSSO VARGAS**

**Ingeniero Químico, M. Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2004**

## **RESUMEN**

### **TÍTULO**

Obtención, Caracterización y Evaluación de las Resinas presentes en el crudo Castilla.

### **AUTOR**

Navarro Quintero, Lina Constanza

### **PALABRAS CLAVES**

Resinas I y II, Asfaltenos, DRX. FT-IR, GPC, VPO, Interacciones Moleculares, Near Infra Red (NIR), Crudos pesados, proceso DEMEX.

### **DESCRIPCIÓN**

En este trabajo, se estudió la composición química y algunos parámetros moleculares de las resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla, además de la evidencia sobre la interacción entre las resinas extraídas del crudo con los asfaltenos del crudo original como una herramienta para disminuir la velocidad de formación de agregados, que dificultan el procesamiento de cargas a refinación.

Para esto, se precipitó a nivel de planta piloto, el agregado resina-asfalteno (R-A) del crudo, por adición y mezcla a condiciones controladas de un solvente parafínico. Mediante extracción Soxhlet con el mismo solvente, se separaron las Resinas I del agregado R-A. Las resinas II, se separaron del crudo desasfaltado, por cromatografía de columna abierta. Las dos fracciones de resinas y los asfaltenos, fueron caracterizadas por diferentes técnica analíticas. Contrario a lo que se podría pensar, las resinas I presentan un menor peso molecular y muestran grandes diferencias estructurales comparadas con las resinas II, además de tener un menor contenido de heteroátomos y metales. Se encontró que en el agregado R-A, se encuentran atrapadas moléculas mas livianas que las resinas I. Se propusieron estructuras moleculares para cada una de las fracciones separadas, asociando la preferencia de las resinas I para precipitar con los asfaltenos del crudo, con la estructura planar propuesta.

Se evaluó la influencia de las resinas I sobre el punto de floculación de los asfaltenos, y, a nivel de planta piloto, cuando son utilizadas como aditivos en cargas a destilación y desasfaltado. Los resultados obtenidos muestran el efecto estabilizante de las resinas I sobre los asfaltenos del crudo Castilla. Por otro lado, las resinas I generan beneficios en el desasfaltado, incrementando el rendimiento del aceite demetalizado (DMO) y mejorando notablemente sus propiedades.

## **ABSTRACT**

### **TITLE**

Obtaining, Characterization and Evaluation of Resins present in Castilla crude oil.

### **AUTHOR**

Navarro Quintero, Lina Constanza

### **KEY WORDS**

Resins I, Resins II, Asphaltenes, DRX. FT-IR, GPC, VPO, Molecular Interactions, Near Infra Red (NIR), Heavy Crude Oil, DEMEX process.

### **DESCRIPTION**

In this work, the chemical composition and some molecular parameters of resins and originating asphaltenes of Castilla crude were studied, in addition to the evidence on the interaction between resins extracted from the crude with the asphaltenes of original crude like a tool to reduce the speed of the formation of aggregates, that make difficult the processing of loads to refining.

With this objective, precipitated at pilot plant level, the aggregate resin-asphaltene (R-A) from crude, by addition and mix with controlled conditions of a parafinic solvent. By means of same Soxhlet extraction with the same solvent, Resins I, from the aggregate R-A were separated. Resins II, were separated from the deasphalted crude, by open column chromatography. The two fractions, resins and asphaltenes, were characterized by different analytic techniques. On the contrary to which it would be possible to think, resins I, display a smaller molecular weight and show big structural differences compared with resins II, besides it has less content of heteroatoms and metals. It was found out that in the aggregate R-A, there are more light molecules trapped than resins I. Molecular structures for each one of the separated fractions were propose, associating the preference of resins I to precipitate with the asphaltenes of the crude, forming aggregates, with the planar structure presented by the same ones.

The influence of resins I were evaluated on the flocculation point of asphaltenes and at the level of pilot plant when they are used like additives in the loads to distillation and deasphalted. The obtained results show clearly the stabilizing effect of resins I on the asphaltenes of Castilla crude. Similarly, added resins I generate benefits in the deasphalted, increasing the yield of the demetalized oil (DMO) and improving its properties.

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa su agradecimiento a:

La universidad Industrial de Santander por ser el catalizador de la formación técnica y cultural.

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por la oportunidad que me brindó.

El Dr. Uriel Navarro por su apoyo, dedicación y valiosas enseñanzas.

El Dr. Jorge Luis Grosso por aportar su experiencia y sabiduría a esta investigación.

La Dra. Natalia Afanasieva y Dr. Mario Álvarez por su asesoría y dirección.

A Juan Carlos Poveda por su desinteresada colaboración.

El personal de plantas piloto y de los laboratorios de Caracterización y Evaluación de Crudos, Espectroscopía, Aguas y Suelos, Cromatografía, Asfaltos, Cartografía y Centro de Recepción de Muestras del ICP, por su amistad y generosa colaboración.

El Grupo de Investigación en Asfaltos GIAS por su interés.

Y a todas las personas que colaboraron de una u otra forma en la realización de este proyecto.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
1. MARCO TEORICO .....	4
1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS.....	4
1.1.1 Clasificación básica. ....	4
1.1.2 Composición Química.....	5
1.2 CRUDOS PESADOS .....	6
1.2.1 Estructura Moléculas.....	6
1.2.2 Interacciones Moleculares.....	7
1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS .....	8
1.3.1 Métodos físicos de fraccionamiento.....	8
1.3.2 Composición química de los crudos.....	13
1.4 INTERACCIONES MOLECULARES RESINAS – ASFALTENOS .....	22
1.5 EVALUACIÓN DE RESINAS COMO ADITIVOS EN PROCESOS DE REFINACIÓN.....	23
1.5.1 Destilación.....	24
1.5.2 Desasfaltado (DEMEX).....	25
1.5.3 Determinación del punto de Floculación de Asfaltenos en un crudo por Near Infra Red. .	26
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
2.1 OBJETOS DE INVESTIGACIÓN.....	28
2.2 OBTENCIÓN Y SEPARACIÓN DE RESINAS Y ASFALTENOS .....	29
2.2.1 Desasfaltado en la planta piloto.....	29
2.2.2 Obtención de Resinas I.....	35
2.2.3 Obtención de Resinas II.....	37
2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, MOLÉCULAR y reológica .....	38
2.4 EVALUACIÓN DE LAS RESINAS I EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA.....	39
2.5 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN .....	43
3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS.....	46

3.1	MATERIAS PRIMAS .....	46
3.1.1	Crudo Castilla .....	46
3.1.2	Apiasol.....	47
3.2	PLANTA PILOTO DE DESASFALTADO .....	48
3.2.1	Calibración de equipos .....	48
3.2.2	Montaje de la planta piloto y condiciones de operación. ....	51
3.3	OBTENCION DE ASFALTENOS, RESINAS I Y RESINAS II .....	55
3.3.1	Precipitación de Asfaltenos.....	55
3.3.2	Variables del proceso de extracción de Resinas I.....	56
3.3.3	Determinación de la influencia de las variables del proceso de extracción en la calidad de las Resinas I obtenidas.....	56
3.3.4	Extracción total de las resinas I del agregado.....	59
3.3.5	Separación de las Resinas II. ....	60
4.	CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS .....	61
4.1	CARACTERIZACIÓN DE AGREGADOS R-A Y ASFALTENOS PUROS.....	61
4.1.1	Caracterización fisicoquímica. ....	61
4.1.2	Distribución de Peso Molecular.....	62
4.1.3	Análisis Termogravimétrico (TGA). ....	65
4.1.4	Análisis por espectroscopia Infrarroja. ....	67
4.1.5	Análisis Estructural por DRX.....	71
4.1.6	Análisis por resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y Carbono 13. ....	73
4.2	CARACTERIZACIÓN DE RESINAS I Y RESINAS II.....	76
4.2.1	Caracterización fisicoquímica.. ....	76
4.2.2	Distribución de Peso Molecular.....	80
4.2.3	Destilación Simulada (SimDis).....	83
4.2.4	Análisis Termogravimétrico.....	85
4.2.5	Análisis por espectroscopia Infrarroja. ....	87
4.2.6	Análisis por resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y Carbono 13.....	90

5	EVALUACION DEL EFECTO DE LAS RESINAS I EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS .....	95
5.1	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LAS CARGAS.....	95
5.2	DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLOCULACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	97
5.3	EVALUACIÓN DE LAS RESINAS I AL PROCESO DE DESTILACIÓN.....	98
5.3.1	Rendimiento de la destilación. ....	99
5.3.2	Efecto en la calidad de productos de destilación.....	100
5.3.2	EVALUACION DE LAS RESINAS I EN EL PROCESO DE DESASFALTADO (DEMEX) 106	
5.4.1	Rendimiento del desasfaltado. ....	107
5.4.2	Efecto en la calidad de los productos DEMEX. ....	108
6.	CONCLUSIONES .....	114
7.	RECOMENDACIONES .....	116
8.	BIBLIOGRAFIA.....	117
	ANEXOS.....	126
	ANEXO 1. MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR GPC O SEC.....	126
	ANEXO 2. MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR VPO.....	128
	ANEXO 3. ESPECTROS DRX DE ASFALTENOS Y AGREGADOS.....	130
	ANEXO 4. ESPECTROS RMN <sup>1</sup> H DE ASFALTENOS Y AGREGADOS .....	131
	ANEXO 5. ESPECTROS RMN <sup>1</sup> H DE RESINAS I Y RESINAS II.....	132
	ANEXO 6. ESPECTROS RMN <sup>13</sup> C DE ASFALTENOS Y AGREGADOS .....	133
	ANEXO 7. ESPECTROS RMN <sup>13</sup> C DE RESINAS I Y RESINAS II .....	134

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características Fisicoquímicas de algunos crudos colombianos .....	4
Tabla 2. Cantidad de precipitado obtenido usando diferentes solventes. ....	10
Tabla 3. Composición Elemental de asfaltenos Venezolanos. ....	14
Tabla 4. Composición elemental de asfaltenos separados con diferentes solventes.....	15
Tabla 5. Composición elemental de resinas de diferentes crudos.....	18
Tabla 6. Composición elemental de resinas de crudos venezolanos.....	18
Tabla 7. Peso molecular de Resinas I y II, medidos por VPO. ....	19
Tabla 8. Análisis de Caracterización. ....	38
Tabla 9. Análisis de caracterización para los productos de procesos en evaluación. ....	41
Tabla 10. Condiciones de extracción proceso DEMEX .....	42
Tabla 11. Caracterización del Crudo Castilla .....	46
Tabla 12. Caracterización fisicoquímica del Apiasol.....	48
Tabla 13. Corridas de estandarización de Proceso.....	54
Tabla 14. Análisis elemental de las resinas I extraídas con diferentes solventes. ....	58
Tabla 15. Análisis Elemental de los Agregado Resina-asfalteno y asfaltenos puros. ....	58
Tabla 16. Repetibilidad de las corridas para la obtención de Resinas I.....	59
Tabla 17. Balance de masa normalizado de la extracción Soxhlet.....	60
Tabla 18: Separación de resinas II utilizando alúmina como soporte sólido.....	60
Tabla 19. Caracterización fisicoquímica de agregados R-A y asfaltenos “puros” .....	61
Tabla 20. Distribución de peso molecular en el asfalteno y el agregado .....	62
Tabla 21. Peso molecular promedio del asfalteno y agregado por GPC y VPO .....	64
Tabla 22. Resumen de perdidas en análisis TGA para el agregado y asfalteno.....	65
Tabla 23. Parámetros estructurales de los agregados y los asfaltenos caalculados partir del IR. .....	70
Tabla 24. Áreas integradas de las bandas $\gamma$ , 002 y 10 de asfaltenos y agregado.....	71
Tabla 25. Parámetros estructurales de asfaltenos y el agregados .....	72
Tabla 26. Zonas de integración del espectro RMN para los asfaltenos y agregados.....	73
Tabla 27. Áreas integradas de los espectros RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de los asfaltenos y del agregados. .....	74

Tabla 28. Parámetros estructurales promedios calculados por NMR para los asfaltenos y agregados.....	74
Tabla 29. SimDis de la resina I inicial y resina I purificada (resina I*).....	77
Tabla 30. Caracterización fisicoquímica de las fracciones separadas.....	78
Tabla 31. Composición química de las resinas I y II.....	79
Tabla 32. Aportes de resinas I y II, Crudo Reducido y Crudo.....	80
Tabla 33. Distribución de peso molecular para las resinas I y II.....	80
Tabla 34. Peso molecular promedio de las resinas I y II por GPC y VPO.....	82
Tabla 35. Pesos moleculares para las resinas I y II a partir de la destilación simulada.....	84
Tabla 36. Resumen de pérdidas en análisis TGA para las resinas I y II.....	85
Tabla 37. Parámetros estructurales calculados a partir de los espectros FT-IR para las resinas I y II.....	89
Tabla 38. Áreas integradas de los espectros RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C para las resinas I y II.....	90
Tabla 39. Parámetros estructurales calculados para los asfaltenos y agregados.....	91
Tabla 40. Caracterización de cargas a evaluar en los procesos. Crudo base y mezclas.....	96
Tabla 41. Rendimientos teóricos y experimentales de la destilación atmosférica y al vacío....	100
Tabla 42. Caracterización fisicoquímica de la nafta y el queroseno. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.....	101
Tabla 43. Caracterización fisicoquímica del ACPM liviano y pesado. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.....	101
Tabla 44. Caracterización fisicoquímica de los gasóleos de vacío. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.....	103
Tabla 45. Caracterización fisicoquímica del crudo reducido y fondo de vacío, en la destilación del crudo Castilla y mezclas con resinas I.....	104
Tabla 46. Calidad y rendimiento del desasfaltado del crudo base y las mezclas con 2.5 y 5% de resinas I.....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Agregado molecular Resino – Asfalténico.....	7
Figura 2. Fraccionamiento de un crudo pesado con diferentes solventes. ....	9
Figura 3. Separación de Asfaltenos, Resinas, Aromáticos y Saturados de un crudo con diferentes solventes.....	9
Figura 4. Obtención de Resinas I y II de un crudo mediante adsorción cromatográfica.....	12
Figura 5. Estructuras hipotéticas de asfaltenos propuestas. ....	17
Figura 6. Estructuras hipotéticas de resinas de petróleo.....	20
Figura 7. Estructura de una porfirina de Vanadio.....	21
Figura 8. Esquema del proceso de destilación en una refinería .....	25
Figura 9. esquema simplificado del proceso DEMEX.....	26
Figura 10. Equipo para determinación del punto de floculación de los asfaltenos.....	26
Figura 12. Detección del onset de floculación en la celda NIR.....	27
Figura 13. Esquema para la obtención de Resinas y Asfaltenos.....	29
Figura 14. Planta desasfaltado a escala piloto.....	30
Figura 15. Zona de pre – mezcla .....	31
Figura 16. Zona de precipitación.....	33
Figura 17. Unidad destilación Atmosférica .....	34
Figura 18. Esquema de Obtención del DAO .....	35
Figura 19. (a) Batería de extracción Soxhlet. (b) Equipo Soxhlet para limpieza de corazones	36
Figura 20. Esquema de separación de Resinas II.....	37
Figura 21. Esquema de Destilación de las unidades de destilación atmosférica y de alto vacío del laboratorio de crudos del ICP.....	41
Figura 22. Calibración de bombas a. Crudo y b. Apiasol, con agua .....	49
Figura 23. Curva de calibración de bomba utilizando crudo .....	49
Figura 24. Balance de masa de la mezcla apiasol-crudo .....	50
Figura 25. Curva de Calibración para los motores neumáticos .....	50
Figura 26. Planta piloto de desasfaltado .....	51
Figura 27. Contenido de asfaltenos con la relación solvente/carga.....	52

Figura 28. Curvas de calibración para la variación de la relación solvente/carga a. Índice de refracción. b. Densidad .....	53
Figura 29. Cambio de la relación S/C durante una corrida de desasfaltado. ....	53
Figura 30. Contenido de asfaltenos a diferentes tiempos de sedimentación .....	54
Figura 31. Porcentaje de asfaltenos obtenidos por corrida.....	55
Figura 32. Efecto del tiempo de contacto en la cantidad de resina I extraída.....	56
Figura 33. Espectros FT-IR de las resinas I extraídas con diferentes solventes a. Región del C-H. b. Región del C-C.....	57
Figura 34. Espectros FT-IR de las resinas I extraídas con diferentes solventes. Sustituciones fuera del plano.....	57
Figura 35. Cromatogramas de la distribución de Peso molecular para los asfaltenos y los agregados R-A.....	62
Figura 36. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de los agregados R-A.....	63
Figura 37. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular del asfalteno. 63	
Figura 38. Termograma de pérdidas para los agregados R-A.....	66
Figura 39. Termograma para los asfaltenos “puros”.....	66
Figura 40. Deconvolución del espectro FT-IR de los asfaltenos. (a) Región C-H. (b) Región C-C. (c) Vibraciones fuera del plano .....	68
Figura 41. Deconvolución del espectro FT-IR de los agregados R-A. (a) Región C-H. (b) Región C-C. (c) Vibraciones fuera del plano .....	69
Figura 42. Espectro infrarrojo región 3800-2600 $\text{cm}^{-1}$ . (a) Asfaltenos al 1%. (b) Agregados R-A 0.1 % .....	69
Figura 43. Cluster de asfaltenos. Tomado de 65.....	72
Figura 44. Estructura propuesta para los asfaltenos del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c). ....	75
Figura. 45. Cromatograma Resina I extraída del agregado.....	76
Figura 46. SimDis de la resina I inicial y resina I purificada (resina I*).....	77
Figura 47. Distribución de azufre con en los diferentes cortes del DAO.....	78
Figura 48. Distribución de Ni+V en los gasóleos del DAO.....	79
Figura 49. Cromatogramas de distribución de peso molecular para las resinas I y II .....	81

Figura 50. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de las resinas I .....	81
Figura 51. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de las resinas II .....	81
Figura 52. Destilación simulada resinas I y II .....	83
Figura 53. Cromatogramas de SimDis de las Resinas I (a) y II (b).....	84
Figura 54. Termograma para la Resina I.....	85
Figura 55. Termograma para la Resina II.....	86
Figura 56. Deconvolución de espectro FT-IR resina I. Región C-H (a). Región C-C y sust. fuera del plano (b).....	87
Figura 57. Deconvolución de espectro FT-IR resina II. Región C-H (a). Región C-C y sust. fuera del plano (b).....	87
Figura 58. Espectro infrarrojo región 3600-2600 $\text{cm}^{-1}$ (a). Resina II al 1%. (b) Resina I 0.1%. 89	
Figura 59. Estructura propuesta para las Resinas I del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c). .....	92
Figura 60. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c). .....	93
Figura 61: Curvas reológicas a. Cargas destilación. b. Cargas DEMEX.....	95
Figura 62. Destilación simulada. a. Cargas destilación. b. Cargas DEMEX.....	96
Figura 63. Índice de Estabilidad Coloidal. Cargas a destilación y DEMEX.....	97
Figura 64. Efecto de la resina I en el punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla.97	
Figura 65. Efecto de la adición de resinas I en los rendimientos de la destilación atmosférica (a) y de vacío (b).....	99
Figura 66. Diferencia obtenida en el color observado en la fracción de a. ACPM liviano. b. ACPM pesado.....	101
Figura 67. Destilación simulada de los productos de destilación del crudo Castilla y las mezclas con Resina I. a. Nafta. b. Queroseno. ....	102
Figura 68. Destilación simulada de los productos de destilación del crudo Castilla y las mezclas con Resina I. a. ACPM liviano. b. ACPM pesado. ....	102
Figura 69. Análisis por tipo de H/C del crudo reducido y fondos de vacío. ....	104
Figura 70. Comportamiento reológico de los fondos de vacío.....	105

Figura 71. Destilación simulada de los fondos de vacío.....	105
Figura 72. Comparación de rendimientos del DMO en el caso base y las mezclas.....	107
Figura 73. Análisis SARA del DMO en el caso base y las mezclas.....	108
Figura 74. Contenido de carbón Conradson (a) y de insolubles en n C <sub>5</sub> y n C <sub>7</sub> (b) del DMO en el caso base y las mezclas.....	109
Figura 75. Contenido de azufre (a) y de metales (b) del DMO en el caso base y las mezclas.....	109
Figura 76. Comportamiento reológico (a) y destilación simulada (b) del DMO en el caso base y las mezclas.....	110
Figura 77. Análisis SARA del Fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.....	111
Figura 78. Contenido de carbón Conradson (a) y de insolubles en n C <sub>5</sub> y n C <sub>7</sub> (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.....	111
Figura 79. Contenido de azufre (a) y de metales (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.....	111
Figura 80. Gravedad API (a) y comportamiento reológico (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.....	112
Figura 81. Fondos DEMEX obtenido del crudo base y la mezcla con 5% de resinas I.....	112
Figura A1. Distribución típica de pesos moleculares.....	127
Figura A2. Espectros DRX de asfaltenos y agregados del crudo Castilla.....	130
Figura A3. Espectro NMR <sup>1</sup> H de los asfaltenos del crudo Castilla.....	131
Figura A4. Espectro NMR <sup>1</sup> H de los agregados del crudo Castilla.....	131
Figura A5. Espectro NMR <sup>1</sup> H de las Resinas I del crudo Castilla.....	132
Figura A6. Espectro NMR <sup>1</sup> H de las Resinas II del crudo Castilla.....	132
Figura A7. Espectro NMR <sup>13</sup> C de los asfaltenos del crudo Castilla.....	133
Figura A8. Espectro NMR <sup>13</sup> C de los agregados del crudo Castilla.....	133
Figura A9. Espectro NMR <sup>13</sup> C de las resinas I del crudo Castilla.....	134
Figura A10. Espectro NMR <sup>13</sup> C de las resinas II del crudo Castilla.....	134

## INTRODUCCIÓN

El panorama mundial en la producción de crudos muestra una marcada tendencia al aumento de reservas de crudos pesados, las cuales corresponden a más del 85% de las reservas totales de petróleo y en cuya composición predominan hidrocarburos con temperaturas de ebullición por encima de 700°F (371°C)<sup>4</sup>. Mientras que un crudo liviano de 40°API, tiene el 27%p de la fracción 700°F+, un crudo pesado de 12.8°API tiene el 75%p de ésta fracción. Por este motivo, los crudos pesados disminuyen la producción de destilados livianos (gasolina, Jet, diesel) y aumentan la producción de fondos, los cuales contienen mayor cantidad de azufre, hidrocarburos de alto peso molecular y mayor cantidad de metales.<sup>3,4,37</sup>

Colombia no es la excepción. Las refinerías existentes, han mostrado un incremento progresivo en las cargas pesadas en sus esquemas de refinación. La refinería de Barrancabermeja, por ejemplo, actualmente maneja alrededor de 33.000 BPD de crudos pesados, afectándose la producción y calidad de los productos livianos, así como también las cargas y la calidad de productos de los procesos del fondo del barril.

Estos residuos, conocidos con el nombre de resinas y asfaltenos, son una mezcla compleja de hidrocarburos que se encuentran formando macromoléculas de alto peso y donde se concentran la mayor parte de los metales (Ni, V) y heteroátomos (S, N, O) presentes en los crudos<sup>4</sup>.

Para el mejoramiento y conversión de estos fondos en productos valiosos, la industria de la refinación cuenta con procesos de eliminación (desasfaltado) y de transformación (viscorreducción, hidrotratamiento, FCC). Algunos de estos procesos, generan residuos susceptibles de mejorar y de utilizar en el desarrollo de productos de mayor valor agregado.

Los asfaltenos son generalmente utilizados en la formulación de asfaltos y el estudio de su composición, estructura y propiedades ha sido objeto de numerosos estudios realizados por diversos grupos de investigación interesados en el mejoramiento y formulación de nuevos productos. Sin embargo, y a pesar de estar directamente relacionados, las resinas no han despertado tal interés y su estudio no ha sido tan detallado.<sup>5,25,59</sup>

Las resinas en general, están constituidas por un centro aromático con 3-8 anillos, enlazados con cicloparafinas y cadenas alquílicas de gran movilidad y con algunos heteroátomos, como nitrógeno, azufre y oxígeno en su estructura.<sup>4,60</sup> La presencia de cadenas alquílicas, y heteroátomos, las convierten en moléculas capaces de generar interacciones moleculares<sup>36,37,60</sup>. Por otro lado, las resinas se encuentran formando parte importante del solvente que mantiene los asfaltenos suspendidos en el crudo y constituyen entre el 15 y 30%p de los crudos pesados, cantidad considerablemente alta y que puede ser aprovechada en el desarrollo de nuevas tecnologías. Estudios recientes han clasificado a las resinas dependiendo de su preferencia para precipitar con los asfaltenos<sup>13, 33</sup> sin tener una explicación hacia este comportamiento y dejando planteada la posibilidad de que un estudio estructural detallado, podría contribuir a la solución de este interrogante. Teniendo en cuenta estos aspectos y las nuevas teorías existentes sobre el modelo molecular de los crudos pesados<sup>36,37,69</sup>, en donde se ha consolidado la hipótesis que en las fracciones pesadas de los crudos se generan interacciones moleculares que promueven la formación de agregados de alto peso molecular difíciles de convertir, es posible que, basados en el estudio de la estructura química y molecular de las resinas y conociendo su habilidad para estabilizar los asfaltenos en los crudos<sup>22,26</sup> se puedan desarrollar otras opciones para el mejoramiento de algunos procesos en donde la estabilización de asfaltenos o la separación y mejoramiento de los crudos se haga indispensable.

Esta hipótesis ha dado origen al estudio de las resinas como estabilizadores de asfaltenos, no solo en el crudo original<sup>22,26</sup>, sino en diferentes procesos donde esta propiedad pueda ser utilizada para mejorar considerablemente los rendimientos y la calidad de sus productos. Con este objetivo el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y el Grupo de investigación en Asfaltos (GIAS) de la UIS plantearon la necesidad de establecer metodologías que permitan separar, estudiar la estructura, la composición, las propiedades y las interacciones moleculares existentes en las fracciones de resinas I y II y en los agregados resina–asfaltenos del crudo Castilla. Para esto, se realizó inicialmente la separación y caracterización estructural de las resinas I y II presentes en el crudo Castilla y la posterior mezcla de las resinas I con el crudo original para evaluar el comportamiento del mismo crudo en el proceso de destilación y desasfaltado en DEMEX.

Entre los aportes más importantes del presente trabajo se encuentran el de realizar una caracterización profunda de resinas I, II y asfaltenos del crudo pesado mas representativo del

país, comparando sus propiedades fisicoquímicas, proponiendo posibles modelos estructurales y basados en su caracterización establecer la posible razón de la preferencia de las resinas I para precipitar con los asfaltenos. Teniendo en cuenta las propiedades ya encontradas y mencionadas de las resinas I, se establece el posible uso de las mismas para favorecer los procesos de destilación y desasfaltado en DEMEX, generando de esta manera un nuevo campo de investigación que permita fortalecer el conocimiento acerca de los crudos pesados y sus fracciones, y dando lugar al aprovechamiento más eficiente de los mismos.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

**1.1.1 Clasificación básica.** Existen diferentes métodos para clasificar los crudos, que proporcionan información valiosa, para su producción, comercialización, transporte y refinación. No existe un sistema de clasificación único que proporcione la información requerida para tomar las mejores decisiones sobre la calidad y aplicación del crudo, y se recomienda correlacionar los diferentes métodos existentes para sacar el mayor provecho y conocimiento del crudo.

El parámetro más utilizado para la clasificación de los crudos es su gravedad API. La **Gravedad API (°API)**, es una función de la **Gravedad Específica (GE)** y se representa por la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{GE(15^{\circ}C)} - 131.5 \quad (1)$$

En la tabla 1 presenta la clasificación de los crudos según su °API, contenido de Ni y V y contenido de azufre:

Tabla 1. Características Fisicoquímicas de algunos crudos colombianos

TIPO DE CRUDO	°API	Crudo	Propiedades		
			°API	%S (%m)	Ni+V (ppm)
Livianos	>30	Cusiana	40,2	0,203	0,9
		Cupiagua	44,7	0,062	0,003
Intermedios	20-30	Juncal	26,3	0,55	90,0
		Toqui-Toqui	22,5	0,918	150
Pesados	10-20	Rubiales	12,8	1,287	204
		Castilla	12,8	2,358	464,0
Extrapesados	<10	San Fernando	8,7	3,05	608

\* datos tomados de ASSAY'S de crudos. Base de datos ICP (1995-2000)

**1.1.2 Composición Química.** Los crudos están conformados básicamente por tres tipos de hidrocarburos: <sup>6,59,60</sup>

■ **Parafínicos:** Son hidrocarburos con cadenas lineales o ramificadas y sin ningún tipo de anillos en su estructura, tienen la fórmula  $C_nH_{(2n+2)}$ .

■ **Nafténicos:** Son hidrocarburos saturados con uno o mas anillos en su estructura, cada uno de los cuales puede tener una o más cadenas parafínicas. Son conocidos como cicloparafinas o hidrocarburos alicíclicos. Al igual que las parafinas, los hidrocarburos nafténicos varían con el tipo del crudo y constituyen una cantidad substancial del crudo. Los naftenos abarcan un amplio rango de pesos moleculares y están distribuidos en las diferentes fracciones del crudo; presentan la fórmula  $C_nH_{2n}$ .

■ **Aromáticos:** Son hidrocarburos que contienen uno o mas anillos bencénicos en su estructura, son altamente insaturados, de fórmula  $C_nH_{2n-6}$ . Son física y químicamente diferentes a las parafinas y a los naftenos. La mayoría de los compuestos aromáticos contienen además, sustituciones como cadenas parafínicas y anillos nafténicos. Su proporción en los crudos varia entre el 10 y el 50 %, e incluso proporciones mayores. En general la cantidad de compuestos aromáticos en un crudo aumenta con el incremento en el peso molecular de la fracción

Según su composición química, los crudos se clasifican en: **parafínicos, nafténicos y aromáticos.**<sup>4</sup>

Los crudos **parafínicos** son los más recomendables para la obtención de bases lubricantes, sin embargo, producen naftas con bajo número de octano. Los crudos **nafténicos** generalmente son los que producen las gasolinas con mejor número de octano; sus destilados o gasóleos son recomendables para ruptura catalítica, con incrementos importantes en la producción de gasolina de alto octanaje y olefinas, básicas en la industria petroquímica. También se utilizan para la producción de bases lubricantes nafténicas. Los crudos **aromáticos** son los más pesados, contienen un porcentaje muy bajo de naftas, se recomiendan para la producción de asfaltos y sus gasóleos de vacío como cargas a ruptura catalítica.

## 1.2 CRUDOS PESADOS

Presentan una °API menor de 20 y usualmente contienen un alto porcentaje metales como Ni, V, y heteroátomos como S y N. En su composición predominan los hidrocarburos nafténicos y aromáticos con una cantidad considerable de resinas y asfaltenos, característica que aumenta su viscosidad. Los pesos moleculares de crudos pesados varían entre 500 y 700 g/mol (daltons) y el análisis elemental típico para un crudo pesado puede contener: 83+/- 2% de carbono; 10.3+/-1% de hidrógeno; 0.5+/-0.2% de nitrógeno, 1.2+/-0.5% de oxígeno y 4.6+/-1% de azufre<sup>60</sup>. De su destilación se obtienen menores cantidades de fracciones livianas y gasóleos, con mayores rendimientos de residuo no destilable, usualmente utilizado para la elaboración de asfalto.

**1.2.1 Estructura Molecular.** La comprensión de la estructura molecular de crudos pesados o residuos de vacío ha sido estudiada recientemente,<sup>37, 38</sup> desarrollándose modelos moleculares, como el modelo “pendant-core”, propuesto por Wiehe.<sup>68</sup> Otros autores han estudiado y medido, las interacciones tipo Van der Waals<sup>44</sup> entre moléculas de asfaltenos y resinas, y el tamaño y la forma de los agregados asfalténicos<sup>52</sup>, verificando que estos elementos no son “micelas”, como se había sugerido anteriormente, sino mas bien agregados rígidos con zonas huecas que pueden ser ocupadas por pequeñas moléculas<sup>38</sup>.

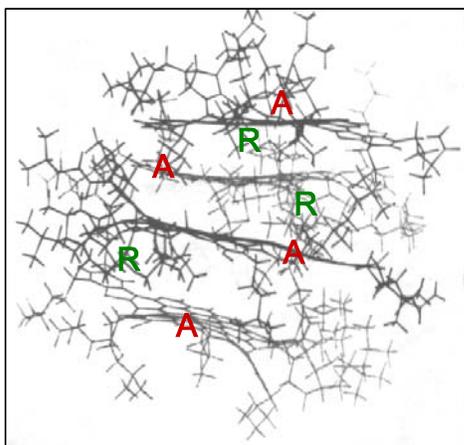
Teniendo en cuenta los modelos propuestos anteriormente, León<sup>37</sup> propuso el modelo molecular mas reciente para un crudo pesado, similar al propuesto por Wiehe, en cuanto a la constitución de la parte hidrocarbonada de las moléculas, extendiendo la inclusión de los heteroátomos y la interacción entre las moléculas, lo que facilita las asociaciones moleculares.

En este modelo se plantea básicamente que : *“Las moléculas de un crudo tienen dos unidades básicas; una parte aromática, cuya unidad mínima corresponde a un anillo aromático, llamada “tronco” y otra unidad constituida por saturados (parafinas y naftenos), características de cada crudo o corte, llamadas “ramas”. Las moléculas del crudo corresponden a las combinaciones posibles de troncos y ramas, con un peso molecular máximo de 1500”.*

Al igual que en los demás modelos moleculares propuestos<sup>68,44</sup>, la fracción de saturados está compuesta por un mayor número de estructuras alifáticas (ramas) que aromáticas (troncos) y a medida que se aumenta la complejidad de las moléculas (resinas y asfaltenos), van

disminuyendo el número de estructuras alifáticas y nafténicas, y aumentando las aromáticas. El coque, esta compuesto casi en su totalidad de troncos. La presencia de heteroátomos (S, N, O) es asociada básicamente a los troncos. El modelo molecular expuesto permite predecir cualitativamente el comportamiento del crudo bajo diversas condiciones e incluso estudiar la evolución química del mismo con la temperatura.<sup>37</sup>

Figura 1. Agregado molecular Resino – Asfalténico



**1.2.2 Interacciones Moleculares.** Las interacciones moleculares en un crudo son energéticamente importantes, sobre todo en las moléculas más complejas: las resinas y los asfaltenos<sup>37</sup>. Por medio de estas interacciones se logra la formación de dímeros, trímeros, etc, en el volumen del crudo. Para que esto ocurra se necesita un ajuste preciso entre las moléculas, ajuste que permite maximizar el número de contactos y la formación de los agregados o asociaciones moleculares.

Las asociaciones moleculares típicas presentes en los crudos, a temperatura ambiente, son unidades de forma esférica, constituidas por tres o cuatro asfaltenos, con dos o mas resinas (Fig. 1), que son el resultado de un compromiso energético entre las interacciones moleculares y la energía necesaria para tomar la conformación precisa que permita el encaje entre las moléculas.<sup>37</sup>

En general, las interacciones dominantes en estas asociaciones, son de tipo Lifshitz – Van der Waals, que son originadas en las nubes electrónicas correspondientes, pero también se presentan otro tipo de interacciones tal como dipolo inducido dipolo inducido, dipolo – dipolo e incluso interacciones ácido – base, que intervienen en un menor grado. Todas estas interacciones determinan las asociaciones moleculares y, eventualmente, las transiciones de fase.<sup>37</sup>

El modelo molecular planteado deja clara la existencia de interacciones moleculares, no solo entre las estructuras mas pesadas, sino que también pueden asociarse a estructuras parafínicas y nafténicas e incluso aromáticas (resinas) que, al quedar atrapadas entre los agregados de asfaltenos, muy seguramente precipitan como coque.<sup>36</sup> La ruptura temprana de

estas interacciones, utilizando diluciones de la carga con solventes, corrientes de destilación adecuadas o moléculas que por su polaridad introduzcan nuevos equilibrios en las asociaciones moleculares, permitirían disminuir la porción del crudo que se separa como residuo en cualquier proceso.

### 1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS

Existen diferentes métodos para fraccionar los crudos, tal como: la destilación, el tratamiento con solventes, la separación cromatográfica, e incluso métodos químicos. En éste estudio, es de interés el fraccionamiento de los crudos en sus cuatro fracciones principales: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos<sup>14,59,60,64</sup>, a través de métodos físicos, en los que no haya posibilidad de una descomposición de las fracciones, y para este propósito existen en la literatura diferentes métodos propuestos.<sup>12,59,60</sup>

**1.3.1 Métodos físicos de fraccionamiento.** Para la realización de este trabajo se emplearon dos métodos: El tratamiento con solventes y la adsorción cromatográfica de columna abierta.

■ **Tratamiento con solventes.** Para la realización de esta técnica se emplean diferentes solventes y condiciones de separación, y su aplicación depende del tipo de fracciones que se deseen separar. Algunas marchas analíticas se muestran en las figuras 2 y 3.

Por medio del tratamiento con solventes se logra una separación sin pérdidas de material y fracciones con diferentes polaridades. Sin embargo, el uso, en algunos casos, de bajas temperaturas y de grandes cantidades de solventes, la hacen poco atractiva, especialmente durante el fraccionamiento de los maltenos.

Cuando hablamos de la precipitación de asfaltenos, el uso de solventes parafínicos, que no necesitan condiciones especiales de separación, hacen de esta técnica la más adecuada.

Durante este procedimiento es necesario tener en cuenta algunas variables de proceso que influyen directamente sobre la estructura de la fracción a separar, estas son: el tipo de solvente, la temperatura, la relación solvente carga y el tiempo de contacto.<sup>25,59,60</sup>

Figura 2. Fraccionamiento de un crudo pesado con diferentes solventes. (Tomado de 60).

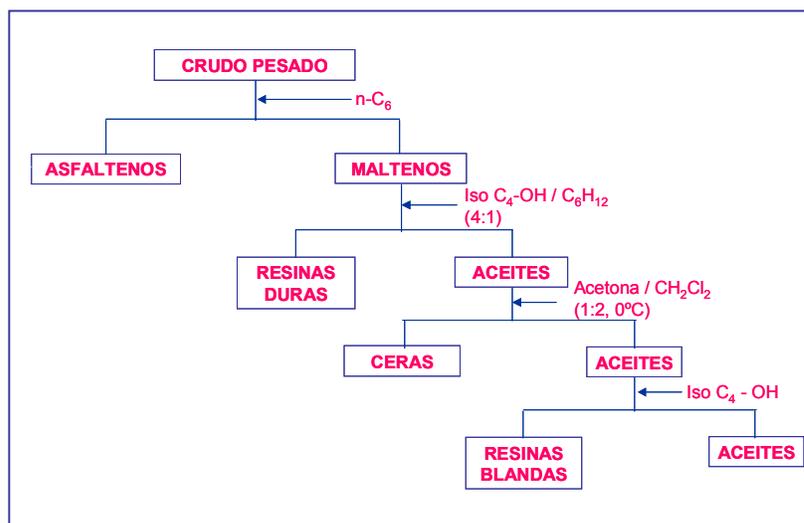
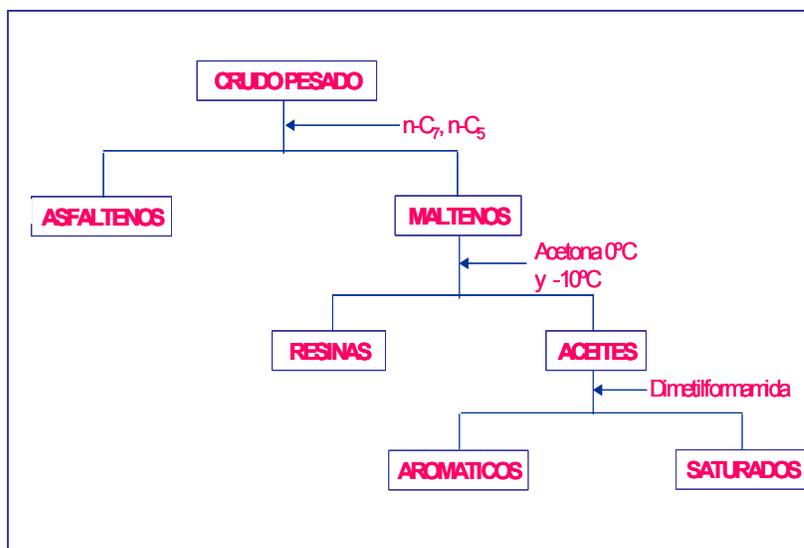


Figura 3. Separación de Asfaltenos, Resinas, Aromáticos y Saturados de un crudo con diferentes solventes. (Tomado de 60).



**Tipo de solvente.** El solvente produce cambios significativos en la cantidad de asfaltenos precipitados. Para explicar estas diferencias es necesario considerar el poder del solvente o del líquido precipitante utilizado, el cual está directamente relacionado con las propiedades moleculares del mismo.<sup>59</sup>

El poder del solvente<sup>34,60</sup> se expresa en términos del parámetro de solubilidad de Hildebrand,  $\delta$ , e igualado a la presión interna del solvente, que es la relación entre la tensión superficial,  $\gamma$ , y la raíz cúbica del volumen molar,  $V$ :

$$\delta = \gamma * V^{1/2} \quad (2)$$

El parámetro de solubilidad de solventes no polares, está relacionado con la energía de vaporización  $\Delta E^V$  y el volumen molar:

$$\delta = \left( \frac{\Delta E^V}{V} \right)^{1/2} \quad \text{ó} \quad (3)$$

$$\delta = \left( \frac{\Delta H^V - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (4)$$

donde  $\Delta H^V$ , es el calor de vaporización, R, es la constante universal de los gases y T, es la temperatura absoluta (°K)

Speigth<sup>60,61</sup> encontró que al someter un bitumen de origen Canadiense a un proceso de separación con solventes, la mayor cantidad de precipitados, se obtuvo al utilizar los solventes con menor parámetro de solubilidad (tabla 2).

Tabla 2. Cantidad de precipitado obtenido usando diferentes solventes. (Tomado de 60).

Solvente	Parámetro de solubilidad, (cal/ml) <sup>1/2</sup>	% Precipitado
Pentano	7,0	16,9
Heptano	7,5	11,4
Isopentano	6,8	17,6
Isoheptano	7,2	12,8
Benceno	9,2	0
Tolueno	8,9	0
Piridina	10,6	0
Cloroformo	9,2	0

**Temperatura.** En diferentes experimentos realizados,<sup>60,67</sup> se ha encontrado que la cantidad de precipitado obtenida se incrementa con el aumento de la temperatura. Esto se explica, teniendo

en cuenta que el calor de vaporización,  $\Delta H^V$  y la tensión superficial  $\gamma$ , de los cuales se deriva el parámetro de solubilidad, disminuyen con el aumento de la temperatura.

**Relación Solvente Carga.** A temperatura constante, la cantidad de precipitado se incrementa con el aumento de la relación solvente/carga, hasta un valor donde se estabiliza y es posible decir que hay un “máximo”. Por otro lado, existen indicios de que la cantidad precipitada es mínima o nula con proporciones de solvente en la mezcla menores del 35%.<sup>60</sup>

**Tiempo de mezclado.** El tiempo de contacto juega un papel importante durante la precipitación de asfaltenos. Estudios realizados muestran que, los máximos rendimientos se observan aproximadamente después de 8 horas de contacto<sup>25,60</sup>. De cualquier forma, el incremento en la cantidad de, precipitado puede asociarse con cooprecipitación de resinas.

■ **Separación cromatográfica.** La aplicación de técnicas cromatográficas en los análisis del petróleo, datan desde el descubrimiento de la cromatografía por Tswett en 1903.

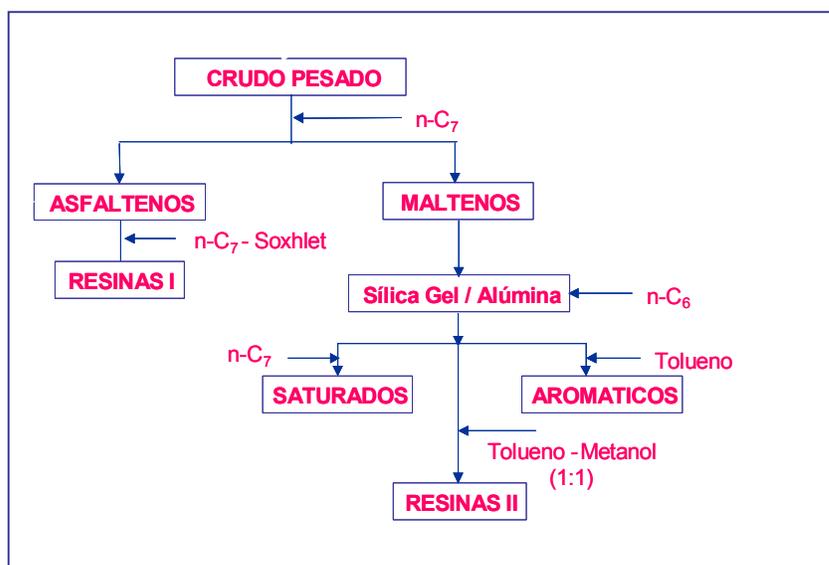
La cromatografía permite separar, aislar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos del petróleo. La muestra es distribuida en dos fases: una estacionaria y otra móvil, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es retenido por la fase estacionaria. La separación se lleva a cabo en una columna con un sólido poroso finamente dividido (adsorbentes de alta área superficial), que actúan como fase estacionaria propiamente dicha o como soporte de una fase estacionaria líquida.

En separaciones de fracciones del petróleo los adsorbentes sólidos más usados son: sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y arcilla. Los componentes de la mezcla, son atraídos por fuerzas intermoleculares reversibles tal como: a) Fuerzas de dispersión. b) Fuerzas dipolo – dipolo, c) Puentes de hidrógeno, d) Débiles enlaces covalentes. La fuerza de atracción depende del adsorbente y del grupo funcional presente en la molécula, y, la posición de equilibrio depende de la fuerza relativa de la adsorción, de la muestra y del solvente. El amplio rango de fuerzas intermoleculares para los diferentes grupos funcionales, hacen más grande el rango de adsorción para los diferente tipos de moléculas.<sup>58</sup> Existen diferentes factores que afectan el proceso de migración a través del lecho poroso, de hecho, la distancia atravesada en un tiempo dado por diferentes moléculas de un mismo material no es constante. Sin embargo, la

adecuada selección de la fase estacionaria y la fase móvil (solvente), permite la adecuada separación de mezclas multicomponentes.

Al fraccionar por este método las fracciones pesadas del petróleo, es necesario remover completamente los asfaltenos, por cualquiera de los métodos existentes, pues su presencia interfiere en el análisis e incluso pueden adsorberse irreversiblemente sobre el adsorbente.<sup>53</sup> En la figura 4, se muestra el método de separación de Corbelt, más conocido como SARA, donde, inicialmente se precipitan los asfaltenos del crudo o fracción pesada a estudiar. La muestra disuelta en n-heptano (n-C<sub>7</sub>) y libre de asfaltenos, se pasa por la columna de sílica gel/alúmina, de la cual los saturados no se adsorben y son recogidos como la primera fracción, los aromáticos se extraen de la columna con tolueno y las resinas, con una mezcla en relación 1:1 de tolueno/metanol.

Figura 4. Obtención de Resinas I y II de un crudo mediante adsorción cromatográfica. (Tomado de 60).



Existen varias normas para aplicar el método mencionado al fraccionamiento de crudos y fondos, (ASTM D 2007, ASTM D 4124, D 2549). Algunos laboratorios emplean una combinación de las mismas, para lograr una mejor separación, principalmente de las fracciones de saturados y aromáticos.<sup>8,60</sup>

### 1.3.2 Composición química de los crudos.

■ **Hidrocarburos saturados.** Son una fracción, incolora o lechosa compuesta principalmente de parafinas (sólidas y líquidas) y cicloparafinas (naftenos). Los anillos nafténicos o cicloparafinas presentes en el petróleo son principalmente ciclopentano y ciclohexano<sup>59</sup>. Estos anillos pueden ser grupos alquílicos: (metil, etil, isopropil, butil, ciclohexil, y más pesados). Adicionalmente, se encuentra la condensación de varios de estos anillos en la estructura, formando dicitlo, triciclo y policicloparafinas. En general, la fracción de saturados posee pesos moleculares entre 300 y 800 daltons<sup>67</sup> y que se concentran principalmente en las fracciones livianas, aunque es posible encontrarlos pero en menor cantidad en las fracciones más pesadas.

■ **Hidrocarburos aromáticos.** Es una fracción líquida y altamente viscosa con un color que va del amarillo al rojo<sup>64</sup>. Los más abundantes son los monoaromáticos (un benceno monosustituido), diaromáticos (sustituidos del naftaleno) y triaromáticos (sustituidos del fenantreno), se encuentran también, aunque en menor proporción, los tetraaromáticos, pentaromáticos y aromáticos polinucleares (más de cinco anillos bencénicos). Todos estos grupos pueden encontrarse enlazados con uniones condensadas de anillos nafténicos junto con cadenas parafínicas asociadas. Los aromáticos representan la mayor proporción del medio de dispersión para los asfaltenos. Su peso molecular promedio es ligeramente superior al de los saturados<sup>64</sup>.

■ **Asfaltenos.** Los asfaltenos son compuestos sólidos amorfos de color oscuro que se encuentran en las fracciones más pesadas del crudo en forma de suspensión coloidal. Por si solos no son solubles en el crudo, pero se ha demostrado (Speigth<sup>59,60,61</sup>, Altget<sup>4</sup>, Carnahan<sup>12,13</sup> Wiehe<sup>68</sup>, León<sup>37</sup>), que tienen la propiedad de formar agregados moleculares con las resinas, las cuales les permiten solubilizarse en el volumen del crudo. Son estructuras donde predominan los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Fig. 2) y son precipitados de los crudos utilizando solventes no polares, como hidrocarburos parafínicos livianos, con tensiones superficiales menores de 25 dyn/cm a 25°C<sup>60</sup>, tales como: cortes livianos de naftas, éteres del petróleo, isopentano, n-hexano, siendo los más utilizados el n-pentano (nC<sub>5</sub>) y el n-heptano (nC<sub>7</sub>).

**Composición elemental de los asfaltenos.** Según Speigth<sup>60</sup>, la composición elemental de numerosas muestras de asfaltenos precipitados con n-C<sub>5</sub>, demuestra que las cantidades de

Carbono e Hidrógeno varían en un rango estrecho (79-88% y 7.4-11% respectivamente (tabla 5), con relaciones H/C entre 1.00 y 1.56. La poca variación que se presenta en la relación H/C es sorprendente, si se tiene en cuenta el elevado número de variaciones moleculares posibles. Para los heteroátomos, la mayor variación entre diferentes tipos de crudos se encuentra en el contenido de oxígeno y azufre, donde el oxígeno varía entre 0.3 y 4.9% y el azufre entre 0.3 y 9.7%. El nitrógeno, presenta una variación entre 0.6 y 3.3%.

Layrisse y Rivas<sup>33</sup>, estudiaron la composición química de las fracciones pesadas de varios crudos de la faja petrolífera del Orinoco. En la tabla 3 se presenta el análisis elemental de los asfaltenos estudiados.

Los crudos venezolanos estudiados por Layrisse, presentan tanto el contenido de carbono e hidrógeno, como la relación H/C obtenida por Speigth. Sin embargo, los heteroátomos presentan rangos más estrechos, donde el oxígeno se encuentra entre 1.93 - 4.06%, el nitrógeno entre el 1.48 - 2.16% y el azufre entre 4.03-5.57%.

Tabla 3. Composición Elemental de asfaltenos Venezolanos. (Tomado de 33).

CRUDO	Composición % Peso					*
	C	H	N	O	S	H/C
Cerro Negro	82,5	7,8	2,2	1,9	5,6	1,12
Hamaca	83,7	7,8	1,8	2,7	4,0	1,10
Morichal	81,3	8,1	1,5	4,1	5,1	1,20
Pao	81,1	8,3	1,9	3,3	5,5	1,13
Zuata	83,1	7,7	2,1	2,1	5,0	1,14

\*Relaciones atómicas

Una posible explicación para estos resultados es que son crudos de un mismo país, una misma región geográfica y muy posiblemente de formaciones geológicas con el mismo periodo de maduración. De cualquier manera y considerando la complejidad estructural de los asfaltenos, la variación en el análisis elemental es mínima, aun a pesar de su diferente procedencia.

La composición elemental de asfaltenos separados de asfalto del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB)<sup>21</sup>, esta dada por: C, 86.39%; H, 7.96%; N, 1.48%; S, 0.79%; O, 3.38%. A pesar de ser asfaltenos de un asfalto que ha sido sometido a condiciones severas de presión y temperatura, la composición elemental no es muy diferente a la presentada por los asfaltenos venezolanos.

La tabla 4 muestra la variación en la composición elemental de asfaltenos separados con nC<sub>5</sub> y nC<sub>7</sub>. Se observa un ligero cambio en la composición elemental de los asfaltenos estudiados con el cambio en el parámetro de solubilidad de Hildebrand. Los cambios pueden atribuirse a la precipitación de resinas asociadas, cantidad que aumenta con la disminución del peso molecular del solvente empleado en la precipitación.

Tabla 4. Composición elemental de asfaltenos separados con diferentes solventes. (Tomado de 60)

CRUDO	Medio Precipitante	Composición % Peso					*
		C	H	N	O	S	H/C
Canada	n-Pentano	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21
	n-Heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8,0	1,16
Iran	n-Pentano	83,8	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07
	n-Heptano	84,2	7,0	1,6	1,4	5,8	1,00
Iraq	n-Pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16
	n-Heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06
Kuwait	n-Pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14
	n-Heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07

\* Relaciones atómicas

**Peso molecular de los asfaltenos.** El peso molecular de los asfaltenos es motivo de controversia en la literatura, no solo por los amplios rangos obtenidos, como consecuencia del método y del solvente empleado para su precipitación, sino también del método y de los solventes empleados para su medición. Sin embargo, el aspecto que más puede influenciar y dificultar su determinación es el hecho de que los asfaltenos tienden a asociarse, formando aglomerados tanto con otras moléculas de asfaltenos, como con resinas, obteniéndose resultados erróneos, pues se determina el peso molecular promedio del aglomerado y no el del asfalteno simple<sup>50</sup>.

Para medir pesos moleculares de asfaltenos existen en la literatura los siguientes métodos: Espectrometría de Masas (MS)<sup>4</sup>, Presión de Vapor Osmótica (VPO)<sup>33,50</sup>, Cromatografía de Permeación por Gel (GPC) o Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC)<sup>19,47,66</sup>, obteniendo pesos moleculares que varían entre 1000 y 300.000 daltons.

Rivas<sup>50</sup>, determinó el peso molecular de asfaltenos por VPO, con dicloroetano como solvente y utilizando la técnica de difracción de neutrones de pequeño ángulo a diferentes temperaturas, donde concluyen que el peso molecular, sin asociación, se encuentra en el orden de los 2000 a 3000 daltons.

Layrisse y Rivas<sup>33</sup> utilizando la misma técnica (VPO) con benceno y piridina como solventes, obtuvieron resultados que varían entre 12000 y 2000 daltons, para el mismo asfalteno utilizando benceno y piridina, respectivamente. Los autores concluyen que la gran diferencia en los pesos moleculares, se debe a que los solventes no polares como el benceno y el tolueno se mantienen las interacciones tipo puentes de hidrógeno entre los agregados, mientras que la piridina, por su carácter polar puede romper estas interacciones, destruyendo el agregado “craquear sin craquear”.

De igual manera, algunos estudios realizaron mediciones de peso molecular por GPC<sup>19,66</sup>, obteniendo resultados promedio entre 3600 y 7200 daltons.

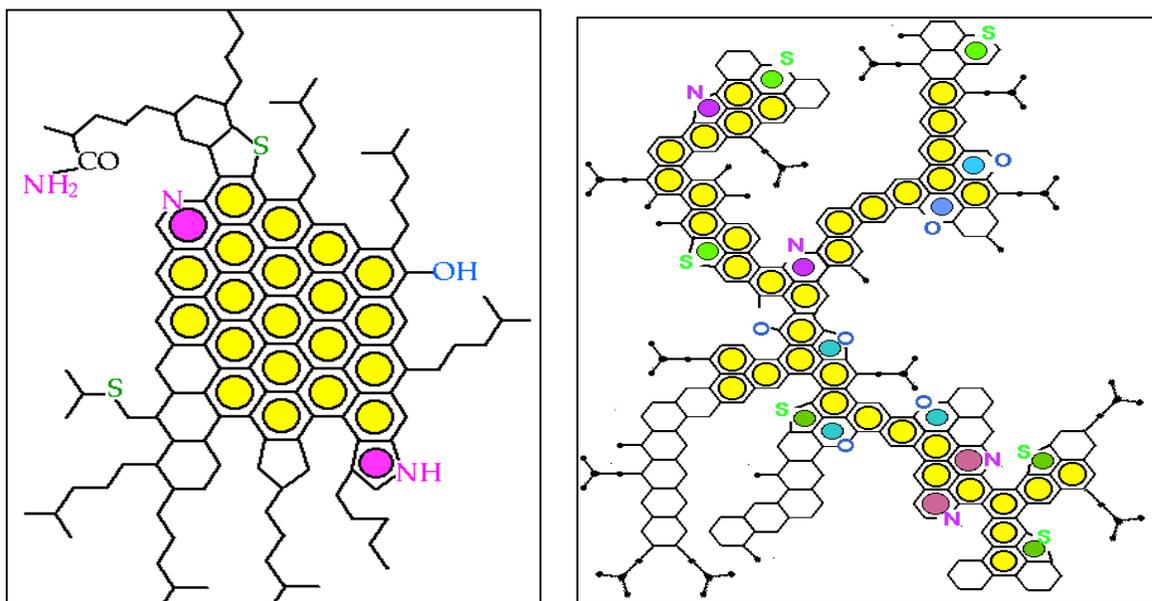
En Colombia, los pesos moleculares medidos por crioscopía, de asfaltenos del asfalto CIB<sup>1,21</sup>, han reportado valores de 6445 daltons.

Los resultados de la literatura, permiten concluir que el peso molecular de los asfaltenos depende de: a) La fuente o tipo de crudo. b) El método y el tipo de solvente empleado para su separación. c) El tratamiento preliminar dado a los mismos. d) El método y el solvente utilizado para su determinación. A pesar de los inconvenientes mencionados, y teniendo en cuenta los estudios mas recientes, se puede establecer que el peso molecular de la fracción de asfaltenos puede oscilar entre 1000 y 5000 daltons, con el valor más probable entre 1500-2000 daltons<sup>4,19,33,47,50,66</sup>.

**Estructura de los asfaltenos.** La naturaleza molecular de los asfaltenos ha sido objeto de numerosas investigaciones<sup>4,33,37,44,45,560,61</sup>, pero debido a su complejidad molecular ha sido difícil definir su estructura. Diferentes estudios concluyen que se componen de núcleos aromáticos condensados con sustituciones nafténicas y alquílicas, heteroátomos y compuestos metálicos que pueden estar dispersos en toda la molécula. La figura 5 muestra algunos modelos de asfaltenos propuestos<sup>28,29</sup>.

Estas estructuras de asfaltenos, se han definido gracias a la aplicación y combinación de la espectroscopía infrarroja, la espectrometría de masas, la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, la medición de los pesos moleculares y el análisis elemental.

Figura 5. Estructuras hipotéticas de asfaltenos propuestas. (Tomado de 29)



■ **Resinas.** Las resinas se encuentran formando parte de las fracciones más pesadas de los crudos. Son conocidas también, como hidrocarburos aromáticos polares. Son compuestos sólidos, semi – sólidos, y en algunos casos aceites viscosos, de color oscuro, conformadas por estructuras aromáticas, nafténicas y heteroátomos (principalmente N, S y O) que le dan su carácter polar (Fig. 6). Son los componentes con mayor poder de adsorción. Actúan como agentes dispersantes, peptizantes y estabilizantes de los asfaltenos<sup>3,60,61,64</sup>, propiedad que hace pensar que pueden utilizarse en diferentes aplicaciones industriales y convertirse en la fracción a desestabilizar para favorecer los procesos de desasfaltado. Son solubles en la mayoría de los líquidos que precipitan los asfaltenos y en la mayoría de los solventes orgánicos con excepción de alcoholes de bajo peso molecular y la acetona. Los solventes más utilizados para separarlas de los crudos son: benceno, éteres, alcoholes superiores y fenoles<sup>60</sup>.

No existe un orden establecido para su clasificación. Algunos autores<sup>12,33</sup> han propuesto fundamentalmente dos tipos de resinas: **resinas I** y **resinas II**, basados en su afinidad para precipitar con los asfaltenos.

Como se mostró en la figura 4, las resinas II, se obtienen de la fracción de maltenos (aceite desasfaltado) y/o filtrado del proceso de precipitación de asfaltenos. Esta fracción es posteriormente separada de los maltenos, utilizando los procedimientos ya descritos.

Las resinas I coprecipitan con los asfaltenos (Fig. 4), pues se encuentran formando el agregado resina–asfalteno en el crudo. Layrisse y Rivas<sup>33</sup> en el estudio de crudos pesados venezolanos, plantean que las resinas I y II presentan diferencias estructurales entre sí, debido a su preferencia para solvatar (o peptizar) los asfaltenos. De acuerdo con sus resultados, la principal diferencia se encontró en su composición elemental, donde las resinas II presentan mayor contenido de oxígeno. Sin embargo, aclaran que pueden existir pequeñas diferencias estructurales no observables en las propiedades estudiadas. Es probable que un estudio de caracterización de resinas teniendo en cuenta propiedades diferentes a las estudiadas por ellos, pueda reforzar esta hipótesis.

**Composición elemental de las resinas.** Speigth<sup>60</sup>, estudió la composición elemental de Resinas II provenientes de diferentes países (tabla 5).

Se observa como, al igual que en los asfaltenos, el porcentaje de carbono e hidrógeno varía entre 77.5 y 87% y 9.0 y 11.9% respectivamente. Si se compara su composición con la encontrada para los asfaltenos, se observa el aumento tanto en el contenido de hidrógeno como en la relación H/C, comportamiento que es esperado, debido a la menor aromaticidad de estas estructuras. El mismo comportamiento se repite para los heteroátomos.

Larysse y Rivas<sup>33</sup>, estudiaron la composición elemental, de Resinas I y II separadas de diferentes crudos venezolanos (tabla 6).

Tabla 5. Composición elemental de resinas de diferentes crudos. (Tomado de 60)

FUENTE	Composición % Peso					H/C	*
	C	H	O	N	S		
Canada	86,1	11,9	1,1	0,5	0,4	1,66	
	87,6	10,1	1,2	0,3	0,8	1,38	
Italia	79,8	9,7	7,2	trazas	3,3	1,46	
EEUU	85,1	9,0	0,7	0,2	5,0	1,27	
Colombia**	81,4	9,5	4,5	3,6	1,1	1,40	
Venezuela	79,6	9,6	4,5		6,3	1,45	

\* Relaciones atómicas. \*\* tomado de 21

Tabla 6. Composición elemental de resinas de crudos venezolanos. (Tomado de 60)

CRUDO	Composición % Peso											
	RESINAS I						RESINAS II					
	C	H	N	O	S	H/C*	C	H	N	O	S	H/C*
Cerro Negro	83,6	10,3	0,7	1,2	4,1	1,45	80,0	9,8	0,7	4,8	4,7	1,50
Hamaca							82,1	9,5	1,3	1,3	5,8	1,38
Zuata	83,9	10,2	0,8	1,3	3,8	1,46	81,7	9,7	0,7	3,5	4,4	1,39

\* Relaciones atómicas

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede decir que la diferencia en cuanto a la composición elemental entre las resinas I y II, se encuentra únicamente en el mas alto contenido de oxígeno de las resinas II. Los demás elementos presentan variaciones en mínimos porcentajes. Los investigadores afirman que es posible que existan algunas diferencias estructurales entre las resinas I y II, que sean importantes en la solvatación de los asfaltenos por las resinas I.

Estos estudios permitieron concluir que al igual que en los asfaltenos, la composición química de las resinas, varía dependiendo del origen del crudo (tablas 5 y 6).

**Peso molecular de las resinas.** Según su peso molecular, las resinas ocupan una posición intermedia entre los aceites y los asfaltenos, con valores que oscilan entre 600 y 1200 daltons (24), medidos con las mismas técnicas mencionadas.

Layrisse y Rivas<sup>33</sup>, determinaron por VPO los pesos moleculares de las resinas I y resinas II, de varios crudos de la faja del Orinoco, utilizando benceno y piridina como solventes. (tabla 7). Encontraron para las Resinas II pesos moleculares entre 600 y 1100 daltons y entre 500 y 800 daltons para las Resinas I. Además, de la misma manera que para los asfaltenos, los pesos moleculares medidos por esta técnica, varían según el solvente empleado.

Tabla 7. Peso molecular de Resinas I y II, medidos por VPO. (Tomado de 33)

	Peso molecular (daltons)			
	Resinas I		Resinas II	
SOLVENTE	Benceno	Piridina	Benceno	Piridina
Cerro Negro	800	590	820	620
Hamaca	-	-	600	-
Zuata	500	-	1100	-

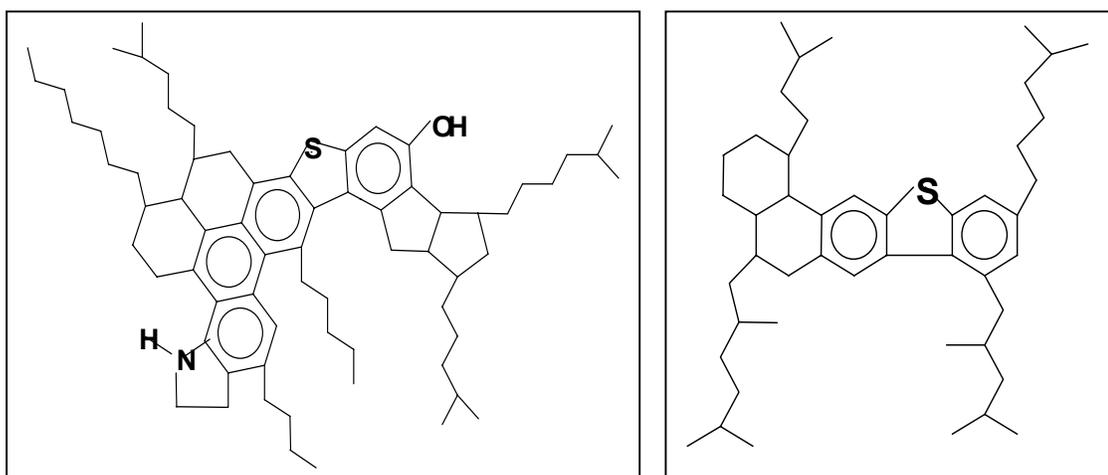
Speight<sup>60</sup>, estudió por VPO y en benceno los pesos moleculares de las resinas I de crudos Canadienses y encontró que oscilan entre 740-1020 daltons. Otros autores<sup>66</sup>, determinaron la distribución de pesos moleculares de resinas I por GPC y concluyeron que oscilan entre 850 y 950 daltons.

El peso molecular de resinas II, separadas de asfalto CIB y determinados por crioscopia<sup>21</sup> tienen un valor entre 1200 y 1300 gr/mol.

Los resultados obtenidos, permiten observar que al igual que los asfaltenos, los pesos moleculares de las Resinas varían con: a) El tipo de crudo. b) El método y el solvente empleado para su separación. c) El método y el solvente utilizado para su medición. Los valores promedio del peso molecular de las Resinas I y II, se encuentra entre 500 y 1200 daltons <sup>12,33,47,60,66</sup>.

■ **Estructura química de las resinas.** El esqueleto de las resinas se compone de sistemas cíclicos condensados. Murgich<sup>44</sup> propone que pueden contener entre 2 y 4 anillos aromáticos (Fig. 6) con algunos heteroátomos distribuidos dentro de la molécula, proporcionando cierto carácter polar. Se observa la presencia de radicales alquilo, considerados grupos móviles y uno de los puntos de enlace con otras moléculas.

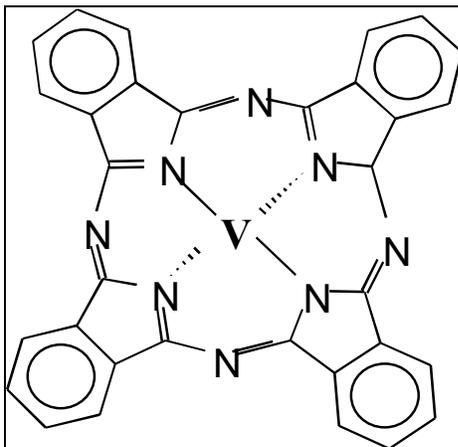
Figura 6. Estructuras hipotéticas de resinas de petróleo. (Tomado de 44)



La mayor parte de los heteroátomos forman parte de las estructuras cíclicas y una pequeña parte conforma los puentes entre diferentes fragmentos de la molécula. Se considera que cada molécula de resina contiene de uno a tres heteroátomos (S, N y O)<sup>61</sup>. El azufre entra en la constitución de las resinas en forma de anillos tiofénicos y tetrahidrotiofénicos condensados con anillos alicíclicos y aromáticos.

El nitrógeno se encuentra condensado en fragmentos cíclicos derivados del pirrol (nitrógeno neutro) y piridina (nitrógeno básico), entre otros complejos de tipo porfirínico (Fig. 7), quienes son los principales responsables del contenido de metales (Ni y V), que aunque en menor proporción que en los asfaltenos<sup>61</sup>, también se encuentran formando parte del cuerpo de las resinas.

Figura 7. Estructura de una porfirina de Vanadio.



■ **Propiedades químicas de las resinas.** Las reacciones químicas de las resinas, comparadas con las de los asfaltenos han tenido muy poca atención, y respecto a ellas existe poca información disponible en la literatura<sup>13,60,61</sup>.

Al igual que los asfaltenos<sup>60,61</sup>, las resinas pueden descomponerse térmicamente para producir, por un lado un aceite tipo destilado, debido al rompimiento de las cadenas laterales y por el otro material tipo coque. Las condiciones de operación determinan las proporciones obtenidas de cada uno de estos productos.

Un área de la química de las resinas que ha recibido atención, es la de sus reacciones con oxígeno. La oxidación de resinas en solución con benceno y con aire en presencia o ausencia de sales metálicas, producen con facilidad productos tipo asfaltenos<sup>59,61</sup>.

Entre otras reacciones pueden considerarse: sulfatación con ácido sulfúrico, formación de complejos con cloruros metálicos, con ácido fosfórico y con otros reactivos, reacciones con ácido nítrico para la producción de compuestos nitrogenados, reacciones con anhídrido acético para la obtención de productos acetilados, etc<sup>60</sup>.

■ **posibles aplicaciones de las resinas.** Para definir sus aplicaciones, es necesario conocer muy bien sus características químicas, moleculares y fisicoquímicas. Han sido utilizadas como modificadores de algunas propiedades reológicas y fisicoquímicas de los crudos. Carnahan<sup>12</sup>, trabajó con dos crudos pesados venezolanos evaluando el impacto de las resinas y compuestos amifílicos naturales en la estabilidad de los asfaltenos de otros crudos,

para lo cual, tomó como parámetro de calidad el punto de floculación de los asfaltenos denominado “onset”, encontrando que las propiedades estabilizantes de las resinas dependen del tipo de crudo. El autor concluye que se requiere un estudio mas detallado, donde se tenga en cuenta la química fundamental, sus propiedades reológicas y los fenómenos interfaciales.

Goual y Firoozabadi<sup>22</sup>, separaron las resinas de cuatro crudos, midieron su momento dipolar y evaluaron el efecto al adicionarlas nuevamente al mismo crudo; y encontraron que su adición aumentaba el “onset” de precipitación de asfaltenos y además que, las resinas con un alto momento dipolar, eran mas efectivas en la reducción de la cantidad de asfaltenos precipitados con nC<sub>5</sub>. Hammami y sus colaboradores<sup>26</sup>, separaron por HPLC Resinas provenientes de un crudo del Mar del Norte, a las que llamaron Resinas 1 y Resinas 2, ambas extraídas del DAO del crudo. Aunque los autores no especifican las diferencias en su separación, encontraron que al ser mezcladas con el crudo, incrementan, en forma diferente, el punto de floculación de los asfaltenos del mismo crudo. Estas diferencias en la estabilización de los asfaltenos del crudo, se atribuye posiblemente, a la cantidad de componentes básicos presentes en la estructura de las Resinas 2, y a las especies covalentes y/o aromáticas polares presentes en las mismas.

Estos resultados muestran la posibilidad de que las resinas tengan la capacidad de mejorar las propiedades reológicas y/o fisicoquímicas de los crudos, en especial de los crudos pesados, interactuando de alguna manera con los asfaltenos y posiblemente mejorando los procesos de desasfaltado y/o destilación.

#### **1.4 INTERACCIONES MOLECULARES RESINAS – ASFALTENOS**

El mecanismo preciso de asociación entre asfaltenos y resinas, aun no ha sido aclarado, pero algunos estudios realizados reportan las fuerzas de van der Waals, los puentes de hidrógeno y las transferencias de carga, como las fuerzas directamente responsables<sup>60</sup>.

Generalmente, las fuerzas existentes entre dos moléculas, pueden ser divididas en: a) Fuerzas electrostáticas existentes entre sus cargas; dipolos permanentes, cuadrípolos, etc. b) Fuerzas de polarización que surgen de los momentos dipolares inducidos por los campos eléctricos de moléculas cercanas y por dipolos permanentes. c) Grandes fuerzas mecánicas tales como la dispersión, intercambio e interacciones de transferencia de carga.<sup>44</sup>

Speigth<sup>60</sup> propuso que las resinas se asocian con los asfaltenos de la forma electrón donante – aceptor, y que podrían existir diversos puntos estructuralmente similares entre sus moléculas, que tendrían un efecto en su habilidad de asociación. Posteriormente, se desarrolló la hipótesis de que los asfaltenos se encuentran en el centro de micelas formadas por la adsorción o, eventualmente por adsorción de las resinas sobre la superficie o en el interior de las partículas de asfaltenos<sup>60</sup>. Esta teoría de formación de micelas entre resinas y asfaltenos ha sido cuestionada<sup>37</sup> y los nuevos modelos moleculares muestran preferencia por llamar “agregados” a las asociaciones resina-asfalteno.

Existe evidencia teórica y experimental<sup>44</sup>, de que las interacciones de Van der Waals (principalmente la parte dispersiva) y las interacciones electrostáticas, sumadas con los procesos de solvatación, son los principales factores en el reconocimiento molecular de soluciones con componentes principalmente orgánicos como las Resinas y los Asfaltenos. La polarización y los efectos de transferencias de carga, juegan solamente un pequeño rol en la estabilidad de los agregados mencionados.

Rogel<sup>51</sup>, desarrolló su trabajo con el propósito de entender mejor el mecanismo de asociación de las resinas y los asfaltenos en los agregados moleculares presentes en los crudos, concluyendo que las energías de estabilización de éstos agregados, corresponden principalmente a las interacciones de Van der Waals entre las moléculas de los agregados y que, aunque existen energías de interacción debida a los puentes de hidrógeno, éstas son bastante bajas.

A pesar de la existencia de numerosos estudios acerca de la importancia de las energías de asociación entre los agregados resina-asfalteno, existe aún mucha controversia alrededor del tema, que debe seguir siendo centro de atención de estudios posteriores, orientados a avanzar y dar una respuesta definitiva del verdadero papel que juegan las resinas en la constitución de dichos agregados.

## **1.5 EVALUACIÓN DE RESINAS COMO ADITIVOS EN PROCESOS DE REFINACIÓN**

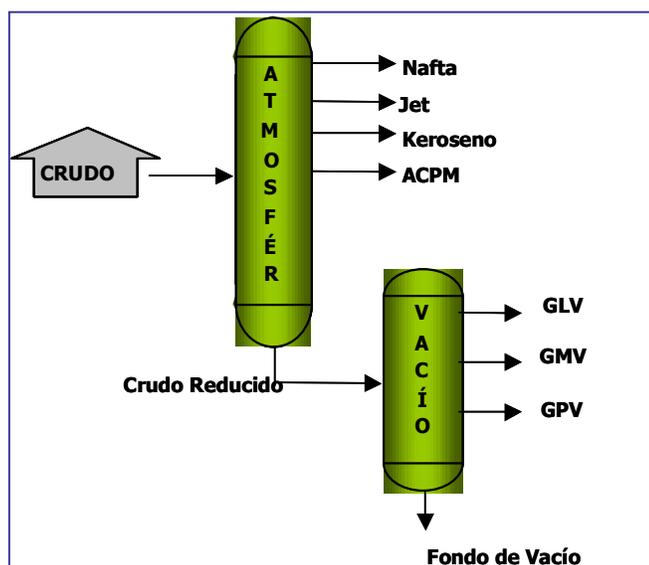
Teniendo en cuenta las teorías existentes sobre interacciones moleculares y las afirmaciones sobre el papel que juegan las resinas en la formación de los agregados resina-asfaltenos, se

decidió evaluar las resinas I como aditivos de crudos utilizados como carga al proceso de Destilación y Desasfaltado (DEMEX). A continuación se hace una breve descripción teórica de ambos procesos.

**1.5.1 Destilación.** Es el proceso de separación más importante en la refinación del petróleo y es utilizado tanto en los laboratorios como en las refinerías<sup>8</sup>, para fraccionar el crudo y obtener corrientes (fracciones) intermedias de proceso que se diferencian en su volatilidad y rango de ebullición. Cada corte está constituido por una mezcla compleja de moléculas de punto de ebullición similar. Ningún crudo es similar a otro y sus diferencias son reveladas por la destilación, pues se obtienen fracciones con rendimientos y propiedades fisicoquímicas diferentes<sup>4,8</sup>.

El proceso de destilación se realiza normalmente en dos etapas (Fig. 8). En la Destilación Atmosférica, el crudo se somete únicamente a un incremento de temperatura, del cual se retiran las fracciones más livianas del petróleo como son: las Naftas, (< 171°C), el Queroseno (171-248°C), y los destilados o gasóleos atmosféricos, comúnmente llamados ACPM liviano (248-315°C) y ACPM pesado (315-371°C), quedando en el fondo de la torre el residuo atmosférico y/o crudo reducido (371°C+), el cual se somete a un proceso de destilación más drástico (destilación al vacío), en donde además de incrementar la temperatura, se utiliza la presión como herramienta para disminuir el punto de ebullición de los compuestos “livianos” presentes. Las fracciones obtenidas son llamadas gasóleos de vacío, que, según su temperatura de ebullición se clasifican en: Gasóleos livianos, GLV (371-426°C), Gasóleos medios, GMV (426-482°C) y Gasóleos pesados, GPV (482-525°C). El residuo de esta destilación es llamado Fondo de Vacío (525-550°C+), el cual es sometido a procesos de mejoramiento como: Desasfaltado, Hidrogenación, para pasar posteriormente a las Unidades de Ruptura Catalítica (URC).

Figura 8. Esquema del proceso de destilación en una refinería



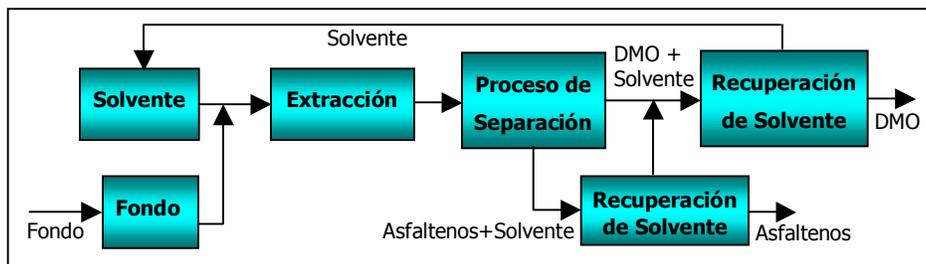
**1.5.2 Desasfaltado (DEMEX).** Los procesos de extracción y separación de fracciones pesadas por medio de solventes selectivos se emplean con mucha frecuencia, dada la calidad alcanzada en el producto y la facilidad de su aplicación. Según su naturaleza química, los solventes disuelven una parte de la carga y precipitan normalmente la parte más pesada. Una condición básica para la extracción selectiva L-L es la presencia de dos fases líquidas: una fase liviana (extracto) y una fase pesada (rafinato); estas fases se consiguen fijando las condiciones óptimas de relación solvente/carga y temperatura de operación, donde se evita la total solubilidad de la carga y se obtienen altos rendimientos de productos de la calidad deseada<sup>7,56</sup>.

El proceso consiste en introducir un residuo de alto vacío a un sistema de extracción con solvente para obtener un extracto con bajo contenido de metales (DMO), el cual es posible someterlo a procesos catalíticos, para obtener productos de mayor valor que el residuo original. El proceso de desasfaltado se realiza a contracorriente en columnas de extracción líquido-líquido (Fig. 9) o en mezcladores seguidos de decantadores. Dependiendo del solvente empleado y de la calidad de los productos, se opera a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 130 °C y con presiones desde 0.1 M pa hasta 5 40pa. Las relaciones solvente - carga (S/C) se manejan en el rango de 3 a 12<sup>7,49</sup>.

La planta piloto de desasfaltado a presión del ICP fue diseñada para simular los procesos de las unidades Demex y DAP (desasfaltado con propano) de la GCB, y así profundizar en el

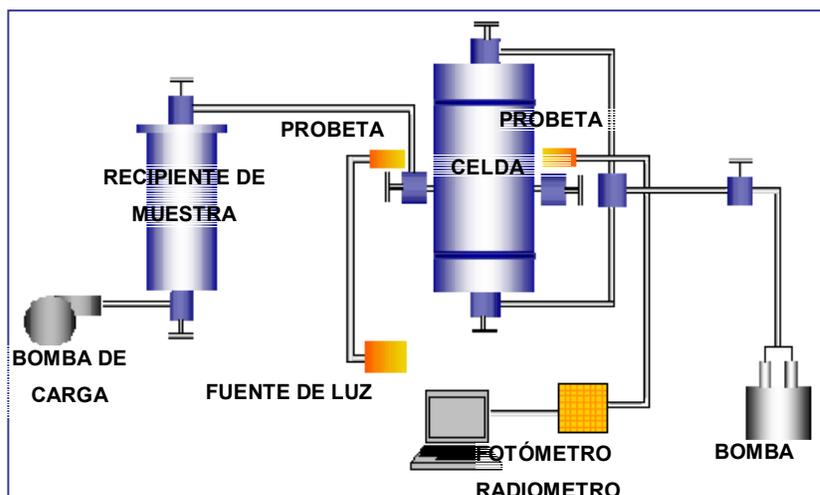
conocimiento de los procesos de extracción líquido-líquido a condiciones de alta presión y temperatura<sup>40</sup>.

Figura 9. esquema simplificado del proceso DEMEX



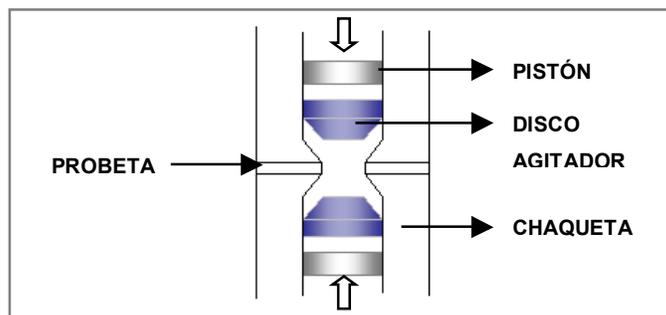
**1.5.3 Determinación del punto de Floculación de Asfaltenos en un crudo por Near Infra Red.** El equipo es utilizado para determinar la concentración crítica o de mínima estabilidad de los asfaltenos en crudos. (Fig. 10).

Figura 10. Equipo para determinación del punto de floculación de los asfaltenos.



El equipo consta de una celda de alta presión provista de: un sistema de agitación de dos discos para la homogenización de la muestra durante el análisis; dos pistones que ejercen la presión de trabajo y separan la muestra del fluido de presión (agua o aceite mineral) (Figura 11); una chaqueta térmica con resistencias eléctricas para mantener la temperatura requerida; y dos probetas de fibra óptica que detectan la precipitación de asfaltenos.

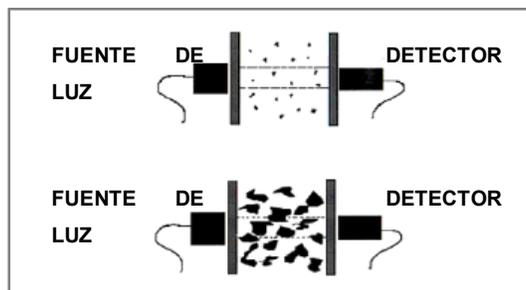
Figura 11. Celda del equipo para determinación del punto de floculación de los asfaltenos



Las probetas de fibra óptica transmiten la luz a través de la celda. La cantidad de luz que llega al detector es transducida en una señal eléctrica y enviada a un radiómetro/fotómetro (Figura 10). El equipo cuenta con dos tipos de detectores de luz: un detector de silicón que detecta la luz en la región visible, usado para pruebas de turbidez y otro detector InGaAs de alta sensibilidad que detecta la luz en la región del infrarrojo cercano mayor a 2000nm. El radiómetro/fotómetro convierte la cantidad de luz que pasa a través de la muestra en una lectura de transmitancia. Establecidas las condiciones iniciales de temperatura y presión, se procede con el análisis cambiando progresivamente la variable de interés (temperatura, presión o composición) y registrando el valor de transmitancia en cada paso.

El principio del equipo consiste en medir la intensidad de la luz transmitida en el infrarrojo cercano en cada punto termodinámico del proceso. Cuando existe una disminución del valor de la transmitancia, se considera que los asfaltenos de la muestra han precipitado y obstruido el paso de la luz "onset de precipitación" (Fig. 12).

Figura 12. Detección del onset de floculación en la celda NIR



## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describen las materias primas empleadas para el desarrollo del proyecto, los métodos y procedimientos empleados para la obtención y separación de las diferentes fracciones y las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización química y molecular de las resinas, asfaltenos y demás corrientes obtenidas.

### 2.1 OBJETOS DE INVESTIGACIÓN

El proyecto utilizó dos materias primas básicas: el crudo de Castilla y el solvente Apiasol (nafta liviana de la refinería de Apiay), para la separación de las resinas y los asfaltenos.

■ **Crudo Castilla.** Es un crudo pesado por su baja °API (12.8-13.4), alta viscosidad y alto contenido de asfaltenos(18-20%) y metales contaminantes (380-400ppm). Estas características lo limitan para su transporte por oleoductos y métodos convencionales, a menos que se utilice un diluyente. Además su alto contenido de asfaltenos y metales contaminantes (Ni + V) lo hacen poco atractivo como carga a las refinerías<sup>25</sup>.

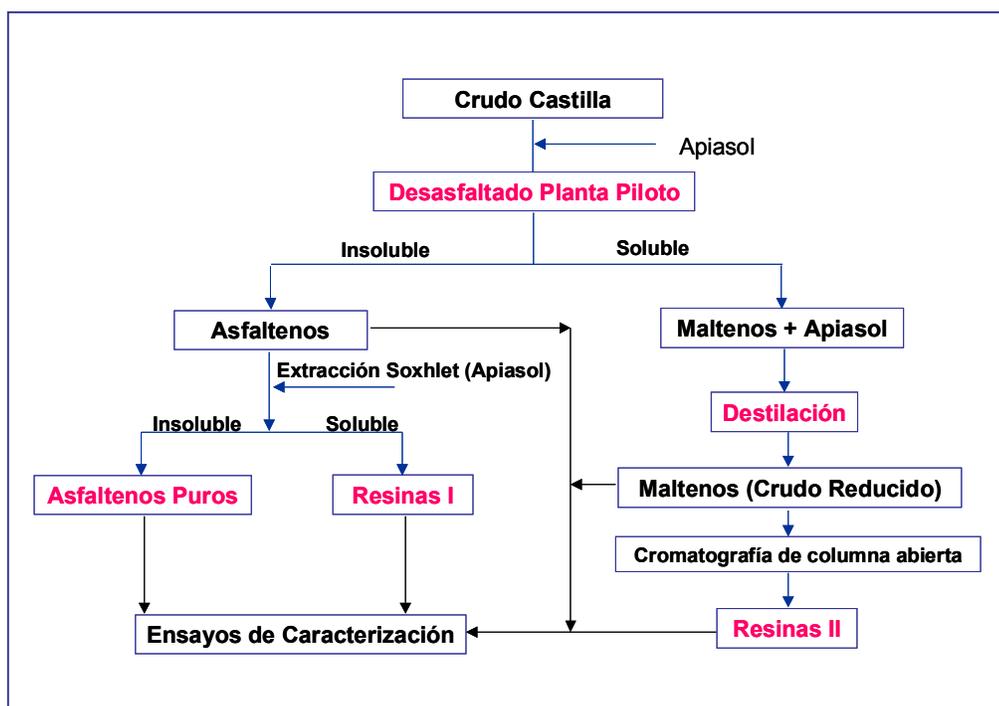
El crudo Castilla se tomó de un tambor de las plantas piloto del ICP, el cual fue traído de las áreas de producción en febrero del 2001. Las propiedades fisicoquímicas se presentan en el capítulo 3.

■ **Apiasol.** Es un solvente de naturaleza parafínica, que proviene de la pequeña planta de Apiay, cuya carga principal es el crudo Apiay. Es transportado en carrotanque desde el campo Apiay y almacenado en la planta piloto del ICP. En el capítulo 3, se presentan los análisis fisicoquímicos utilizados para su caracterización.

## 2.2 OBTENCIÓN Y SEPARACIÓN DE RESINAS Y ASFALTENOS

Para obtener las resinas y los asfaltenos, fracciones principales de ésta investigación, se utilizó la marcha analítica de la figura. 13, donde el crudo Castilla se somete a diferentes procesos de fraccionamiento. A continuación se describen los procesos, las condiciones de operación y los procedimientos utilizados.

Figura 13. Esquema para la obtención de Resinas y Asfaltenos



**2.2.1 Desasfaltado en la planta piloto.** El objetivo de este proceso es obtener la fracción de Asfaltenos y Maltenos, de donde se extraen las Resinas I y II, respectivamente, (Fig. 13).

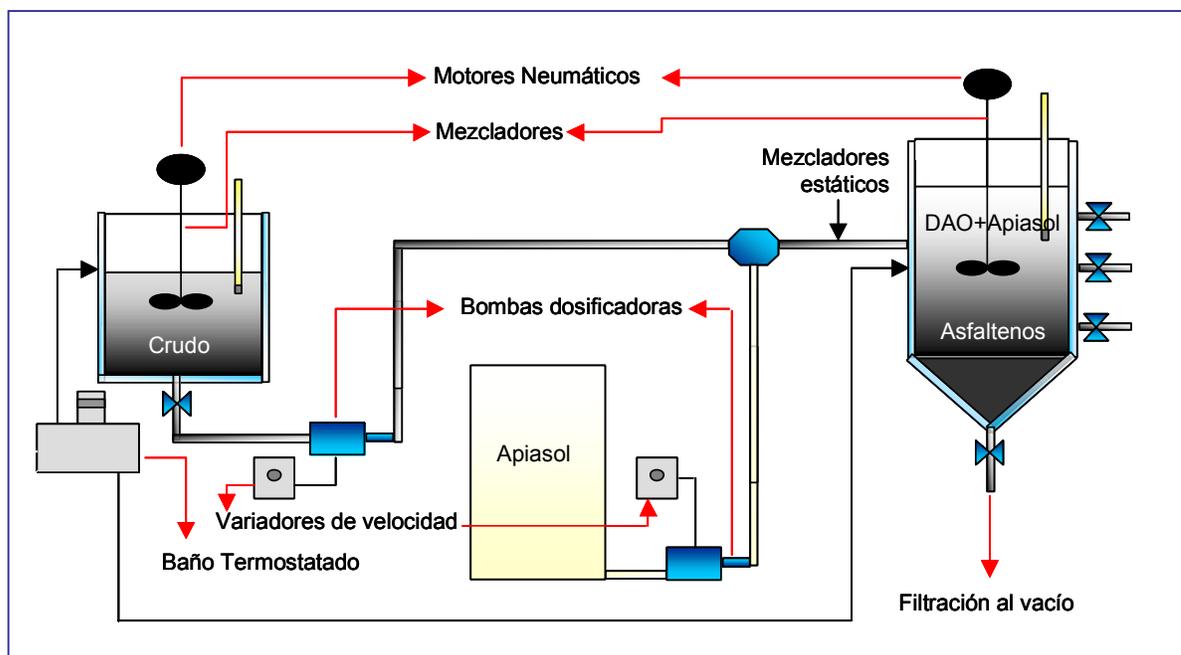
El desasfaltado se realizó con base en el estudio de desasfaltado, realizado por Ecopetrol ICP<sup>25</sup>, que utiliza Apiasol como solvente y trabaja a presión atmosférica.

■ **Montaje de la planta.** En el estudio mencionado se diseñó y evaluó un sistema de mezcladores estáticos en línea, los cuales se utilizaron en el montaje de la planta piloto del presente trabajo (Fig. 14).

Los equipos utilizados se enumeran a continuación:

Tanque de carga de Crudo: V = 1 L  
 Motores neumáticos – Mezcladores.  
 Tanque de carga de Apiasol: V = 5 L.  
 Mezcladores estáticos.  
 Bombas para carga de crudo y Apiasol.  
 Tanque de Mezclado – Sedimentación: V = 4.5 L.  
 Baño Termostático.  
 Bomba de Vacío.

Figura 14. Planta desasfaltado a escala piloto



Debido a que, el proceso de desasfaltado seleccionado<sup>25</sup> opera a presión atmosférica y baja temperatura; los tanques de carga y mezcla se construyeron en vidrio, donde el parámetro de diseño, fue su capacidad de almacenamiento y se utilizaron los equipos electro – mecánicos disponibles; previamente calibrados.

■ **Calibración de equipos.** Este procedimiento es indispensable para asegurar repetibilidad en las corridas.

**Bombas de Carga:** Se utilizaron bombas dosificadoras de desplazamiento positivo, que varían el flujo de dos maneras: con la posición o ángulo del pistón y con la velocidad (RPM), manejada

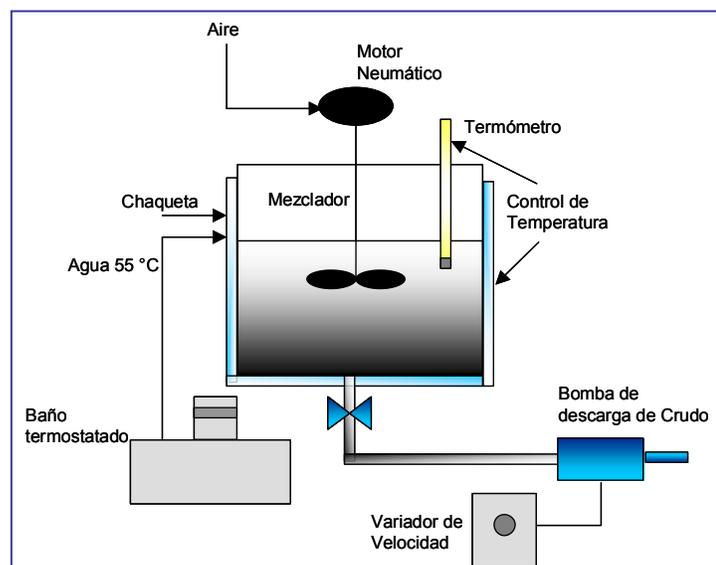
por el variador. Inicialmente, y para determinar la capacidad máxima de las bombas, se calibró con agua para los diferentes ángulos y la máxima velocidad posible del pistón. Con estos resultados, se escogieron dos posiciones de máximo ángulo (9 y 10), para manejar mayores caudales y a estas posiciones se calibró con los fluidos a manejar, variando la velocidad (9 puntos) entre 100 y 999 (velocidad máxima permitida por el variador). Durante la calibración, se toman los datos de volumen en función del tiempo y se construye la curva de calibración para cada fluido, graficando flujo contra velocidad del pistón, para el ángulo 9 y 10.

**Motores Neumáticos:** Trabajan con aire comprimido y se calibran con un rotámetro digital que mide la velocidad por medio de un haz de luz irradiado sobre una placa de aluminio colocada en el mezclador. Se realizó con cada uno de los fluidos de trabajo, variando la presión de aire comprimido suministrado a los motores, para obtener una curva de calibración de presión del aire suministrado contra velocidad del mezclador. Una vez realizada la calibración de los equipos, se procedió con el montaje de la planta piloto (Fig. 14).

■ **Proceso de desasfaltado.** La planta piloto consta de tres zonas principales:

**Zona de pre-mezcla:** El objetivo es realizar un pre-mezclado a una relación 1/5 apiasol/crudo, para permitir el bombeo del crudo Castilla a bajas temperaturas, sin producir la precipitación de los asfaltenos (Fig. 15).

Figura 15. Zona de pre – mezcla



El tanque de alimentación de crudo está provisto de un impulsor axial con hélices tipo marino, que son los recomendados para la homogenización de fluidos viscosos en tanques agitados sin baffles<sup>16,43,49</sup>. Debido a que el objetivo es disminuir la viscosidad del crudo, el tiempo de mezclado no es importante.

Las condiciones del pre – mezclado fueron las siguientes:

Temperatura: 50°C

Tiempo: 1 hora.

Velocidad del mezclador: 480-500 rpm.

**Zona de precipitación:** Consta de un sistema en línea que utiliza mezcladores estáticos. En el estudio mencionado anteriormente<sup>25</sup> se definió: diámetro de la tubería, longitud y diseño de los mezcladores estáticos y el caudal de la mezcla apiasol/crudo a través de ellos, para asegurar un buen mezclado y la completa precipitación de los asfaltenos.

En ésta etapa se regula el solvente hasta obtener la relación de trabajo solvente/crudo. La velocidad de descarga de las corrientes solvente/crudo, se mantienen constantes, para obtener en el mezclador estático, un flujo de 1 L/min, parámetros que se revisan diariamente.

La interacción solvente/crudo se realiza en dos partes: un mezclado inicial en el mezclador estático, donde precipita la mayor parte de los asfaltenos y un mezclado posterior, en el mismo tanque de sedimentación provisto de un motor neumático con un impulsor axial, con las mismas especificaciones del tanque de crudo (Fig. 16). Este segundo mezclado permite un mayor tiempo de contacto entre el crudo y el solvente.

Las condiciones durante la etapa de precipitación, fueron las siguientes:

Relación Solvente/Carga: 5/1.

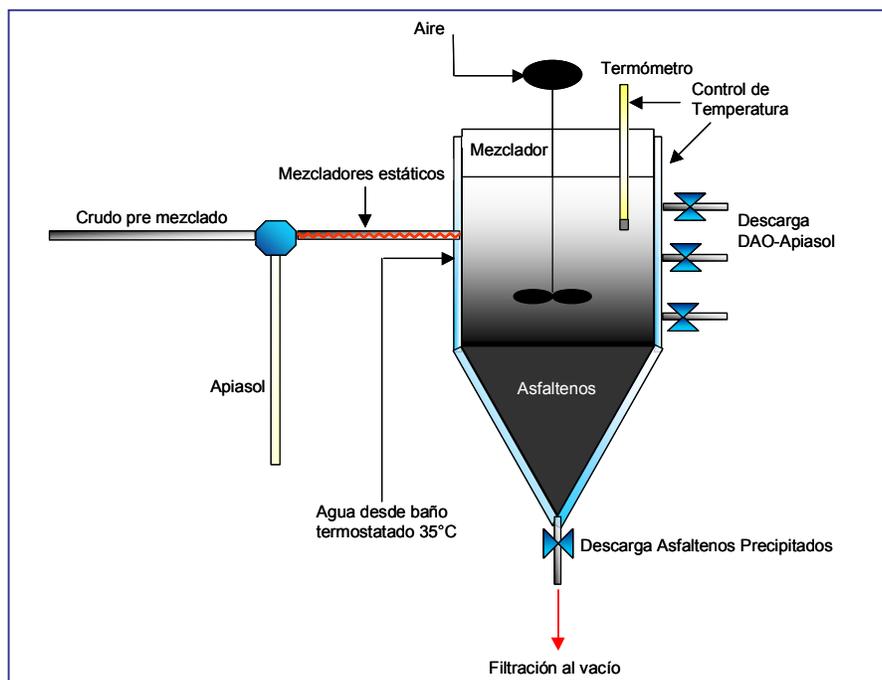
Flujo en el Mezclador estático: 1 L/min.

Temperatura de mezcla en el tanque = 35 °C.

Tiempo de mezclado en el tanque: 2 horas.

Velocidad del mezclador: 480-500 rpm.

Figura 16. Zona de precipitación



**Zona de Separación de Productos:** Los productos del desasfaltado se separan en dos etapas: la sedimentación y la filtración.

**Sedimentación:** Para facilitar el proceso de filtración, hay que asegurar la sedimentación de los asfaltenos. Para este propósito, se determinó como tiempo de residencia en el sedimentador, 15 horas de reposo, tiempo determinado después de realizar las corridas de calibración del equipo, en las cuales hubo dificultades en la filtración. El proceso se realiza en el tanque de la zona de reacción (Fig. 16).

**Filtración:** Se utiliza vacío y un embudo Bushner de 150 mm de diámetro, donde se obtiene una torta de asfaltenos delgada, lo que permite un mejor lavado. Durante el proceso se determinó, que para un lavado eficiente de los asfaltenos, la filtración debía realizarse por partes: primero se filtra "la parte liviana", es decir, la sobrenadante libre de asfaltenos. Inmediatamente, se lavan los asfaltenos precipitados en el sedimentador, con 1 L adicional de apiasol, antes de la filtración total. Finalmente, se lava la torta de asfaltenos hasta claridad del solvente de lavado, para asegurar la extracción total de los maltenos. Debido a la volatilidad del solvente y para evitar su arrastre hacia la bomba de vacío, se acondicionaron dos trampas refrigeradas con hielo seco.

El tiempo total de cada corrida es de 24 horas, obteniéndose alrededor de 140 g de asfaltenos. Teniendo en cuenta, que durante éste estudio se determinó que las Resinas I constituyen el 18 %p de los asfaltenos, se requiere tratar 30 L de crudo, para obtener la cantidad de Resinas I necesarias para su caracterización y evaluación como aditivos, en los procesos planteados en este estudio.

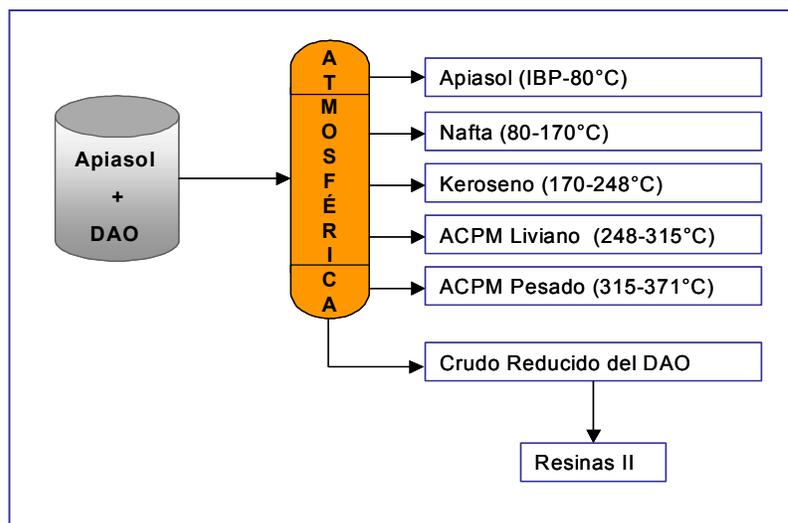
■ **Recuperación del crudo desasfaltado (DAO).** El producto de todas las corridas de desasfaltado (solvente + DAO) se reunió para recuperar el solvente y obtener la fracción de DAO del crudo Castilla.

Figura 17. Unidad destilación Atmosférica



Este proceso se realizó en una unidad de destilación atmosférica de 50 litros (Fig. 17). Teniendo en cuenta, que alrededor del 80 %v del filtrado obtenido durante la precipitación y filtración de los asfaltenos es solvente, con un punto final de ebullición de 80°C, fue necesario destilar lentamente hasta recuperar todo el solvente a ésta temperatura. Posteriormente, se continúa la destilación para retirar la nafta pesada y los destilados medios del DAO según el esquema de la figura 18, obteniéndose el crudo reducido o residuo atmosférico de la fracción de DAO del crudo Castilla (371°C+) , donde se encuentran concentradas las Resinas II.

Figura 18. Esquema de Obtención del DAO



**2.2.2 Obtención de Resinas I.** Los asfaltenos obtenidos durante el desasfaltado, se sometieron a extracción Soxhlet para retirar las Resinas I del agregado resina-asfalteno (Fig. 13). Este es un proceso de lavado severo en reflujo, que funciona bajo el principio sifón. La muestra se introduce en un cartucho de celulosa y se coloca en el portamuestras, conectado a un sistema de refrigeración para recuperar el solvente. El solvente condensado cae lentamente sobre la muestra, y permanece en reflujo hasta que el solvente en contacto con la muestra salga completamente limpio y transparente (Fig. 19). Al finalizar, se tiene una mezcla de resinas I y solvente, el cual se recupera en un rotaevaporador y/o en una unidad de destilación.

Para la estandarización del método se consideraron dos variables: el tiempo de contacto y el solvente de extracción y se escogieron con los siguientes criterios:

- **Tiempo de contacto:** Debido a que la cantidad de asfaltenos a procesar es alta, es conveniente optimizar esta variable, por tal motivo se evaluaron 24, 48 y 72 horas<sup>12,60</sup>.
- **Tipos de Solventes:** Se seleccionaron con los siguientes criterios: a) Para extraer las Resinas I, se utilizan solventes alifáticos, en especial con n-C<sub>7</sub><sup>12,60</sup>. b) La polaridad del solvente, puede influir en la calidad de las resinas extraídas<sup>60</sup>. c) Disponibilidad y costo. Según estos criterios, se escogieron como solventes para la extracción: n-heptano, apiasol y apiasol – etanol (10:1).

Las condiciones de extracción seleccionadas fueron las siguientes:

Solvente: Apiasol

Tiempo de Contacto: 72 horas.

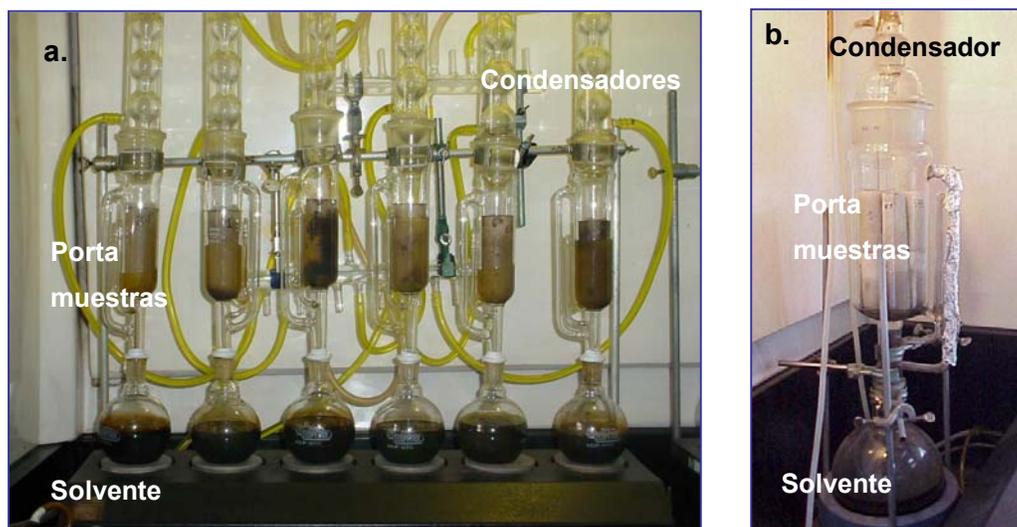
Velocidad promedio de Reflujo: 12.0 ml/min

Dada la volatilidad del solvente, se utilizó un baño termostático para mantener el agua de refrigeración a 15°C.

Para procesar los asfaltenos obtenidos y obtener las Resinas I, se utilizó una batería de extracción soxhlet de seis equipos conectados en serie, del laboratorio de Análisis PetroFísicos Básicos, que permite manejar alrededor de 350 g/corrida (Fig. 19 a). Adicionalmente, se utilizó un equipo de extracción Soxhlet diseñado para limpieza de corazones, con capacidad para 950 g (Fig. 19 b).

Durante este proceso se lavaron 3562 g de asfaltenos, requiriéndose un total de siete corridas: seis en la batería de extracción de seis unidades Soxhlet y una en el equipo para limpieza de corazones

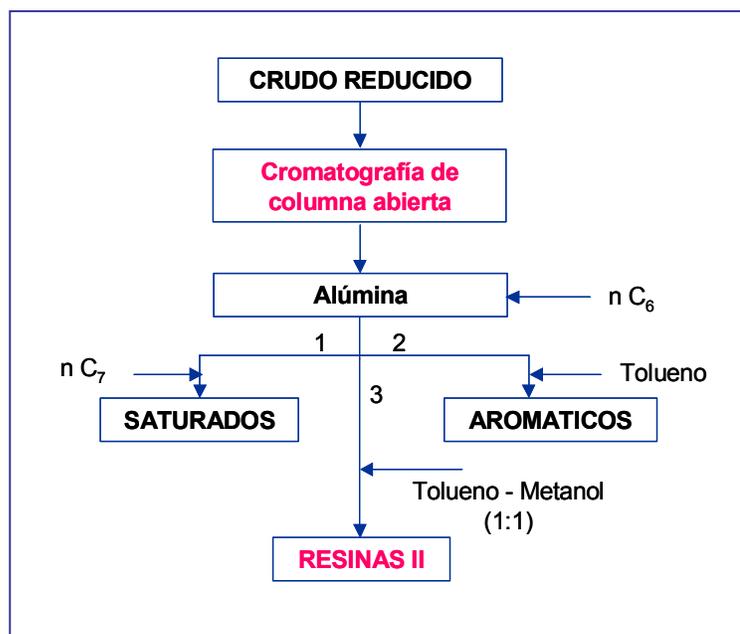
Figura 19. (a) Batería de extracción Soxhlet. (b) Equipo Soxhlet para limpieza de corazones



Las resinas I extraídas, son recuperadas de la mezcla Apiasol–Resina I, mediante una destilación en la unidad atmosférica de 50 L (Fig. 17), retirando el solvente a 80°C. El solvente remanente se retira en un rotoevaporador en atmósfera inerte, por un periodo de tres horas.

**2.2.3 Obtención de Resinas II.** Las Resinas II son separadas del crudo reducido del DAO (Fig. 9), mediante cromatografía de adsorción y separación con solvente en columna abierta, por el método Corbet (SARA) (Fig. 20).

Figura 20. Esquema de separación de Resinas II



Para este análisis, existen métodos estandarizados, que utilizan diferentes soportes y solventes para la extracción de las fracciones (ASTM D 2006, 2007, 4124). Para éste estudio se tomo como referencia la norma ASTM D 4124, alúmina activada a 400°C por 16 horas. Se utilizó n-heptano para separar los saturados y tolueno para desorber los aromáticos sin tener en cuenta el punto de corte de estas fracciones. El tolueno se adicionó hasta obtener el cambio de amarillo a naranja en el solvente de elusión. Las resinas II se desorbieron de la columna con una mezcla tolueno-metanol (1:1). Finalmente y para asegurar la total elusión de las resinas de las columnas, se adicionó diclorometano-metanol (7/3) y metanol puro.

Se utilizaron columnas cromatográficas de vidrio, de 25 cm de largo y 30 mm de diámetro interno. Teniendo en cuenta que la norma de referencia sugiere una columna dos veces mas larga, se trabajó con la mitad de la muestra sugerida en la norma. A pesar de que el crudo reducido del DAO (fracción 371°C+) no debe contener asfaltenos, la muestra se trato con n C<sub>7</sub>, para eliminar los posibles residuos de asfaltenos. Para asegurar que las Resinas II, obtenidas,

estén libres de aromáticos, se realizó una segunda separación, pasando la fracción obtenida nuevamente por la columna.

Durante la separación se mantuvo una velocidad de goteo de 5 ml/min Para separar una muestra de 5 g se requieren aproximadamente 84 horas, sin contar el tiempo de purificación. La cantidad de resinas II obtenida es aproximadamente de 1.1 g/corrida (21%p). Los solventes se recuperan en un rotoevaporador.

### 2.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA, MOLÉCULAR Y REOLÓGICA

Las fracciones obtenidas se caracterizaron por métodos fisicoquímicos, moleculares y reológicos (Tabla 8).

Tabla 8. Análisis de Caracterización.

Análisis	Técnica/Norma	Materias primas		Productos Fraccionados				
		AP	C	DAO	CR	AS	RE I	RE II
<b>Análisis Fisicoquímicos</b>								
Insolubles en n-C7	UOP 614		X	X	X			
Insolubles en n-C5	ASTM D 4055		X	X	X			
Análisis elemental	ASTM D 5291					X	X	X
Gravedad API	ASTM D 4052	X	X	X	X			
Viscosidad cieimática	ASTM D 445		X	X	X			
Residuo de carbón Micro	ASTM D 4530		X	X	X	X		
Azufre Horiba	ASTM D 4294		X	X	X			
Azufre LECO	ASTM D 1552					X	X	X
Índice de refracción	ASTM D 1747		X	X	X			
Cenizas	ASTM D 482					X		
Nitrógeno total	ASTM D 3228		X	X	X	X	X	X
Contenido de metales	ASTM D 5863		X	X	X	X	X	X
<b>Análisis Moleculares</b>								
Tipo de H/C Livianos	PIANO ASTM D 6729	X						
Destilación Simulada	GC	X	X	X	X		X	X
Peso molecular	VPO					X	X	X
	GPC					X	X	X
Identificación de compuestos orgánicos	FT - IR					X	X	X
Análisis Grupo de H/C SARA	Cromatografía Columna abierta		X	X	X			
Análisis estructural	NMR					X	X	X
TGA	TGA					X	X	X
Análisis estructural	DRX					X		
<b>Análisis Reológicos</b>								
Curva Reológica	ASTM D 4492		X	X	X			

AP: Apiasol; C: Crudo; AS: Asfaltenos; DAO. Crudo desasfaltado; CR: Crudo Reducido; REI: Resinas I; REII: Resinas II.

La caracterización fisicoquímica permite conocer las principales características físicas y químicas de los productos, y detectar sus cambios con las condiciones de separación y/o con las condiciones de los procesos utilizados.

La caracterización molecular permite obtener información detallada de la composición química y estructural, los tipos de hidrocarburos presentes y los parámetros estructurales promedios de las fracciones pesadas estudiadas.

La caracterización reológica describe el comportamiento de las muestras con la temperatura, el cambio en las propiedades interfaciales y algunos parámetros específicos como el tamaño de partícula. Los procedimientos y alcances de los métodos de caracterización fisicoquímica están detallados en las normas respectivas<sup>6,53</sup>. Los demás análisis se encuentran descritos al final de este capítulo.

## **2.4 EVALUACIÓN DE LAS RESINAS I EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA**

Para analizar la hipótesis planteada, se seleccionaron, los procesos de destilación y desasfaltado en DEMEX, para evaluar el efecto de la adición de las Resinas I en el crudo original, en la estabilidad de sus asfaltenos y en la calidad y los rendimientos de las fracciones pesadas de éstos procesos.

Para estudiar y explicar la interacción Resina-asfalteno, se aplicó por primera vez la tecnología NIR, utilizada para estudiar la precipitación (“onset”) de asfaltenos de crudos vivos a condiciones de pozo y que permite experimentar a diferentes condiciones de presión y temperatura. En éste estudio, el punto de floculación de los asfaltenos se realizó a las condiciones típicas del horno de una unidad de destilación de crudo.

Las mezclas de Crudo Castilla – Resina I, se prepararon en proporciones de 2.5 y 5.0 %p<sup>22,26</sup>, (porcentaje de resina sobre el crudo Reducido), en el tanque sedimentador del equipo de desasfaltado que permite optimizar y estandarizar las condiciones de mezclado para asegurar buena homogenización. Las condiciones para preparar las mezclas fueron:

**Temperatura:** Se seleccionó 50 °C, pues el incremento de la temperatura, favorece las propiedades reológicas<sup>46</sup>, disminuye la viscosidad y permite la obtención de una mezcla homogénea.

**Agitación:** Se utilizó una velocidad de 2000 rpm, para asegurar turbulencia en el mezclado y la posible interacción, entre las resinas I adicionadas y los asfaltenos del crudo.

**Tiempo:** Un estudio anterior<sup>53</sup>, determinó que dos horas son suficientes para preparar mezclas de fondos de vacío con propiedades constantes a lo largo del recipiente. En éste estudio, además de la buena homogenización se requiere promover la interacción entre resinas y los asfaltenos, por tal motivo se estandarizó un tiempo de contacto de mezcla de cinco horas.

El crudo Castilla original, considerado como caso base para determinar el efecto de las Resinas I, también fue sometido a las mismas condiciones de mezclado.

El crudo Castilla y cada una de las mezclas Crudo-Resina I, se caracterizaron según los análisis de la tabla 9. Teniendo en cuenta, que el proceso de desasfaltado DEMEX utiliza como carga “crudo descabezado”, las mezclas evaluadas en éste proceso se llevaron previamente a un rotoevaporador, en atmósfera de N<sub>2</sub> y durante 6 horas, para retirar las fracciones livianas del crudo (10%).

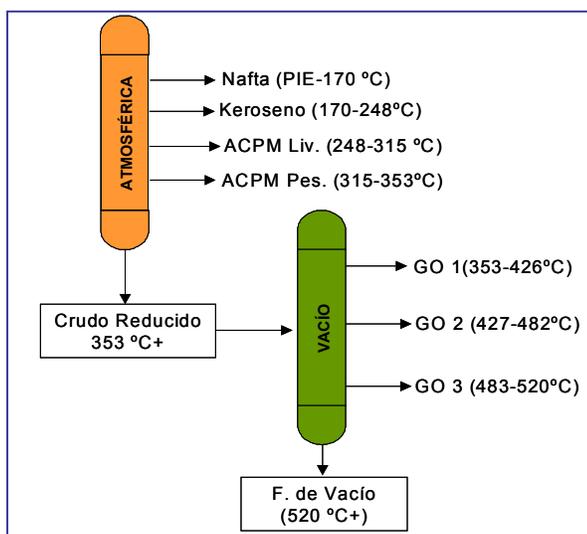
**2.4.1 Efecto de las Resinas I en Destilación.** Las mezclas Crudo-Resinas I, se destilaron en las unidades de destilación atmosférica y de alto vacío del laboratorio de Crudos del ICP. Los procesos de destilación se encuentran estandarizados bajo las normas ASTM 2892 (Destilación Atmosférica) y 5236 (Vacío) donde se especifican las condiciones de operación. Los cortes obtenidos se observan en la figura 21, y la caracterización fisicoquímica de cada corte, en la tabla 9.

Tabla 9. Análisis de caracterización para los productos de procesos en evaluación.

Análisis	Técnica/Norma	Cargas	Productos de procesos				
		CR + RE I	DA	DV	FD	DMO	F De
<b>Análisis Fisicoquímicos</b>							
Insolubles en n-C7	UOP 614	X			X	X	X
Insolubles en n-C5	ASTM D 4055	X			X	X	X
Análisis elemental	ASTM D 5291						
Gravedad API	ASTM D 4052	X	X	X	X	X	X
Viscosidad cinemática	ASTM D 445			X			
Residuo de carbón Micro	ASTM D 4530	X		X	X	X	X
Azufre Horiba	ASTM D 4294	X	X	X		X	
Azufre LECO	ASTM D 1552				X		X
Color	ASTM D 1500-156		X				
Índice de refracción	ASTM D 1747		X	X			
Cenizas	ASTM D 482						
Nitrógeno total	ASTM D 3228						
Contenido de metales	ASTM D 5863	X		X	X	X	X
<b>Análisis Moleculares</b>							
Tipo de H/C Livianos	PIANO ASTM D 6729						
Destilación Simulada	GC	X	X	X	X	X	
Análisis Grupo de H/C SARA	Crom. Columna abierta	X		X	X	X	X
<b>Análisis Reológicos</b>							
Tensión superficial	Manual equipo	X					
Potencial zeta	Manual equipo	X					
Curva Reológica	ASTM D 4492	X			X		
<b>Análisis Especiales</b>							
Onset de asfaltenos	Manual equipo	X					

CR+REI: Crudo + resina I; DA: destilados atmosféricos; DV: Destilados de vacío; FD: Fondos destilación; DMO: Aceite desmetalizado; F De: Fondos DEMEX

Figura 21. Esquema de Destilación de las unidades de destilación atmosférica y de alto vacío del laboratorio de crudos del ICP.



GO: Gasóleo; F: Fondo

**2.4.2 Efecto de las Resinas I en el Desasfaltado.** Las mezclas Crudo-Resina I, fueron Desasfaltados en la planta piloto DEMEX del ICP, a las condiciones normales de operación (Tabla 10) que reproducen los rendimientos y calidad de productos del proceso DEMEX de la GCB y con el mismo solvente de la planta industrial.

Tabla 10. Condiciones de extracción proceso DEMEX

Temperatura de extracción	Temperatura de Rectificación	Relación Solvente - Carga	Tipo de Solvente
90°C	Perfil 90°C – 115°C	6,5	Solvente Demex

La confiabilidad y repetibilidad de cada corrida se realizó por medio del balance masa del proceso, donde los productos obtenidos (DMO y fondos DEMEX), fueron cuidadosamente pesados para calcular los rendimientos y se caracterizaron según los análisis de la tabla 9.

**2.4.3 Efecto de las Resinas I en la precipitación de los asfaltenos.** El Crudo Castilla y las mezclas Crudo Castilla - Resinas I, se evaluaron en el equipo NIR para estudios Termodinámicos de crudos vivos del ICP. El objetivo es determinar y comparar el punto de floculación de los asfaltenos del crudo y de las mezclas, cuando son tituladas con un solvente precipitante. Las condiciones del ensayo fueron 165 psi de presión y 50°C de temperatura. Para el análisis se cargaron en la celda 20 ml de la muestra titulando con adiciones lentas y sucesivas de 2 ml de apiasol, con agitación de una hora y registrando lecturas de luz transmitida en función del titulante adicionado cada 15 minutos, una lectura repetida era tomada como efectiva. Un cambio óptico determinado por la disminución del % de luz transmitida, se define como el punto de iniciación de precipitación de los asfaltenos presentes en la muestra, “onset de precipitación”. La longitud de onda emitida por la fuente, esta en el rango de 1034 +/- 5 nanómetros. Las lecturas registradas por el fotómetro fueron almacenadas para realización de la curva correspondiente.

Los resultados obtenidos se registran en curvas, en donde se determina el punto de floculación de los asfaltenos del crudo, debido a un cambio brusco de la pendiente.

## 2.5 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

**2.5.1 Destilación Simulada por Cromatografía de Gases.** Los métodos corrientes de destilación requieren grandes volúmenes de muestra y largos tiempos de operación. La *Destilación Simulada (SimDis)* requiere muy poca cantidad de muestra (1 ml), tiempos de operación relativamente cortos y tiene la ventaja de ser más precisa y cubre un mayor rango de temperatura que la destilación al vacío. La destilación simulada se realiza por cromatografía de gases y permite manejar muestras con puntos de ebullición hasta de 1300°F (720°C). Los resultados permiten obtener una curva que relaciona el porcentaje destilado en función de la temperatura<sup>60,46,23</sup>. De acuerdo con el tipo de muestra, existen diferentes métodos estandarizados. Durante el desarrollo de ésta investigación se realizaron análisis a : Crudos (ASTM D 5307); Naftas (ASTM D 3710); Destilados atmosféricos (ASTM D 2887); Gasóleos (ASTM D 5480 Modificado); y Fondos (ASTM D 6352). El equipo empleado en el laboratorio de Cromatografía de ICP es un AGILENT 6890.

**2.5.2 Análisis PIANO.** Se utiliza para cuantificar las Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas, presentes en la fracción liviana del crudo (naftas). El análisis se realiza por cromatografía de gases en un equipo HP 6890 plus y bajo la norma ASTM D 6729. Cuantifica los hidrocarburos del crudo con números de carbonos desde el C<sub>1</sub> hasta C<sub>12</sub> (metano, etano, etileno, propano, propileno, isobutano, n-butano, isobutileno, butilenos, isopentano, n-pentano, pentilenos, isohexano, n-hexano, etc<sup>53</sup>). Los resultados son reportados en %polar, %pasa y %volumen.

**2.5.3 Análisis SARA.** Permite separar y cuantificar, mediante una cromatografía de columna, los componentes SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) de un crudo y de sus fracciones más pesadas. Este análisis se utiliza para conocer la distribución por tipo de hidrocarburo, entender mejor las propiedades físicas, químicas y reológicas del producto, y predecir su comportamiento en procesos como mezclado y desasfaltado<sup>31,33</sup>. El análisis SARA puede ser determinado por diferentes métodos: *ASTM D 4124*, *ASTM D 2007*, *ASTM D 2549* y *el IP 143*. El método empleado depende principalmente de las características de las muestras a ensayar.

**2.5.4 Análisis Elemental.** Se utiliza para determinar la composición química de un crudo o sus fracciones pesadas; expresada como %p de H, C, N, O y S y es realizada en un analizador Perkin Elmer 2400, utilizando entre 1.5 y 3 mg de muestra, la cual es quemada a una temperatura de 975°C en atmósfera de oxígeno, para convertir los elementos en gases simples (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), los cuales son homogenizados bajo condiciones controladas de presión, temperatura y volumen para ser posteriormente separados a través de una columna y detectados en función de sus conductividades térmicas. Este análisis permite determinar la relación H/C o C/H, que da una idea del grado de insaturación<sup>53</sup>.

**2.5.4 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).** Los análisis de FTIR se realizaron en un espectrofotometro Perkin – Elmer 2000, con un número de scans de 32. Las muestras sólidas (asfaltenos), se analizaron en pastillas de KBr al 2, 1 y 0.1 % en peso. Las Resinas I y II, se analizaron en dilución con CCl<sub>4</sub> al 1, 0.1 y 0.01 % en peso, utilizando diferentes pasos ópticos en celdas de KBr. Adicionalmente, se utilizó el método de análisis en película, sin paso óptico, sobre celdas del mismo material. Los espectros obtenidos se manejaron con el software GRAMS 32, para hacer las correcciones de línea base y la deconvolución de las bandas para obtener las áreas de los picos y hacer el cálculo de los parámetros estructurales.

**2.5.5 Difracción de Rayos-X.** Para éste análisis, las muestras son colocadas en un portamuestras y los perfiles de difracción son adquiridos en un difractómetro Rigaku D/MAX IIIB, equipado con un monocromador de grafito de haz curvo, un detector de centelleo de TII, un slit de divergencia de 0.1° y un slit de recepción de 0.3 mm y se trabajó en el rango de 5 a 90°, usando la radiación Ka1 del cobre ( $\lambda=1.01549059$  nm) a 40 kV, 20mA, con paso de scan de 0.02° de 2 $\theta$  y un tiempo de 2 s/paso. Los datos obtenidos son manipulados con el software PowderX para hacer el suavizado (smoothing) y la resta del background a los perfiles de difracción. Posteriormente, se utilizó el software XFit para hacer la deconvolución de las bandas de difracción y obtener los parámetros necesarios para calcular las propiedades estructurales deseadas.

**2.5.6 Resonancia Magnética Nuclear.** Los análisis de NMR durante el desarrollo de esta investigación son: el de protones <sup>1</sup>H-NMR y el de <sup>13</sup>C-NMR, los cuales, fueron realizados en un espectrómetro BRUKER de 400 MHz con las siguientes condiciones de análisis: Protones: las

muestras se disolvieron en Deuterocloroformo entre 1-2 %w. Se usaron secuencias de pulsos con anchos de 90° y los espectros se archivaron después de 16 barridos. Carbono 13: las muestras se disolvieron en Deuterocloroformo con Cr (acac) 30.1 M. Se utilizaron secuencias de pulsos con anchos de pulsos de 90° y desacoplamiento de protones sólo durante la adquisición de datos para eliminar las distorsiones debidas al nOe. Los espectros se archivaron después de 2000 barridos. En ambos espectros se utilizó Trimetilsiloxano (TMS) como referencia para asignación de la escala de desplazamiento químico.

**2.5.7 Peso Molecular.** El peso molecular fue determinado por dos técnicas: Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) o de Permeación por Gel (GPC), y Osmometría de Fase Vapor (VPO).

■ **Cromatografía Permeación por Gel:** Para la determinación de pesos moleculares por este método, se dispone de un Cromatógrafo Líquido, Marca WATERS, con auto – muestreador 717 Plus , bomba binaria WATERS 600, detector de arreglo de diodos PDA 996 y detector de Índice de Refracción WATERS 2414. El análisis se realizó a 35°C, utilizando Tetrahidrofurano (THF) como eluente, con un flujo de 1ml/min y un volumen de inyección de 10µl. La fase estacionaria utilizada fue estireno divinilbenceno: GPC8 y GPC13.

■ **Osmometría de Fase Vapor:** El equipo utilizado para la medición de pesos moleculares en esta investigación es un equipo KNAUER K-7000, utilizando tolueno como solvente de dilución. La calibración se realizó con poliestireno con un peso molecular de 2050. Las concentraciones fueron preparadas en el rango de 1 a 10 mg/ml.

**2.5.8 Análisis Termogravimétrico Diferencial (TGA).** Los análisis TGA se realizaron en un equipo TA Instruments Thermal Análisis TGA Modulated 1000 °C y pesando entre 4 y 6 mg de muestra. El método se desarrolló de la siguiente manera: Calentamiento en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de 20 °C/min hasta 120 °C, con isoterma por 12 minutos. Nuevo calentamiento a una velocidad de 20 °C/min hasta 800 °C, con isoterma por 10 min. Se cambia a atmósfera de oxígeno con isoterma a 800 °C por 10 min. De los resultados obtenidos se obtiene el respectivo termograma con los porcentajes de pérdidas por zonas.

### 3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y OBTENCIÓN DE PRODUCTOS

Conocer las propiedades de las materias primas es fundamental para definir sus comportamientos y obtener parámetros de referencia que permitan estandarizar y estudiar los procesos involucrados.

#### 3.1 MATERIAS PRIMAS

**3.1.1 Crudo Castilla.** La tabla 11 muestra las propiedades fisicoquímicas del crudo Castilla utilizado en el proyecto.

Tabla 11. Caracterización del Crudo Castilla

Análisis SARA		Destilación Simulada	
Fracción	%p	%vol	°C
Saturados	22,3	PIE	53,9
Aromáticos	43,0	5	157,5
Resinas	16,2	10	236,2
Asfaltenos	15,6	15	278,4
Densidad a 15 °C, Kg/m3	0,98	20	312,4
°API	13,4	25	343,0
Cenizas, %p	0,093	30	371,4
Carbón Conradson, %p	15,17	35	400,5
Insolubles n-C7, %p	15,5	40	427,8
Insolubles n-C5, %p	18,98	45	454,1
Nitrógeno Total, ppm	4664	50	482,6
Viscosidad a 50°C, cSt	971,9	55	514,7
Viscosidad a 80°C, cSt	144,6	60	548,8
Viscosidad a 100°C, cSt	58,0	% Rec	60,1
		<b>Metales, ppm</b>	
Indice de refracción, 20°C	1,57	Vanadio	311,7
Azúfre Horiba-D 4294	2,16	Niquel	78,2

\* Análisis realizados en los diferentes laboratorios de analítica del ICP

Estas propiedades permiten resaltar los siguientes aspectos:

- a. Por su gravedad API (13.4 °API) y su densidad (0.976 Kg/m<sup>3</sup>), el crudo Castilla se clasifica como un crudo Pesado.
- b. Presenta un alto contenido de Resinas + Asfaltenos (31.8%p).
- c. El contenido de la fracción de insolubles en n-C<sub>7</sub> (15.47 %p), coincide con el porcentaje de asfaltenos del análisis SARA (15.6 %p).
- d. El contenido de insolubles en n-C<sub>5</sub>, tienen un valor de 18.98%, resultado que indica que el 18.5 % de los insolubles en n-C<sub>5</sub>, son solubles en n-C<sub>7</sub>. Esta diferencia se puede asociar con resinas que coprecipitan con los asfaltenos (considerando asfaltenos como insolubles en n-C<sub>7</sub>).
- e. Presenta un contenido alto de Ni+V (390 ppm) y de heteroátomos: Nitrógeno (4664 ppm) y de Azufre (2.16%p).
- f. El análisis GCD muestra que el 30 %v del crudo corresponde a nafta y destilados medios (371°C), el 25 %v son gasóleos de vacío y el 45 %v constituye el residuo de vacío (515°C<sup>+</sup>).

**3.1.2 Apiasol.** Los análisis PIANO y el GCD (Tabla 12) permiten hacer las siguientes consideraciones:

- a. El Apiasol es principalmente una mezcla de n-pentano e isopentano (73.87 %v) y sólo el 23.8 %v son hidrocarburos comprendidos entre C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub>, lo que lo convierte en un solvente muy volátil e inflamable.
- b. Contiene un pequeño porcentaje de hidrocarburos nafténicos y aromáticos, compuestos que le otorgan cierto carácter polar.
- c. Su destilación simulada y su °API, indican que es un solvente bastante liviano, donde el 50 %p destila a 35°C.
- d. Las características mencionadas, lo hacen adecuado para realizar la precipitación del agregado resino-asfáltico del crudo Castilla.

Tabla 12. Caracterización fisicoquímica del Apiasol

PIANO resumido			Destilación Simulada	
PARAFINAS			%vol	°C
	% Peso	% Vol		
n-C2	0,002	0,005	PIE	0,7
n-C3	0,010	0,012	5	24,1
n-C4	0,927	1,021	10	24,8
n-C5	31,016	31,560	15	25,4
n-C6	5,288	5,110	20	26,1
n-C7	0,461	0,429	25	26,9
n-C8	0,027	0,025	30	27,7
<b>TOTAL</b>	<b>37,731</b>	<b>38,162</b>	35	28,3
ISO-PARAFINAS			40	29,1
i-C4	0,119	0,137	45	34,1
i-C5	41,139	42,310	50	34,9
i-C6	12,679	12,298	55	35,4
i-C7	1,335	1,245	60	35,9
i-C8	0,123	0,110	65	36,4
<b>TOTAL</b>	<b>55,395</b>	<b>56,100</b>	70	37,0
AROMATICOS			75	39,0
a-C6	0,290	0,210	80	60,0
a-C7	0,160	0,117	85	61,8
a-C8	0,005	0,004	90	69,1
<b>TOTAL</b>	<b>0,455</b>	<b>0,331</b>	95	80,8
NAFTENOS			PFE	110,3
N-C5	1,304	1,114		
N-C6	3,632	3,049	°API	88,4
N-C7	1,311	1,100		
N-C8	0,082	0,068		
N-C9	0,050	0,041	Densidad (15°C)	0,6434
<b>TOTAL</b>	<b>6,379</b>	<b>5,372</b>		

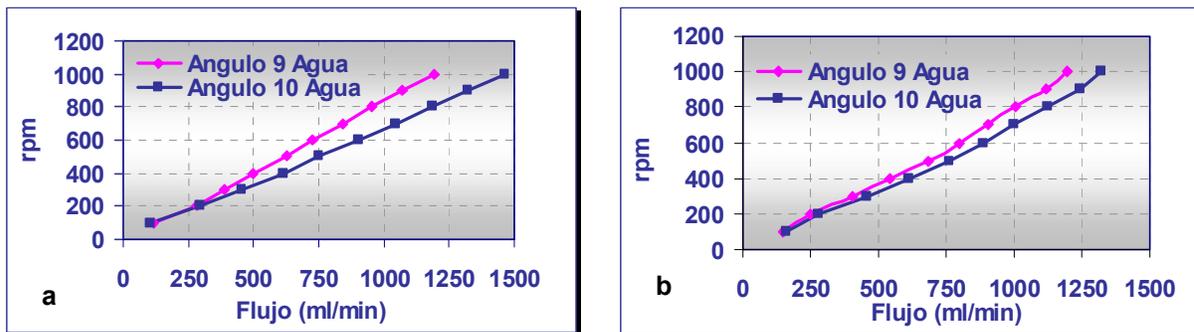
\* Análisis realizados en los diferentes laboratorios de analítica del ICP

## 3.2 PLANTA PILOTO DE DESASFALTADO

### 3.2.1 Calibración de equipos

■ **Bombas:** Se calibraron inicialmente con agua (Fig. 22 a y b). De acuerdo con los cálculos realizados (anexo 1), las bombas tienen la capacidad para manejar los caudales requeridos. Sin embargo, por la viscosidad del crudo Castilla estos caudales no sean reales, por lo que se realizó la calibración de una de las bombas con crudo a 50 °C, para disminuir su viscosidad.

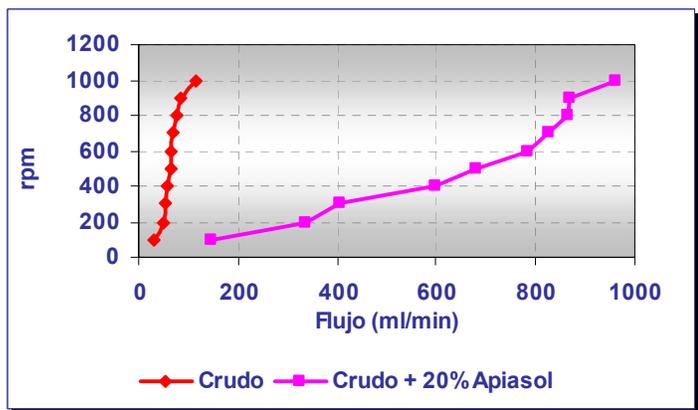
Figura 22. Calibración de bombas a. Crudo y b. Apiasol, con agua



La figura 23, muestra que con fluidos de viscosidades tan elevadas como la del crudo Castilla, la bomba no tiene la capacidad suficiente para manejar el caudal requerido, a pesar del incremento en la temperatura, por lo que se preparó una mezcla 80 %v - 20 %v crudo Castilla-Apiasol, teniendo en cuenta que la precipitación de los asfaltenos comienza con concentraciones mayores del 35% del solvente<sup>60</sup>.

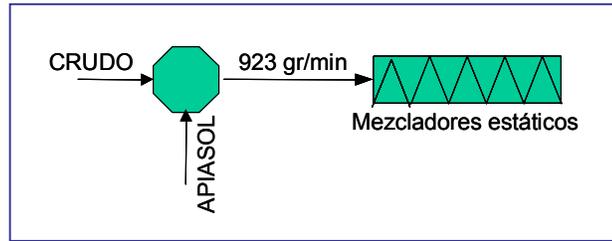
Como se puede observar, el 20% del solvente cambia drásticamente el caudal de la bomba, incrementando su capacidad de bombeo. Esta mezcla se realizó para todas las corridas del desasfaltado.

Figura 23. Curva de calibración de bomba utilizando crudo



De acuerdo con el balance de masa (Fig. 24), se requiere manejar 816 g/min de crudo y 107 g/min de apiasol, para lograr un caudal de 923 g/min de la mezcla por corrida.

Figura 24. Balance de masa de la mezcla apiasol-crudo



Con las curvas de calibración de cada una de las bombas, se realizó una regresión lineal (Ec. 6 y 7) y utilizando los flujos de crudo y apiasol requeridos para mantener el caudal de 923 g/min (1L/min) en los mezcladores estáticos, se realizó el cálculo de la velocidad del pistón necesaria en cada una de ellas. Para los cálculos se cambiaron los flujos máxicos calculados, a flujos volumétricos, utilizando la densidad del crudo (0.98 g/ml), y del apiasol (0.64 g/ml).

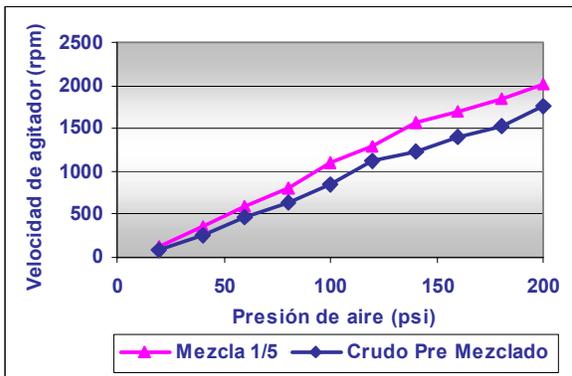
$$V_{apiasol} = 0.529 \times (fv) + 42.75 \quad (6)$$

$$V_{crudo} = 0.753 \times (fv) - 126.17 \quad (7)$$

donde:  $V$ , es la velocidad del pistón en rpm.  
 $F_v$ , es el flujo volumétrico en ml/min.

Estas ecuaciones se utilizaron en todas las corridas, para calcular diariamente la velocidad de las bombas y para obtener los caudales requeridos de acuerdo con la carga.

Figura 25. Curva de Calibración para los motores neumáticos

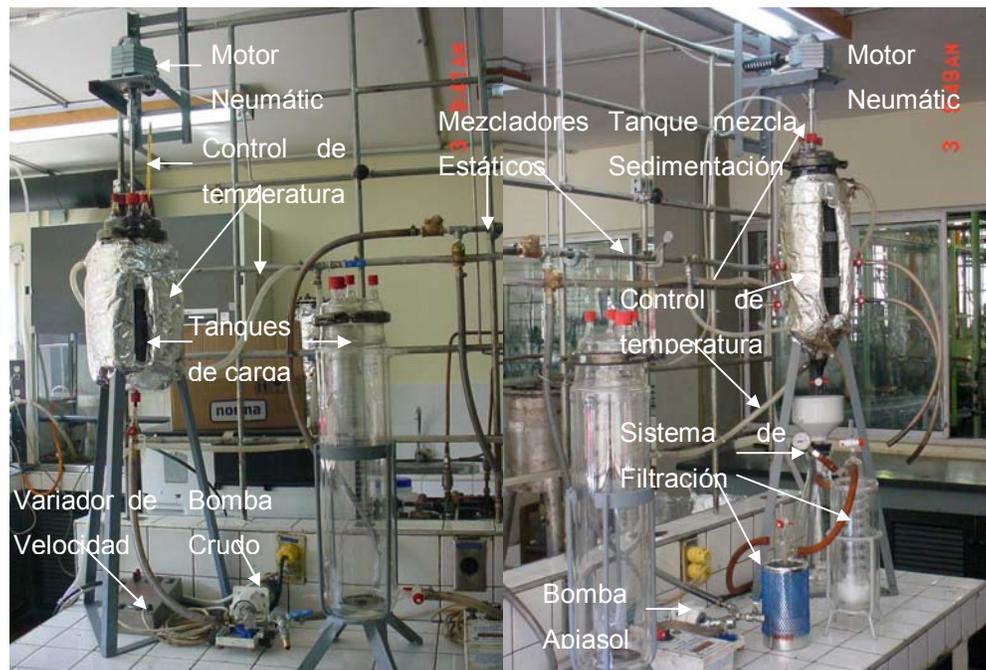


■ **Motores Neumáticos:** Con ésta calibración se determinó la cantidad de aire requerido por los motores neumáticos para mantener una velocidad de agitación en los tanques de 500 rpm. El flujo de aire se controló con una válvula de aguja, que disponía de un manómetro, para conocer la presión de aire. Se midió la presión de aire contra velocidad de los

agitadores y se construyó la curva de calibración. Las lecturas se hacían por triplicado y se construyó la curva con el promedio (Fig. 25). Se observa que la viscosidad del crudo premezclado, hace que la velocidad de los agitadores disminuya un poco

**3.2.2 Montaje de la planta piloto y condiciones de operación.** Una vez realizada la calibración de los equipos, se procedió con el montaje de la planta piloto, (Fig. 26) y se determinaron las condiciones de operación.

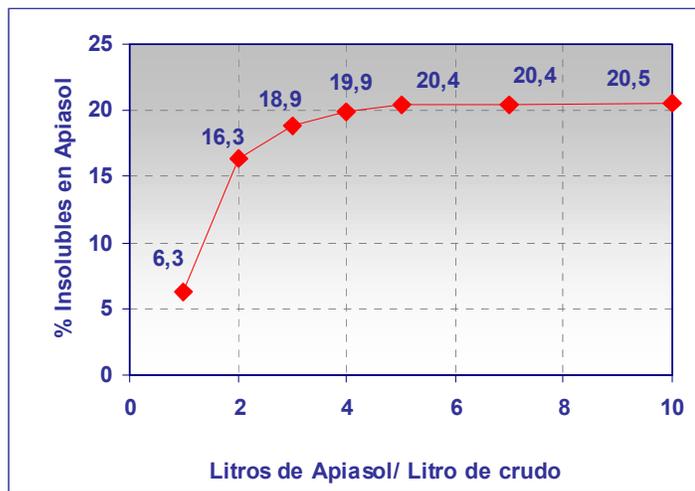
Figura 26. Planta piloto de desasfaltado



■ **Relación solvente/carga.** A pesar que durante el estudio del proceso de desasfaltado<sup>25</sup> se determinó que la relación S/C ideal para el proceso era 5/1, se realizaron algunas corridas a escala laboratorio, para encontrar la relación donde se precipita la máxima cantidad de asfaltenos. Para tal fin, se manejaron relaciones Apiasol – Crudo de: 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1, 6/1, 10/1, y se determinó el porcentaje de asfaltenos precipitados para cada relación (Fig. 27).

La figura 27, permite confirmar que la máxima precipitación de los asfaltenos se obtiene a una relación S/C de 5/1 y que la cantidad de asfaltenos precipitados se estabiliza a partir de ese punto.

Figura 27. Contenido de asfaltenos con la relación solvente/carga



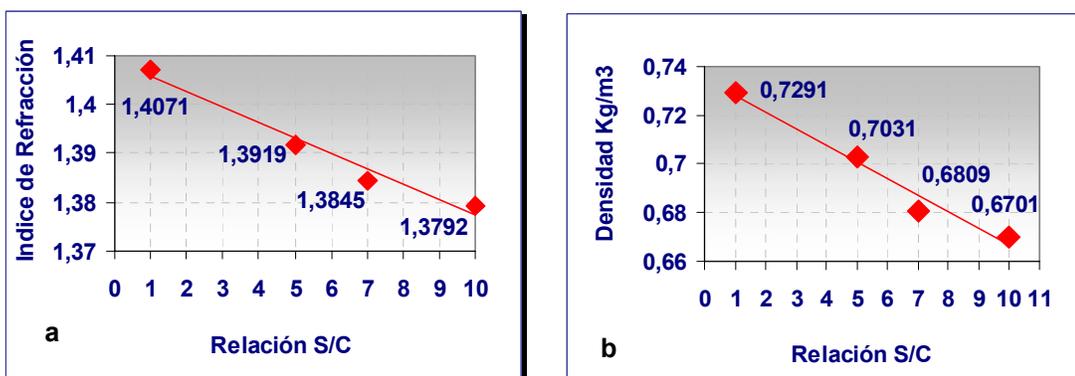
■ **Condiciones de Mezclado:** De acuerdo con Grosso y otros<sup>25</sup>, para favorecer el proceso de mezclado – sedimentación, es necesario operar la planta a una temperatura mayor de 25°C (ambiente), por tal motivo y de acuerdo con la destilación simulada del apiasol (tabla 16), la temperatura se fijó en 35°C.

A esta temperatura, se requiere un aumento en la presión del sistema, para evitar la evaporación del solvente. Sin embargo, esto no era posible, pues los recipientes utilizados no estaban diseñados para soportar altas presiones, por lo tanto, para evitar cambio en la relación S/C, se adicionaba periódicamente solvente al recipiente de mezclado – sedimentación, para mantener la relación solvente carga.

Para asegurar que las condiciones de corrida se mantenían constantes, se realizó una curva de calibración (Fig. 28), del índice de refracción y la densidad en función de la relación S/C de 1/1, 5/1, 7/1 y 10/1.

Como se puede observar, existe una relación lineal, por lo que, estas propiedades de la mezcla se utilizaron para monitorear y controlar, cada 30 min., la relación S/C durante la etapa de precipitación, para una corrida normal. La figura 29, presenta la variación del índice de refracción durante una corrida, observándose un leve aumento durante el tiempo de mezclado. Estos resultados se utilizaron para calcular la relación S/C, en la que se observa una disminución del 10%.

Figura 28. Curvas de calibración para la variación de la relación solvente/carga a. Índice de refracción. b. Densidad



Con éstos resultados se concluye que la relación S/C, no sufre un cambio significativo durante la corrida, y permite asegurar que las condiciones de proceso durante la reacción se mantienen constantes y que la calidad de los productos obtenidos es confiable.

Figura 29. Cambio de la relación S/C durante una corrida de desasfaltado.



Índice de Refracción	Relación S/C calculado
13.925	5.0
13.935	4.9
13.943	4.6
13.940	4.7
13.947	4.5

■ **Control final del proceso:** La etapa final del proceso es la separación de productos, donde se determinó el tiempo de sedimentación y el procedimiento de filtración. El control se realizó teniendo en cuenta el contenido de asfaltenos precipitados, expresados como porcentaje de insolubles en n-C<sub>5</sub>. De acuerdo con la figura 24 y los resultados obtenidos por Grosso et al (7), el apiasol precipita del crudo Castilla 20 %p± 1% de asfaltenos, valor que coincide con los insolubles en nC<sub>5</sub> (tabla 11).

Para encontrar el tiempo de sedimentación óptimo para facilitar la filtración y obtener los asfaltenos libres de DAO residual, se hicieron ensayos a 0, 2 y 15 horas de reposo (Fig. 30). El objetivo se logró dejando en reposo el precipitado durante 15 horas.

Figura 30. Contenido de asfaltenos a diferentes tiempos de sedimentación

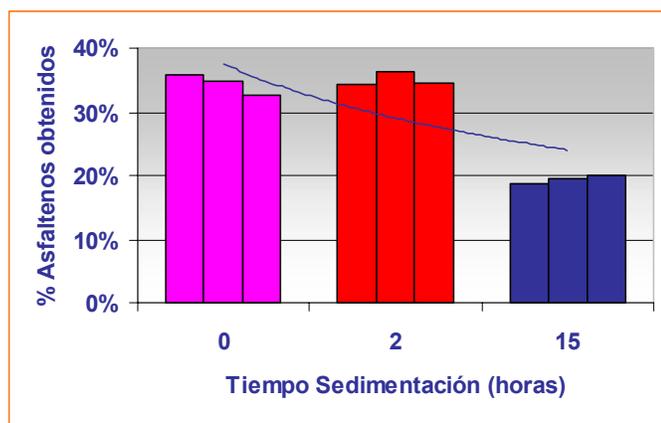


Tabla 13. Corridas de estandarización de Proceso

Característica de la corrida	% Asfaltenos	Problema	Solución
Tiempo de Sedimentación = 0 horas	35,81%	Presencia de DAO residual	Disminuir el tamaño de las tortas de asfaltenos. Cambio periodico del papel de filtro.
Tiempo de Sedimentación = 0 horas	34,80%	Presencia de DAO residual	Uso de embudo Buchner de mayor diámetro. Disminución de espesor de tortas y mejor lavado.(8 días)
Tiempo de Sedimentación = 0 horas	32,50%	Presencia de DAO residual	Tiempo de sedimentación de asfaltenos. T =2 horas.
Tiempo de Sedimentación = 2 horas	34,20%	Presencia de DAO residual	Secado de asfaltenos en rotoevaporador al vacío.
Tiempo de Sedimentación = 2 horas	36,40%	Presencia de DAO residual	Lavado de c/u de las tortas de asfaltenos con 1 Lt de solvente.
Tiempo de Sedimentación = 2 horas	34,60%	Presencia de DAO residual	Aumentar el tiempo de sedimentación. T = 15 horas. Filtración de liquido sobrenadante. Realización de nuevo lavado. Filtración precipitado.
Tiempo de Sedimentación = 15 horas	18,75%	Ninguno. Rendimiento concuerda con el obtenido en estudio de desasfaltado	Corridas de verificación.
Tiempo de Sedimentación = 15 horas	19,39%	Repetibilidad en la corrida	Corridas de verificación.
Tiempo de Sedimentación = 15 horas	20,11%	Repetibilidad en la corrida	Proceso estandarizado

En la tabla 13, se detallan los problemas observados y las soluciones planteadas durante las corridas de estandarización realizadas.

El proceso se consideró controlado después de obtener por triplicado el mismo resultado. Las condiciones utilizadas se describieron en el capítulo 2.

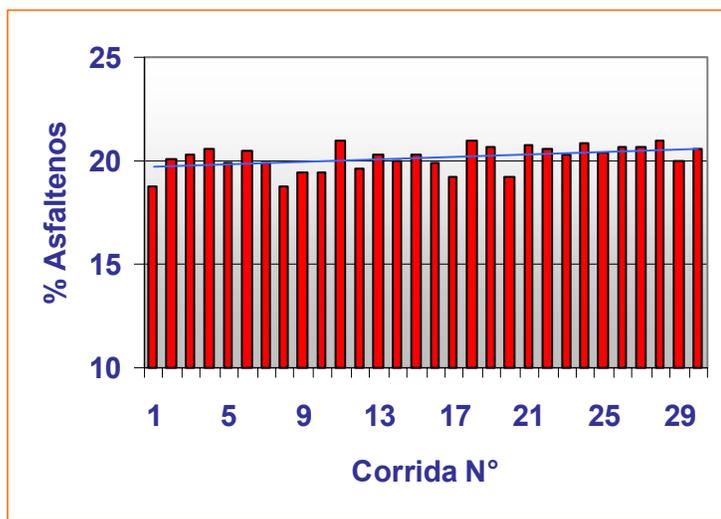
### 3.3 OBTENCION DE ASFALTENOS, RESINAS I Y RESINAS II

Los asfaltenos, las Resinas I y las Resinas II, son los productos principales de este proyecto. A continuación se presentan los resultados de la obtención total de asfaltenos y se discuten los resultados del control de los procesos de separación de Resinas.

**3.3.1 Precipitación de Asfaltenos.** Los asfaltenos que precipitan cuando el crudo Castilla se pone en contacto con el Apiasol a las condiciones de operación estandarizadas durante este estudio, se llamarán *agregado resina-asfalteno*, mientras que los asfaltenos que se obtienen después de retirar las resinas I, se llamarán *asfaltenos "puros"*.

Para obtener la cantidad total de resinas I requeridas para su evaluación según los métodos descritos en el capítulo 2, fue preciso realizar 30 corridas de desasfaltado. El porcentaje de los agregados resina-asfalteno obtenidos en cada corrida se muestran en la figura 31. Se observa buena repetibilidad (desviación estándar = 0.62), y se obtiene un promedio de  $19.8 \% \pm 1.1 \% p$  de asfaltenos por corrida.

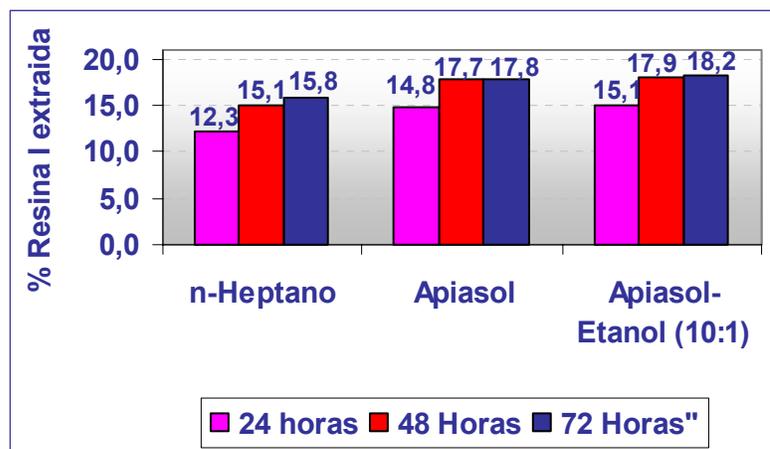
Figura 31. Porcentaje de asfaltenos obtenidos por corrida



En las corridas realizadas se obtuvieron 3562 g, los cuales se mezclaron para su homogenización. Posteriormente se utilizó la técnica de cuarteo para tomar una muestra representativa que se utilizó en la caracterización, de acuerdo con los análisis de la tabla 8.

**3.3.2 Variables del proceso de extracción de Resinas I.** Para definir los niveles de las variables de extracción con cada solvente, se realizaron montajes por duplicado, variando con cada uno de ellos el tiempo de extracción. El parámetro de control, para determinar el tiempo de contacto óptimo, fue la cantidad de resina extraída. La figura 32 permite concluir que se requieren 72 horas para extraer la resina del agregado y que con Apiasol y la mezcla Apiasol-Etanol (10:1) se obtiene aproximadamente la misma cantidad de resina, equivalente a un 13 % mas de resinas I que la extraída con n-C<sub>7</sub>. Para estudiar la calidad de las resinas I obtenidas, se realizó nuevamente la extracción por duplicado, con cada uno de los tres solventes y 72 horas de tiempo de contacto. El producto obtenido se analizó por espectroscopia Infrarroja (FTIR), por análisis elemental (C, H, N, S) y el contenido de Níquel y Vanadio, por el ICP-MS.

Figura 32. Efecto del tiempo de contacto en la cantidad de resina I extraída



**3.3.3 Determinación de la influencia de las variables del proceso de extracción en la calidad de las Resinas I obtenidas.**

Las figuras 33 y 34 muestran el análisis FTIR de las resinas I, en la región del C-H 2800 y 3000 cm<sup>-1</sup> (Fig. 33 a), en la región del C-C (Fig. 33 b) y en la región de las sustituciones fuera del plano (Fig 34).

Figura 33. Espectros FT-IR de las resinas I extraídas con diferentes solventes a. Región del C-H. b. Región del C-C

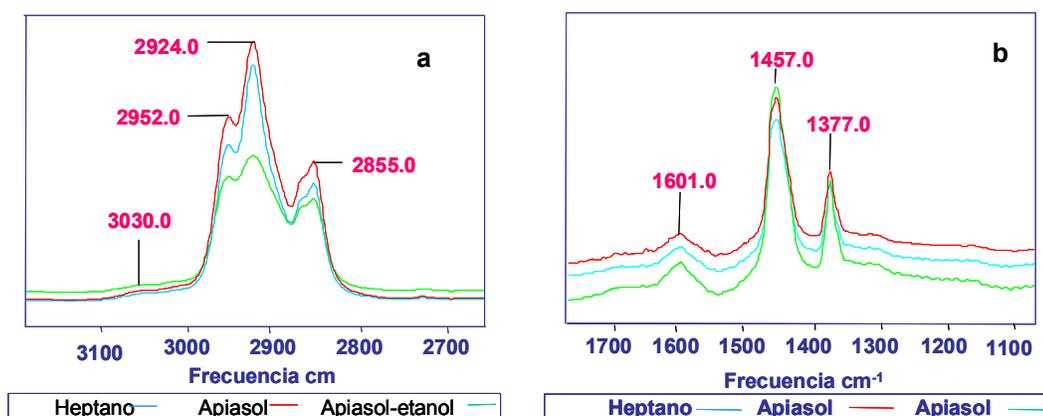
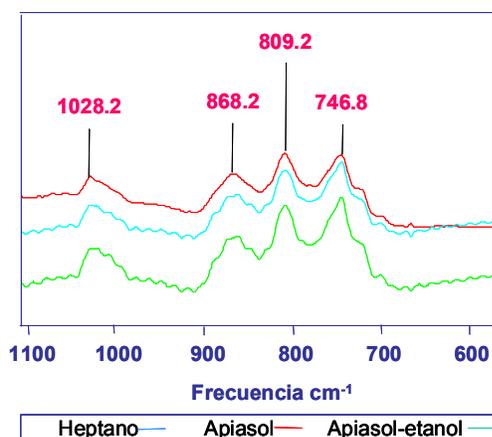


Figura 34. Espectros FT-IR de las resinas I extraídas con diferentes solventes. Sustituciones fuera del plano



Las resinas obtenidas con los tres solventes, presenta las mismas bandas: tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de C-H aromáticos,  $\nu_{\text{CH}_{\text{AR}}}$  ( $3043\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de -H alifáticos,  $\nu_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $2952\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ ), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno,  $\delta_{\text{CH}_3}$  ( $1377\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $1457\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de carbonos aromáticos, C=C ( $1601\text{ cm}^{-1}$ ), vibración asimétrica ( $1170\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) de estiramiento de alcoholes y eteres, y las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos,  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}1}}$  ( $868\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}2,3}}$  ( $809\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}4}}$  ( $746\text{ cm}^{-1}$ )<sup>10,17,30,32</sup>.

Los resultados de FTIR, permiten concluir, que de una manera cualitativa, el tipo de solvente para la extracción de resinas I, no presenta un efecto significativo sobre su calidad, pues los espectros muestran las mismas bandas de vibración.

Para tener otro parámetro de comparación, se realizó la caracterización parcial del los agregados resino-asfálticos, de los asfaltenos “puros” y de las respectivas resinas I separados con los diferentes solventes (tablas 14-15). Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 14. Análisis elemental de las resinas I extraídas con diferentes solventes.

Analisis Elemental	n-C7	n-C7	Apiasol	Apiasol	Apiasol - Me-OH	Apiasol - Me-OH
Carbono, % p	85,2	85,5	85,6	85,9	85,9	85,6
Hidrógeno, % p	11,2	10,9	11,1	10,8	10,7	10,9
<b>Relación H/C</b>	<b>1,57</b>	<b>1,53</b>	<b>1,55</b>	<b>1,51</b>	<b>1,49</b>	<b>1,53</b>
S Leco, % p	2,40	2,47	2,48	2,50	2,64	2,56
N Total, %p	0,66	0,63	0,59	0,59	0,57	0,60
O (Dif), %p	0,5	0,5	0,3	0,2	0,2	0,3
<b>Metales ppm</b>						
V	167	153	122	110	185	188
Ni	46	43,0	39	37,0	50	50

Tabla 15. Análisis Elemental de los Agregado Resina-asfalteno y asfaltenos puros.

Analisis Elemental	Agregado R-A	n-C7	n-C7	Apiasol	Apiasol	Apiasol - Me-OH	Apiasol - Me-OH
Carbono, % p	84,9	85,2	85,3	85,3	85,3	85,3	85,1
Hidrógeno, % p	8,9	8,3	8,4	8,3	8,4	8,2	8,4
<b>Relación H/C</b>	<b>1,26</b>	<b>1,17</b>	<b>1,18</b>	<b>1,16</b>	<b>1,18</b>	<b>1,15</b>	<b>1,19</b>
S Leco, % p	3,8	4,0	3,9	4,1	3,9	4,0	4,0
N Total, %p	1,4	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4
O (Dif) %p	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8
<b>Metales ppm</b>							
V	1378	1732	1701	1565	1587	1667	1681
Ni	357	455	449	417	426	447	452

Del análisis preliminar de asfaltenos y resinas es posible resaltar:

- a. Los procedimientos de extracción fueron correctamente estandarizados lo que permitió alcanzar buena repetibilidad en los resultados de caracterización (desviación standar < 5)

- b. La relación H/C de los asfaltenos “puros”, varía entre 1.15 y 1.19, mientras que el agregado resina-asfalteno tiene un valor de 1.26, debido al mayor contenido de hidrógeno de las Resinas I presente en el agregado, cuya relación oscila entre 1.49 y 1.57. Para ambos casos, los valores están dentro de los rangos encontrados en la literatura<sup>27,53</sup>.
- c. El incremento del contenido de metales y de heteroátomos de los asfaltenos “puros”, es equivalente al retiro de la fracción más liviana del agregado.

La caracterización parcial de los asfaltenos “puros” y de las Resinas I, obtenidas con los diferentes solventes, se puede concluir el tipo y polaridad del solvente de extracción no tiene un efecto marcado en las propiedades fisicoquímicas medidas, aunque se observa un ligero incremento en el contenido de vanadio y azufre, en las resinas I extraídas con el solvente más polar (apiasol-etanol). Debido a estos resultados, a los espectros FT-IR, y considerando que el Apiasol esta compuesto en un 90% por parafinas e isoparafinas entre C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub>, y que su parámetro de solubilidad de Hildebrand (6.96 cal/ml<sup>1/2</sup>, calculado con base en su composición porcentual) es similar al de los solventes puros, se seleccionó el Apiasol como el solvente de extracción.

**3.3.4 Extracción total de las resinas I del agregado.** Una vez obtenidas las condiciones óptimas para la extracción, se realizó la extracción total de las resinas I presentes en los 3562 g del agregado resina-asfalteno precipitado en las corridas de la planta piloto.

Tabla 16. Repetibilidad de las corridas para la obtención de Resinas I.

Bateria	Balace de masa			
	Asfaltenos antes de lavar (g)	Asfaltenos despues de lavar (g)	Resinas (g)	% Resinas
1	416,1	350,2	61,9	14,9
2	413,6	346,8	62,8	15,2
3	458,8	388,0	68,8	15,0
4	448,7	376,9	67,8	15,1
5	422,8	355,3	63,6	15,0
6	437,6	369,7	65,9	15,1
7 (LC)	965,2	817,9	144,3	15,0
Desviación estandar				0,10

Teniendo en cuenta cada uno de los montajes realizados se determinó la repetibilidad de las corridas, obteniendo una desviación estándar de 0.10 (Tabla 16). El balance de masa (tabla

17): permite concluir: 1. El porcentaje de resinas I que coprecipitan con los asfaltenos es del 15%<sub>m</sub>. 2. El crudo Castilla en su totalidad tiene alrededor del 3%<sub>m</sub> de resinas tipo I.

Tabla 17. Balance de masa normalizado de la extracción Soxhlet

Balace de masa		
Total asfaltenos antes de lavar (g)	Total asfaltenos despues de lavar (g)	Total Resinas (g)
3562,78	3004,7	535,08
Porcentaje de resinas en asfaltenos (%)	Total de crudo de acuerdo con asfaltenos lavados (gr)	Porcentaje de resinas en el crudo (%)
15,02	17813,9	3,00

Las resinas I obtenidas, se utilizaron en la preparación de las mezclas con crudo Castilla, para evaluar su efecto en los procesos de Desmetalizado (DEMEX), de Destilación y de Transporte.

**3.3.5 Separación de las Resinas II.** La separación de las resinas II se realizó solo con fines de caracterización, decisión tomada teniendo en cuenta el largo tiempo de corrida, la poca cantidad de muestra obtenida en cada una de ellas y la alta cantidad de solvente consumido. Por este motivo, se realizaron 4 separaciones para obtener la cantidad de resinas necesarias para los análisis de caracterización (tabla 10). Posteriormente, se realizó la homogenización mezclando las resinas II obtenidas en cada separación.

Tabla 18: Separación de resinas II utilizando alúmina como soporte sólido

Análisis SARA (%)											
Soporte Utilizado						Alúmina					
Cantidad de muestra						5 gr Aprox					
Tiempo Empleado											
84 horas			87 horas			85 horas			85 horas		
S+A	R	A	S+A	R	A	S+A	R	A	S+A	R	A
77,38	22,02	0,30	77,11	22,01	0,29	77,38	21,95	0,31	77,58	21,86	0,25
Balance masa (%)											
99,70			99,41			99,64			99,69		

De los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente: 1. Los porcentajes obtenidos para cada una de las fracciones, caen dentro de la repetibilidad de la norma ASTM tomada como referencia. 2. El porcentaje promedio de Resinas II de la fracción 371 °C + del DAO del Castilla, corresponde al 22 % del mismo.

## 4. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

Se consideran como productos las Resinas I y II, los agregados resina-asfalteno (R-A) y los asfaltenos “puros”. Para cada una de estas fracciones se realizó la caracterización propuesta en la metodología y los resultados obtenidos se muestran a continuación.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE AGREGADOS R-A Y ASFALTENOS PUROS

**4.1.1 Caracterización fisicoquímica.** La tabla 19 muestra las propiedades fisicoquímicas encontradas para los agregados R-A y los asfaltenos puros, de donde es posible resaltar:

Tabla 19. Caracterización fisicoquímica de agregados R-A y asfaltenos “puros”

<b>Analisis Elemental</b>	<b>Agregados R-A</b>	<b>Asfaltenos</b>
Carbono, % p	84,0	84,4
Hidrógeno, % p	8,8	8,0
<b>Relación H/C</b>	<b>1,25</b>	<b>1,14</b>
S Leco, % p	4,11	4,51
N Total, %p	1,30	1,46
O (Dif), %p	1,6	1,4
<b>Metales ppm</b>		
V	1320,27	1530,3
Ni	345,60	403,94

- La disminución de la relación H/C en los asfaltenos se atribuye a la sustracción de la parte “liviana”, las resinas I que hacen parte del agregado R-A. Su valor más bajo (H/C = 1.14), indica su mayor grado de insaturación.
- Los balances de masa realizados para heteroátomos y metales, teniendo en cuenta la caracterización de la resina retirada, concuerdan con los resultados obtenidos.
- La disminución en el contenido de oxígeno, se explica considerando que la fracción de la resina I retirada y que hace parte del agregado R-A contiene el 13 % del oxígeno.

d. Haciendo un balance masa de los heteroátomos del crudo Castilla (tabla 11), se puede concluir que la fracción de asfaltenos contienen el 49%<sub>m</sub> del nitrógeno, el 32%<sub>m</sub> del azufre, el 77%<sub>m</sub> del vanadio y el 81%<sub>m</sub> del níquel del crudo.

e. El análisis elemental de los asfaltenos del crudo Castilla, coinciden con los valores reportados para crudos pesados venezolanos como el Boscan y Cerro Negro <sup>12,33</sup>. Este resultado es un indicio de la validez de la hipótesis de Speigth que sostiene que los asfaltenos poseen una composición definida<sup>60</sup>.

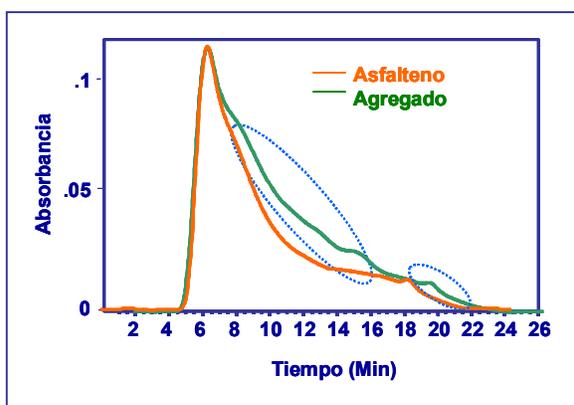
**4.1.2 Distribución de Peso Molecular.** Se obtuvo por GPC, las distribución de peso molecular para los asfaltenos y los agregados R-A. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 20.

Tabla 20. Distribución de peso molecular en el asfalteno y el agregado

PM Promedio (daltons)	Mn	Mw	Mp	Polidispersidad
Agregado	710	3440	1795	4,85
Asfalteno	780	3610	2010	4,63

Mn, es definido como el peso molecular promedio número, y se afecta principalmente por los pesos moleculares de las moléculas no asociadas o monómeros, mientras que el Mw, definido como el peso molecular promedio peso, se ve afectado principalmente por los pesos moleculares de los grandes monómeros. El peso molecular promedio, Mp, se calcula de promediar las dos especies presentes <sup>11</sup> (anexo 3).

Figura 35. Cromatogramas de la distribución de Peso molecular para los asfaltenos y los agregados R-A.



Los resultados de la tabla 20, muestran un incremento de 9.5% en el valor de Mn, del 5.0% para el Mw y del 11.9% en el Mp de los asfaltenos, debido básicamente a que se esta retirando una fracción de menor peso molecular

La figura 35, permite observar que el agregado presenta además de la fracción pesada, una fracción liviana de moléculas (15% aprox.), que son removidas durante la extracción Soxhlet.

Con la ayuda del software Grams 32, se realizó la deconvolución de los cromatogramas, lo que permite calcular y definir las diferentes áreas de la distribución del peso molecular (figuras 36 y 37).

La deconvolución del cromatograma GPC, permite agrupar y proponer 3 zonas de pesos moleculares de agregados y asfaltenos: A1 y A2, para los pesos moleculares elevados, A3, región de pesos moleculares intermedios y A4 y A5, para los pesos moleculares bajos.

Figura 36. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de los agregados R-A.

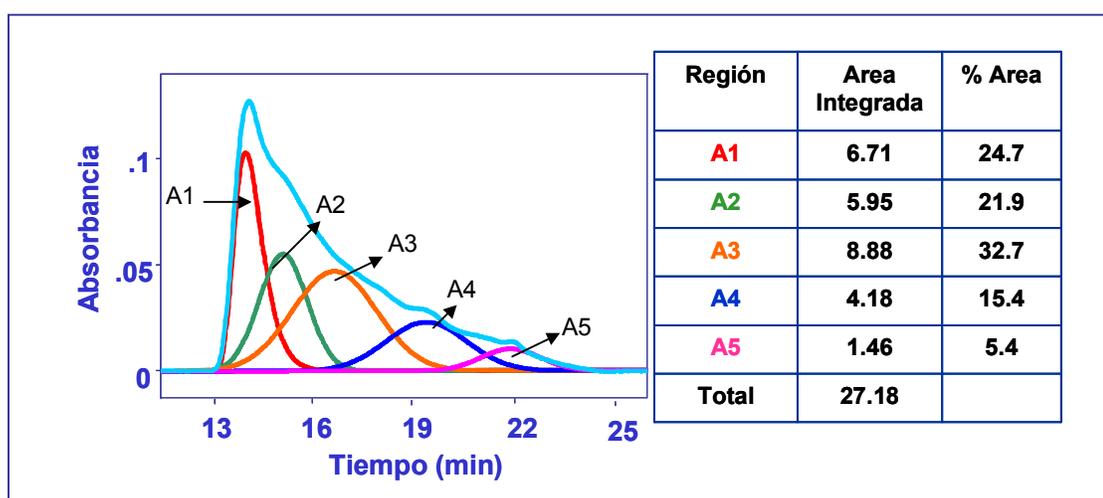
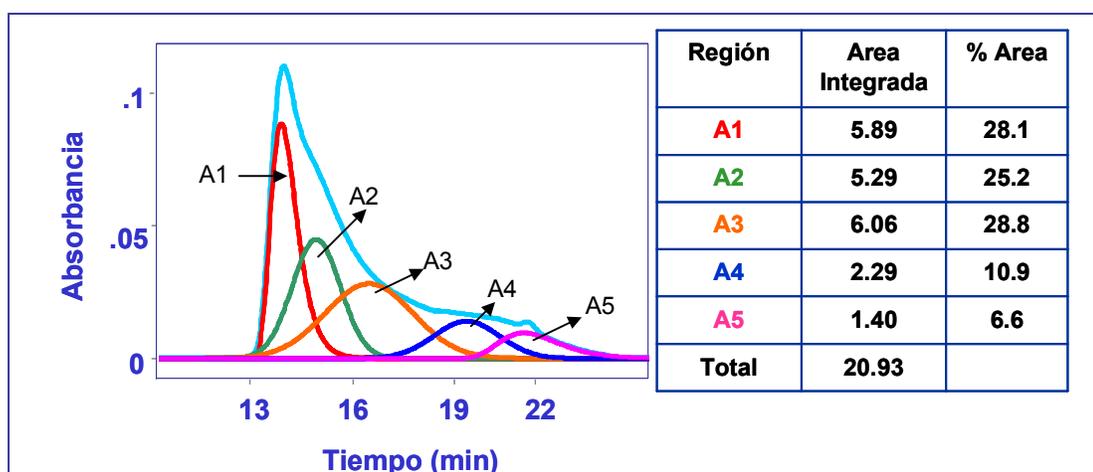


Figura 37. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular del asfalteno



Se observa que el área de los componentes de peso molecular elevado (A1 Y A2) se incrementan al retirar las resinas I del agregado en 6.7%, mientras que los peso molecular

medio y liviano disminuyen en 7.2% (A3, A4 y A5), lo que permite concluir que la fracción retirada esta en el rango de pesos moleculares medio y bajo, concentrando los componentes de mayor peso molecular.

Los resultados de GPC permiten concluir que a pesar de retirar el 15% de la fracción liviana de los agregados, en su estructura aun existen moléculas de bajo peso molecular ( $M_n$ ), con un valor mínimo promedio de 780 daltons, fracción que puede estar relacionada con resinas de alto peso molecular interactuando fuertemente con el asfalteno y que aun después de un proceso de lavado exhaustivo como el Soxhlet, siguen haciendo parte de su estructura. Para extraer estas fracciones habría que aumentar la polaridad del solvente utilizado en la extracción Soxhlet.

Se determinó el peso molecular promedio por la técnica del VPO y se comparó con el obtenido por GPC (Tabla 21)

Tabla 21. Peso molecular promedio del asfalteno y agregado por GPC y VPO

<b>PM Promedio (daltons)</b>	<b>GPC</b>	<b>VPO</b>
<b>Agregado</b>	1795	1120
<b>Asfalteno</b>	2010	2130

Los resultados encontrados varían ampliamente, dependiendo del método empleado para su medición, comportamiento que concuerda con lo encontrado en la literatura. Sin embargo, los valores obtenidos por VPO no coinciden con los reportados en estudios realizados anteriormente<sup>33,60</sup>. Layrisse y sus colaboradores<sup>33</sup> utilizan el mismo patrón de calibración, con benceno como solvente de dilución (de naturaleza aromática al igual que el empleado en este trabajo (tolueno)) a 41°C de temperatura y con concentraciones de 0.1 y 1%p, mucho mayores que las empleadas en este estudio (entre 1 y 10 mg/ml), obteniendo pesos moleculares de asfaltenos que varían entre 7000 y 16000 daltons. Speigth<sup>60</sup>, reporta pesos moleculares de asfaltenos precipitados con  $n C_5$ , medidos en benceno a 37°C y en concentraciones del 2.5%p, obteniendo valores entre 5000 y 8500 daltons. Los resultados obtenidos por estos autores no coinciden con los encontrados en este estudio. Es posible que, mas que la influencia del tipo de solvente empleado, el incremento en los pesos moleculares medidos en solventes aromáticos, se deba a las concentraciones utilizadas en su medición<sup>72</sup>. En cuanto a los pesos moleculares reportados por GPC, los valores encontrados en este estudio, tienen valores cercanos a los reportados en literatura reciente<sup>47</sup> (1500 y 1800 daltons). A pesar de tener resultados por dos

métodos, no es posible realizar una comparación entre ellos, pues los principios de cada una de las técnicas son completamente diferentes. Por VPO, se determina el peso molecular promedio, mientras que por GPC, a pesar de que se obtiene un promedio, su valor refleja la contribución de la gran variedad de familias de moléculas que hacen parte de estas fracciones pesadas del crudo. De cualquier manera, los valores encontrados se pueden utilizar para proponer un rango de pesos moleculares:

- a. El peso molecular de los asfaltenos “puros” del crudo Castilla oscila entre 2000 y 2200 daltons.
- b. Los agregados, por tener además de los asfaltenos, una fracción mas liviana, (las resinas), muestran un peso molecular más bajo que los asfaltenos y que oscila entre 1100 y 1500 daltons.
- c. A pesar de que se pueden establecer rangos de peso molecular, es evidente la diversidad de moléculas que se encuentran formando parte de los asfaltenos, pues aun después de retirada la fracción de resinas que precipitan con el agregado, la polidispersidad calculada sigue siendo alta.

**4.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).** El análisis TGA de los asfaltenos y agregados R-A, se presentan en las figuras 38 y 39 y se resumen en la tabla 22. Los termogramas obtenidos evidencian la presencia de una mayor cantidad de material volátil en los agregados. Al realizar una comparación de las pérdidas obtenidas, se observa lo siguiente:

Tabla 22. Resumen de perdidas en análisis TGA para el agregado y asfalteno

<b>% Pérdidas</b>	<b>Primera Pérdida</b>	<b>Segunda Pérdida</b>	<b>Residuo</b>
<b>Agregado</b>	58,4 (120-775 °C)	39,8 (a 800 °C en aire)	1,58
<b>Asfalteno</b>	50,5 (120-770 °C)	47,38 (a 800 °C en aire)	1,93

- a. Ambas muestras presentan pérdida de masa en atmósfera inerte, comenzando a una temperatura de (120°C), y de mayor valor para los agregados (58.4%), que para los asfaltenos (50.5%), comportamiento que puede ser atribuido a la liberación de humedad y posiblemente, material volátil de bajo peso molecular, que se encuentra formando parte, en mayor proporción, del agregado.

Figura 38. Termograma de pérdidas para los agregados R-A.

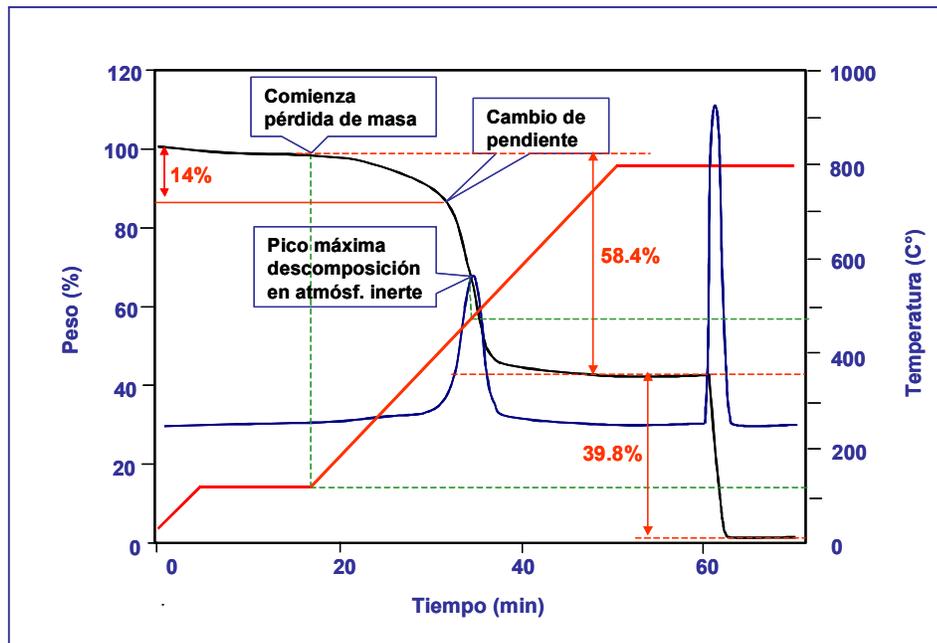
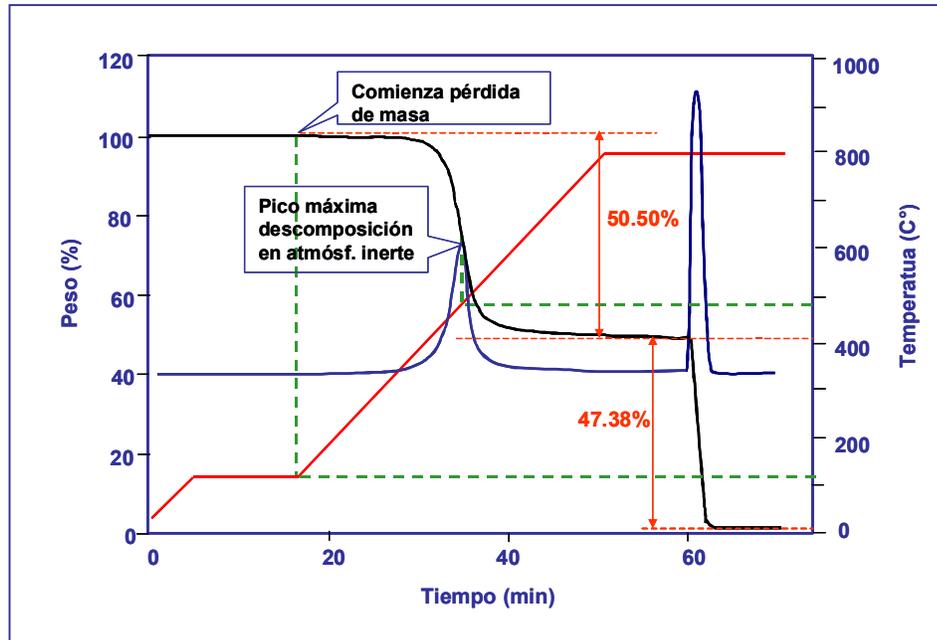


Figura 39. Termograma para los asfaltenos "puros"



b. A temperaturas elevadas y en atmósfera inerte, tanto los agregados R-A como los asfaltenos, presentan un pico de velocidad máxima de descomposición, alrededor de 480°C,

que corresponde posiblemente a la volatilización de alquil bencenos generados por rompimiento de enlaces. Simultáneamente es posible que se generen productos de condensación aromática.

c. La pérdida final de masa, en presencia de oxígeno, es mayor para el asfalteno (47.38%) que para el agregado (39.8%), comportamiento que se espera, por la mayor cantidad de material carbonáceo de difícil descomposición.

d. El residuo para ambas muestras es del mismo orden.

e. Observando detenidamente el termograma (Fig. 38), se observa que, para los agregados hay un cambio de pendiente en la primera pérdida de peso. Este cambio se puede atribuir a material volátil adicional que existe en los agregados, pero no en los asfaltenos, (habrá algún material volátil que hace parte de los dos). El porcentaje observado es de aproximadamente el 14%, lo que coincide con el % encontrado como cantidad de resina I (15%) que hace parte del agregado.

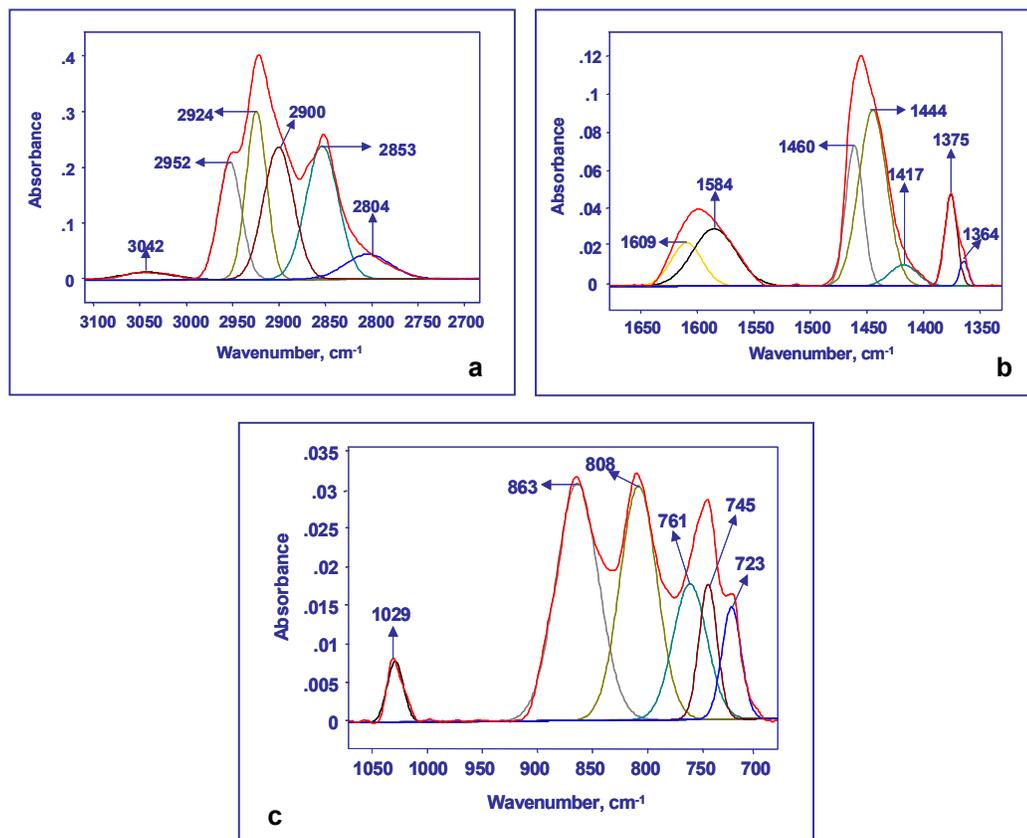
En resumen el análisis termogravimétrico es una evidencia mas del material de bajo peso molecular que hace parte de los agregados R-A. El porcentaje de material volátil (resinas I) obtenidos en la extracción Soxhlet coincide con el primer cambio de pendiente observado en los agregados, lo que da confiabilidad en los resultados obtenidos.

**4.1.4 Análisis por espectroscopia Infrarroja.** Los espectros de infrarrojo de los asfaltenos y los agregados R-A (Fig. 40 y 41), muestran las bandas típicas para hidrocarburos: tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de C-H aromáticos,  $\nu_{\text{CH}_{\text{AR}}}$  ( $3057\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de C-H alifáticos,  $\nu_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $2922\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ ), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno,  $\delta_{\text{CH}_3}$  ( $1375\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $1460\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ ), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos,  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}1}}$  ( $870\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}2,3}}$  ( $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CH}_{\text{AR}4}}$  ( $760\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración de deformación de cuatro grupos metilo  $\gamma_{\text{CH}_{2,n}}$  ( $722\text{-}727\text{ cm}^{-1}$ )<sup>10, 11,17,20,32</sup>.

Tanto los agregados como los asfaltenos presentan una banda amplia entre  $3500\text{ y }3200\text{ cm}^{-1}$ , inicialmente atribuida a la humedad de las muestras<sup>30</sup>. La literatura reporta<sup>60</sup> que en esta región se evidencia la presencia grupos oxigenados con una vibración en  $3585\text{ cm}^{-1}$ , pero solo

cuando las muestras son analizadas a bajas concentraciones, normalmente menores del 0.01 %m.

Figura 40. Deconvolución del espectro FT-IR de los asfaltenos. (a) Región C-H. (b) Región C-C. (c) Vibraciones fuera del plano



La figura 42 muestra los espectros obtenidos para asfaltenos y agregados R-A en la región comprendida entre 3800-2600 cm<sup>-1</sup> en concentraciones de 1 %m para el asfalto y 0.1 %m para el agregado.

Los espectros infrarrojos obtenidos muestran una banda definida entre 3437 y 3438 cm<sup>-1</sup>, que puede asignarse a la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares entre grupos hidroxilo, cuyo desplazamiento se debe a la formación de los puentes de hidrógeno mencionados en estos grupos<sup>60</sup>.

Figura 41. Deconvolución del espectro FT-IR de los agregados R-A. (a) Región C-H. (b) Región C-C. (c) Vibraciones fuera del plano

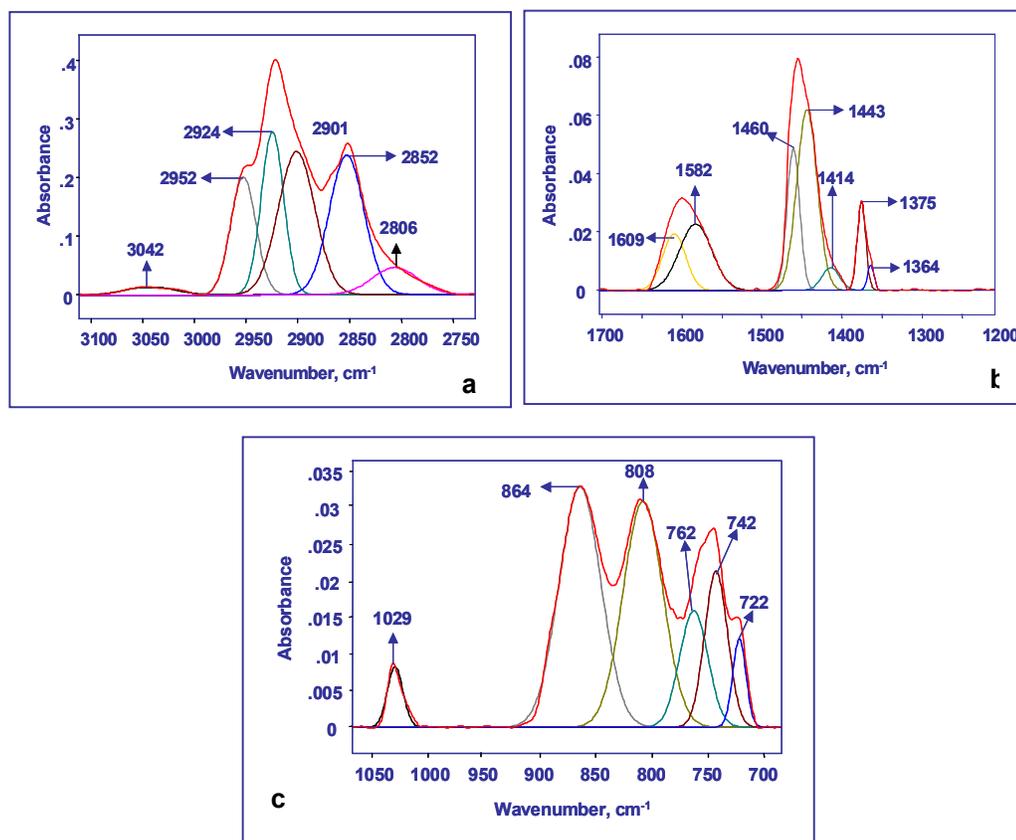
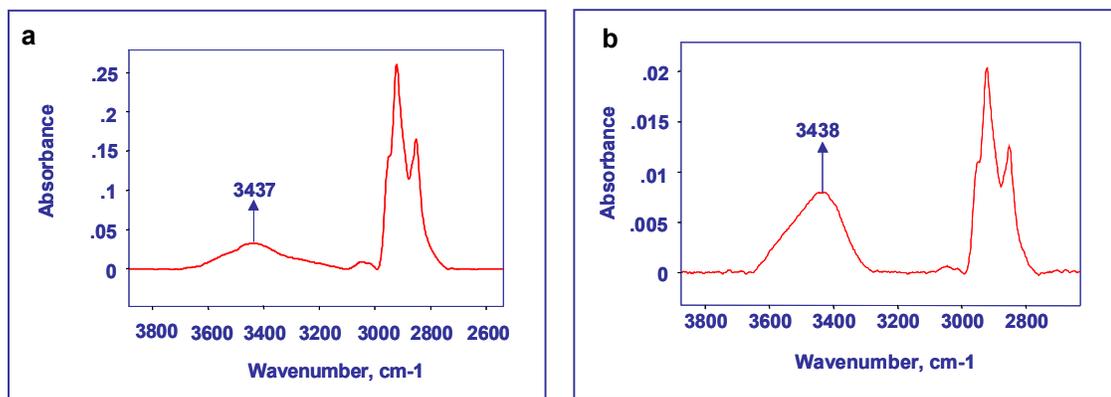


Figura 42. Espectro infrarrojo región 3800-2600 cm<sup>-1</sup>. (a) Asfaltenos al 1%. (b) Agregados R-A 0.1 %



La literatura reporta<sup>60</sup> que los asfaltenos presentan bandas de absorción en 1680 y 1760 cm<sup>-1</sup> y las atribuyen a presencia del grupo carboxilo (cetonas), que se hacen visibles por acetilación cerca de la función hidroxilo, (que puede servir como un puente de hidrógeno de la cetona),

procedimiento que “libera” estas funciones y que corre la vibración hacia cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo Borrego y otros <sup>10</sup> atribuyen esta banda ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) a vibraciones de estiramiento de carbonos aromáticos C=C. Los espectros tanto de asfaltenos como de agregados en este estudio, muestran bandas de vibración entre  $1609\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ , obtenidas sin acetilación y se atribuyen a las reportadas por Borrego.

Los espectros de ambas estructuras, presenta además una banda cerca de  $1030\text{ cm}^{-1}$ . La mayoría de los autores <sup>11,48</sup> atribuyen esta banda a vibración de grupos sulfoxidos, S=O. Sin embargo, esta banda también puede atribuirse a las vibraciones de estiramiento C=S, vibración que muestra un desplazamiento respecto a lo reportado en la literatura ( $1200\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>17</sup>. En general, los grupos funcionales detectados por IR para los agregados y los asfaltenos son los mismos, pues las bandas de absorción mostradas por los espectros son las mismas.

Para calcular los parámetros estructurales a partir de la información del IR, se utilizan las áreas de las bandas, donde es posible determinar los cambios en el agregado, una vez se retira la fracción de resinas (tabla 23).

Tabla 23. Parámetros estructurales de los agregados y los asfaltenos caalculados partir del IR.

Parámetro estructural	A.R	G.S.A		G.R	L.C.A
Formula	$\frac{\nu\text{C=C}}{\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)}$	$\frac{\gamma(\text{CH}_{\text{ar4}})}{\gamma(\text{CH}_{\text{ar1}})}$	$\frac{\gamma(\text{CH}_{\text{ar2,3}})}{\gamma(\text{CH}_{\text{ar1}})}$	$\frac{\delta(\text{CH}_3)}{\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2}$	$\frac{r(\text{CH}_2)n}{\delta(\text{CH}_3+\text{CH}_2)}$
Agregado	0,051	0,703	0,858	0,539	0,227
Asfalteno	0,058	0,682	0,896	0,505	0,189

A.R: Aromaticidad relativa. G.S.A: Grado de sustitución aromática.  
G.R: Grado de ramificación. L.C.A: Longitud de las cadenas alifáticas

Los resultados obtenidos permiten hacer las siguientes conclusiones:

- Hay un incremento en la aromaticidad de los asfaltenos del 14%.
- Las relaciones  $\gamma(\text{CH}_{\text{AR4}})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR1}})$  y  $\gamma(\text{CH}_{\text{AR2,3}})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR1}})$  que se relacionan con el grado sustitución de la estructura aromática indican cambios en la unidad estructural<sup>10, 17</sup>.

c. El G.R y la L.C.A se calculan teniendo en cuenta las bandas que representan la deformación de los grupos alifáticos, y al comparar varias muestras es posible determinar cual de ellas tiene mayor número de cadenas alifáticas asociadas a su estructura y el tamaño de las mismas. Teniendo en cuenta este concepto es posible afirmar que, debido a la interacción de las resinas en el agregado, existe un mayor número de cadenas alifáticas asociadas a su estructura y que la longitud de las mismas es mayor.

En general, la extracción de las resinas del agregado hace que la estructura de los asfaltenos sea más compacta, con unidades de anillos aromáticos más grandes y con tendencia a tener cadenas alifáticas de menor número de carbonos asociadas.

**4.1.5 Análisis Estructural por DRX.** De acuerdo con trabajos de otros autores, las moléculas más aromáticas del agregado (los asfaltenos), se encuentran formando estructuras similares a un plano; y las resinas y sustituciones alquílicas que hacen parte del mismo, se encuentran unidas a ellos, por medio de interacciones moleculares tipo Lifshitz-Van der Waals dipolo – dipolo, o puente de hidrógeno<sup>35,37,52,57,60</sup>.

Al retirar la fracción más liviana del agregado, la estructura del “cluster” o agregado R-A puede reacomodarse, produciendo algunos cambios en los parámetros estructurales, que se obtienen de las áreas integradas de las bandas  $\gamma$ , 002 y 10 en los difractogramas. Con base en los datos de difracción de rayos-X (tabla 24) se calculan los parámetros del cristalito, según lo propuesto por Yen, Pollack y Erdman<sup>73</sup> y que se presentan en la tabla 25 y en la figura 43.

Tabla 24. Áreas integradas de las bandas  $\gamma$ , 002 y 10 de asfaltenos y agregado

MUESTRA	BANDA $\gamma$ (Alifáticos)		
	POSICIÓN ( $2\theta$ )	ANCHO A ALTURA MEDIA (FWHM)	AREA INTEGRADA
ASFALTENO	16,965	6,3910	12231,89
AGREGADO	17,498	7,4326	13547,85
	BANDA 002 (Aromáticos)		
ASFALTENO	25,419	9,2668	11023,98
AGREGADO	25,234	9,5302	8141,75
	BANDA 10		
ASFALTENO	42,229	13,071	2116,31
AGREGADO	42,184	13,446	2120,92

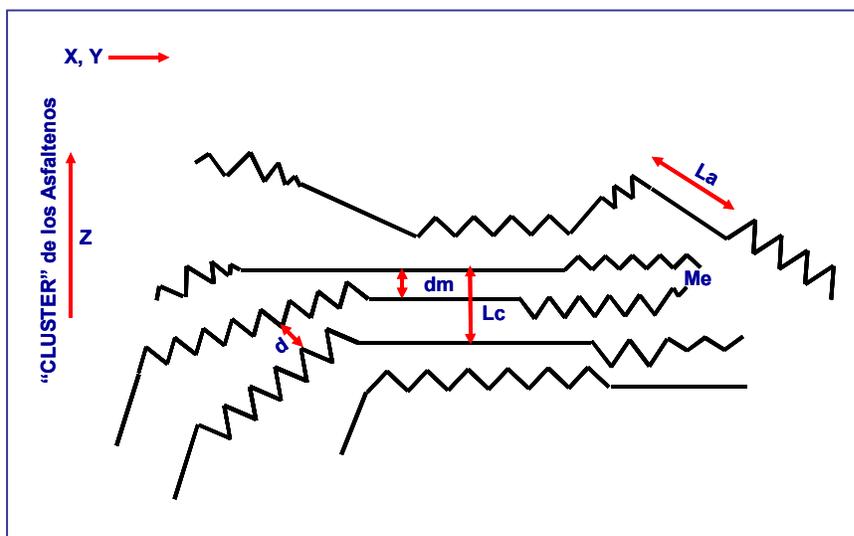
Al retirar la resina del agregado, se observa un incremento del 21% en el factor de aromaticidad (fa), que se corrobora con el ligero incremento en el número de carbonos aromáticos por molécula (CA) calculado por DRX (tabla 25), estos resultados concuerdan con el peso mayor molecular y con los parámetros moleculares por IR.

Tabla 25. Parámetros estructurales de asfaltenos y el agregados

PARÁMETROS ESTRUCTURALES CALCULADOS			ASFALTENO	AGREGADO
Factor de Aromaticidad	Fa	$A002/(A002+A\gamma)$	0,474	0,375
Distancia Interlaminar	$dm(\text{Å})$	$dm=\lambda/2\text{sen}\theta(002)$	3,501	3,526
Distancia Intercadena	$d\gamma(\text{Å})$	$d\gamma=\lambda/2\text{sen}\theta(\gamma)$	5,222	5,064
Diámetro de las agrupaciones aromáticas	$Lc(\text{Å})$	$Lc=0.45/B1/2$	8,582	8,345
Número Efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento	Me	$Me=Lc/dm$	2,451	2,367
Diámetro promedio de los discos aromáticos	$La(\text{Å})$	$La=0.92/B1/2$	12,452	12,107
Carbonos aromáticos por molécula	CA	$CA=La^2/2.62$	59,18	55,94

Teniendo en cuenta esta hipótesis y comparando el número de hojas aromáticas asociadas, es posible proponer un cluster de agregados R-A con tres hojas aromáticas asociadas de asfaltenos (figura 43).

Figura 43. Cluster de asfaltenos. Tomado de 65



Los valores de los parámetros estructurales evaluados para los asfaltenos del crudo Castilla, coinciden con los reportados para asfaltenos de otras procedencias <sup>60</sup> (dm entre 3.6 y 3.8 Å, La entre 6 y 15 Å). De los resultados obtenidos es posible afirmar que al retirar las resinas I, que son las encargadas de generar interacciones entre las unidades laminares del agregado, se crea un efecto de agrupamiento que se ve reflejado en los ligeros cambios de los parámetros estructurales estudiados.

Este modelo concuerda con los modelos moleculares planteados en otros estudios, como el “pendant-core” <sup>68</sup> o el enunciado por León <sup>38</sup>, donde se proponen interacciones tipo Van der Waals y puente de hidrógeno entre moléculas de asfaltenos y resinas, e incluso verificando que estos elementos no son “micelas”, como se había sugerido anteriormente, sino más bien agregados rígidos con zonas huecas que pueden ser ocupadas por moléculas más pequeñas y seguramente planas (como las resinas I).

**4.1.6 Análisis por resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y Carbono 13.** Los espectros RMN de protones (<sup>1</sup>H) (anexo 4) y Carbono 13 (<sup>13</sup>C) (anexo 6), se integraron para obtener los valores de las áreas de cada región del espectro que representa los diversos tipos de hidrocarburo (tabla 26). Estos datos son utilizados para calcular los parámetros estructurales que permite proponer las estructuras típicas de los asfaltenos y estudiar por ésta técnica las diferencias estructurales entre el agregado R-A y los asfaltenos.

Tabla 26. Zonas de integración del espectro RMN para los asfaltenos y agregados.

Desplazamiento químico (ppm)	Áreas en RMN - 1H
a1 (0,10-1.00)	Hidrógenos lejanos a sistemas aromáticos
a2 (1.00-2.10)	Hidrógenos en posición β a sistemas aromáticos
a3 (2.10-5.00)	Hidrógenos en posición α a sistemas aromáticos
a4 (5.80-9.50)	Hidrógenos aromáticos
am (5.80-7,20)	Hidrógenos mono aromáticos
ap(7,28-9,50)	Hidrógenos poli aromáticos
Desplazamiento químico (ppm)	Áreas en RMN - 13C
A1 (5-60)	Carbonos parafinicos y nafténicos
A2 (25-50)	Carbonos naftenicos
A3 (110-129)	Carbonos aromáticos protonados y catacondensados
A4 (129-160)	Carbonos aromáticos sustituidos y pericondensados

La tabla 27 resume las áreas integradas para cada región de los espectros. Con estos datos y las metodologías propuestas por diferentes autores <sup>16,27,54</sup>, donde se requiere conocer el peso

molecular promedio y análisis elemental, se calculan los parámetros estructurales promedios de los asfaltenos y de los agregados (Tabla 28).

Tabla 27. Áreas integradas de los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos y del agregados.

Áreas en RMN - $^1\text{H}$	AGREGADO	ASFALTENOS
a1 (0,10-1,00)	0,180	0,160
a2 (1,00-2,10)	0,511	0,520
a3 (2,10-5,00)	0,210	0,221
a4 (5,80-9,50)	0,099	0,100
am (5,80-7,20)	0,034	0,037
ap(7,28-9,50)	0,066	0,063
Áreas en RMN - $^{13}\text{C}$		
A1 (5-60)	0,485	0,435
A2 (25-50)	0,277	0,284
A3 (110-129)	0,202	0,215
A4 (129-160)	0,343	0,350

Los parámetros estructurales de la tabla 28, se calcularon con el peso molecular promedio obtenido por GPC. Al comparar los parámetros obtenidos para los asfaltenos y los agregados, se obtiene la misma tendencia encontrada en las diferentes técnicas analizadas, donde, en términos generales, los agregados presentan un menor factor de aromaticidad, menor número de carbonos aromáticos por molécula, cadenas alquílicas con un mayor número de carbonos, un menor número de carbonos aromáticos por molécula (agregados 68 y asfaltenos 79), valores del mismo orden que los calculados por DRX (agregados 55 y asfaltenos 59).

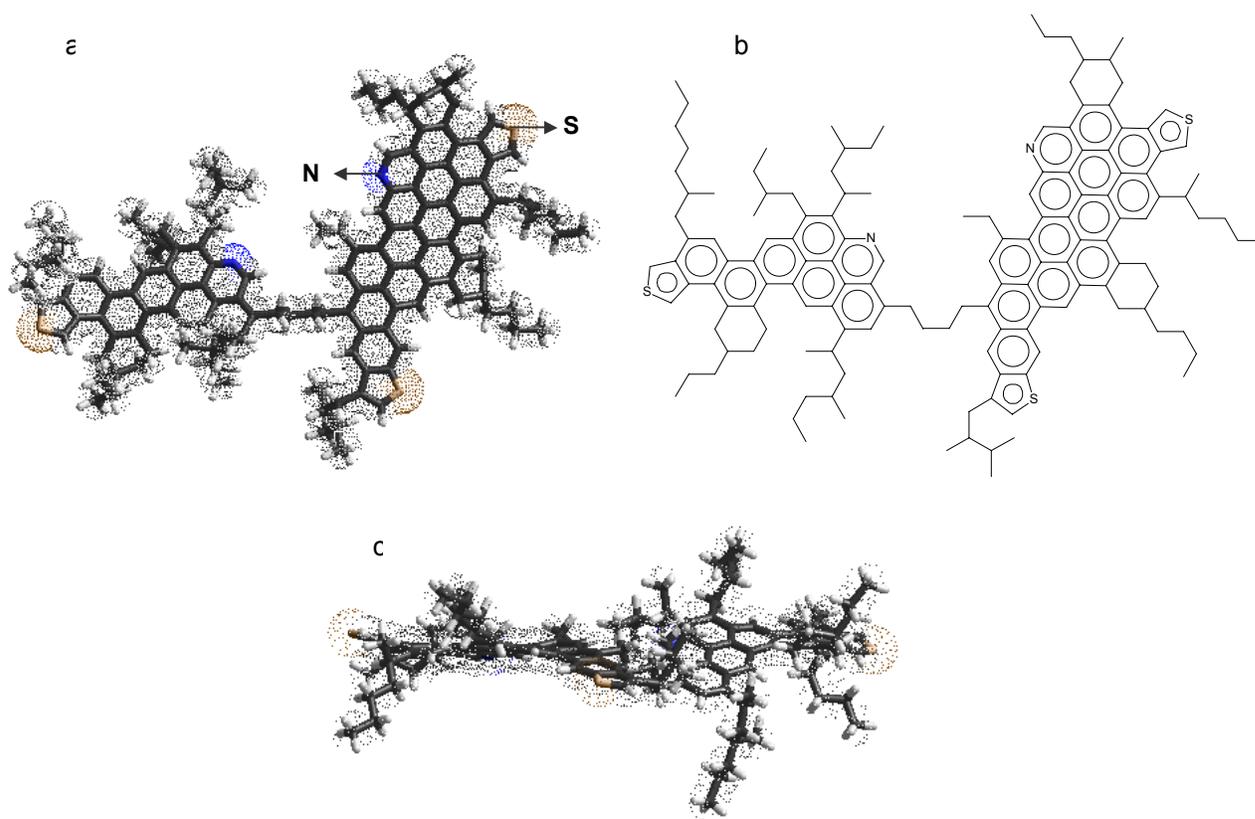
Tabla 28. Parámetros estructurales promedios calculados por NMR para los asfaltenos y agregados

Parámetro estructural calculado	Nomenclatura	AGREGADO	ASFALTENOS
Número de hidrógenos por molécula promedio	H	156,7	159,4
Número de carbonos por molécula promedio	C	125,5	141,1
Hidrógenos en grupos saturados alfa a un anillo aromático	Halfa	33,0	35,1
Hidrógenos en grupos saturados beta a un anillo aromático	Hbeta	80,0	82,9
Hidrógenos en grupos saturados gamma a anillos aromaticos	Hgamma	28,3	25,4
Hidrógenos aromáticos	Har	15,5	15,9
Carbonos por cadena alquílica incluidos grupos nafténicos	n	4,3	4,1
Carbonos aromáticos por molécula	Car	68,4	79,8
Carbonos saturados por molécula	Cs	60,9	61,3
Carbonos en cadenas alquílicas lineales	Cal	26,2	21,3
Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados	Car-us	15,5	15,9
Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados	Car-s	14,2	15,0
Carbonos aromáticos catacondensados o C entre tres anillos	Car-pc	9,8	14,5
Carbonos aromáticos pericondensados o puente de dos an.ar.	Car-cc	28,9	34,4
Anillos aromáticos por molécula promedio	Ra	19,5	23,9
Anillos nafténicos por molécula promedio	Rn	3,0	2,7
Factor de aromaticidad	fa	0,545	0,565
Índice de condensación	f	0,566	0,613

Los agregados y los asfaltenos tienen un número similar de hidrógenos por molécula promedio, e hidrógenos aromáticos. Por otro lado, el número de carbonos aromáticos catacondensados y pericondensados es mayor en los asfaltenos, lo cual indica un mayor agrupamiento de los anillos aromáticos y una mayor complejidad en la estructura.

Los parámetros estructurales promedios calculados por RMN, el análisis elemental, la fórmula condensada, el peso molecular, los principios de la mecánica molecular y la aplicación del software Hyper chem 7.5 que minimiza la energía de la molécula, permiten proponer una de las tantas estructuras posibles para los asfaltenos del crudo Castilla (Fig. 44), que presenta 18 anillos aromáticos y tres anillos nafténicos. El contenido de azufre y nitrógeno se encuentran representados en tres anillos tiofénicos y dos piridínicos respectivamente. La estructura propuesta presenta 11 cadenas laterales con un promedio de 4,8 carbonos por cadena. De acuerdo con Murgich et al<sup>45</sup> el asfalteno propuesto es del tipo archipiélago, con dos zonas de aromáticos unidos por una cadena de 4 carbonos.

Figura 44. Estructura propuesta para los asfaltenos del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c).



Algunos autores <sup>13,60</sup> reportan estructuras de asfaltenos para algunos crudos pesados venezolanos con 8 o 10 anillos aromáticos. Otros autores<sup>44,45</sup> proponen estructuras de asfaltenos con un número similar de anillos aromáticos a los encontrados en este trabajo (entre 24 y 28 anillos). Es importante anotar que los parámetros estructurales promedios evaluados

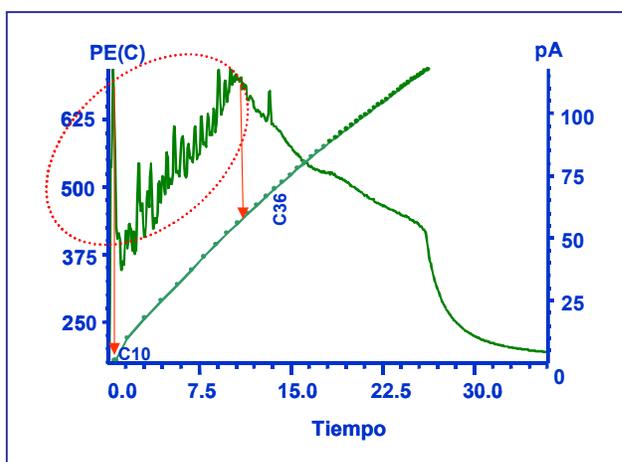
dependen de varios factores: tales como el peso molecular empleado (que varía con el método, el solvente, procedencia de la muestra, etc) y del método de obtención de los asfaltenos.

De todos modos, para estructuras tan complejas como las encontradas en las fracciones pesadas del petróleo, donde los pesos moleculares varían en un rango tan amplio como el medido por GPC, es posible proponer estructuras promedio para cada una de las tres zonas de pesos moleculares observadas en el cromatograma del GPC, alto, medio y bajo peso molecular. Sin embargo, para obtener resultados más representativos y confiables es recomendable separar y caracterizar cada una de estas fracciones y de esta manera obtener un peso molecular más preciso, es decir con menor polidispersidad y determinar la composición elemental (C, H, N y S) de la fracción.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS I Y RESINAS II

**4.2.1 Caracterización fisicoquímica.** La resina I separada del agregado fue analizada por destilación simulada (SimDis) (Fig. 45), lo que permitió detectar la presencia de fracciones más livianas (posiblemente gasóleos), moléculas que quedan atrapadas entre los agregados formados.

Figura. 45. Cromatograma Resina I extraída del agregado.



El cromatograma de la figura 45, permite concluir que los hidrocarburos de bajo peso molecular, presentes en la fracción de resinas I tienen un rango de número de carbonos entre 10 y 36, con puntos de ebullición entre 175 y 400°C.

Para eliminar estos hidrocarburos livianos y purificar la fracción de resina I, se pasó nuevamente por la columna abierta, con el mismo procedimiento empleado para la separación de la resina II, donde se obtuvo una fracción liviana (saturados y aromáticos) equivalente aproximadamente al 27% de la muestra.

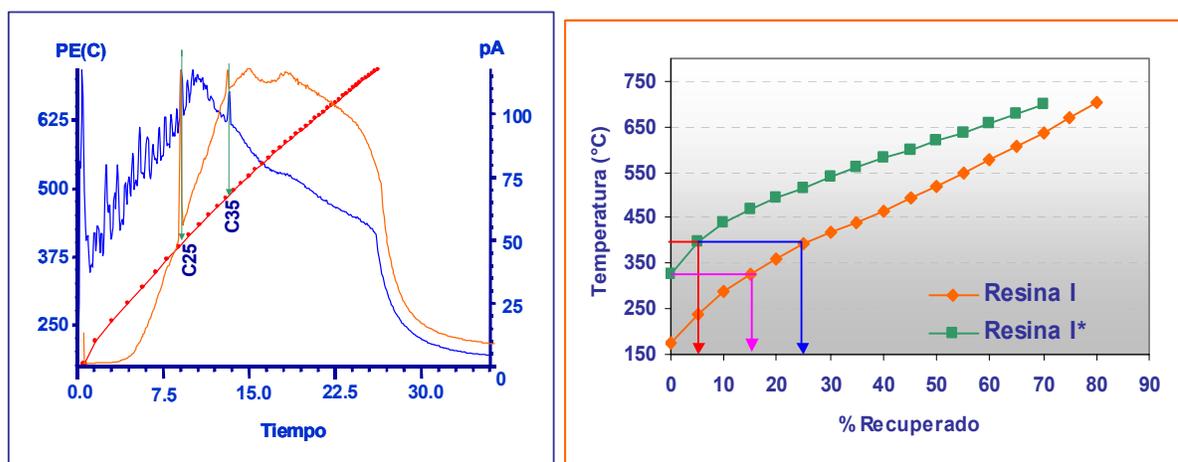
En la figura 46 y en la tabla 29, se observan diferencias entre los puntos iniciales de ebullición (PIE) de las dos fracciones, donde el PIE de la resina purificada (resina I\*), coincide con el 15% de la destilación de la resina I inicial.

Tabla 29. SimDis de la resina I inicial y resina I purificada (resina I\*).

Tipo	Resina I	Resina I*
% Dest.	Temperatura °C	
0	174,1	<b>324,8</b>
5	238,8	<b>399,0</b>
10	288,1	439,6
<b>15</b>	<b>325,0</b>	470,5
20	360,7	495,1
<b>25</b>	<b>391,5</b>	516,9
<b>30</b>	<b>417,4</b>	538,4
35	441,4	560,2
40	466,4	580,2
45	492,0	599,3
50	518,5	619,0
55	547,4	638,3
60	577,0	657,4
65	606,0	679,8
70	636,1	701,3
75	668,5	722,1
80	703,4	
%Rec	<b>82,3</b>	<b>76,8</b>

De la misma manera, el 5% de la resina I\*, corresponde a una temperatura de 399°C, que en la resina I equivale al 26.4%, lo que significa que éste porcentaje corresponde a hidrocarburos livianos de bajo peso molecular que precipitan con los agregados R-A, con un punto de ebullición entre 174 y 400°C. Comparando este porcentaje con el obtenido en el procedimiento de purificación (29.9%), se observa que existe una pequeña cantidad (3% aprox.) que muy seguramente se encuentra distribuida en el 50% destilable de la fracción restante. Al comparar los cromatogramas de la resina I y la resina I\* (Fig. 46), se observa que la fracción liviana se elimina prácticamente en su totalidad. Sin embargo, se detecta la concentración de dos picos que por su formas son de carácter parafínico, el primero de ellos con 25 átomos de carbono y 35, para el segundo.

Figura 46. SimDis de la resina I inicial y resina I purificada (resina I\*).



Estas bandas pueden estar relacionadas con la presencia de cadenas alquílicas unidas a grupos aromáticos y/o a parafinas atrapadas o interactuando con la fracción de resinas que no se retira durante la purificación de la resina I obtenida originalmente.

Para efectos de este estudio la Resina I, considerada como tal, es la purificada e identificada inicialmente como resina I\*.

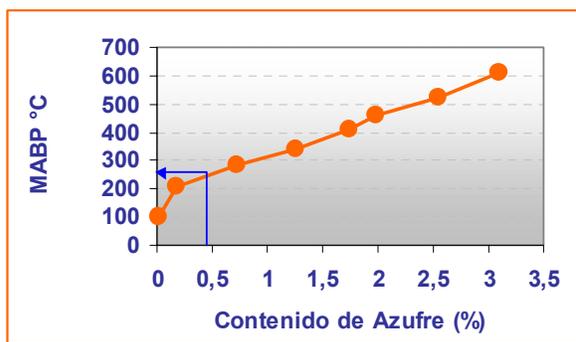
Para determinar algunas propiedades de la fracción liviana que precipita con el agregado, es necesario realizar un balance de masa con base en la caracterización fisicoquímica realizada a las dos fracciones de resinas I y I\* y determinar por diferencia la composición de la fracción retirada.

Tabla 30. Caracterización fisicoquímica de las fracciones separadas

Analisis Elemental	Resina I	Resina I *	Fracción Liviana
Carbono, % p	83,2	83,6	
Hidrógeno, % p	11,1	10,4	
<b>Relación H/C</b>	<b>1,60</b>	<b>1,49</b>	
S Leco, % p	3,04	3,56	0,55
N Total, ppm	4729	5026	1210
O (Dif), %p	2,2	2,0	0,8
<b>Metales ppm</b>			
V	78,1	111,3	0,12
Ni	28,4	40,4	0,11
Ni+V	106,5	151,7	0,23

Los resultados de la tabla 30 permiten resaltar los siguientes aspectos:

Figura 47. Distribución de azufre con en los diferentes cortes del DAO

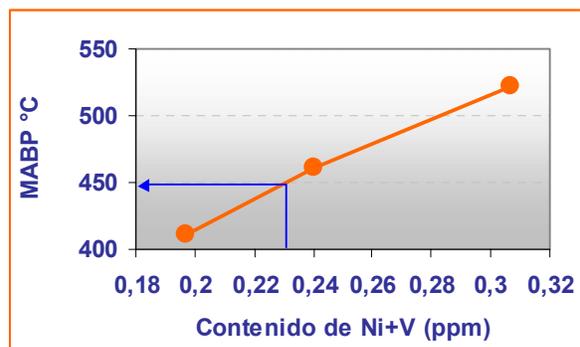


- La disminución de la relación H/C, es debida a la sustracción de la fracción liviana presente.
- El incremento en el contenido de S, N y metales, se debe a efectos de concentración al retirar la fracción liviana.

c. A partir de la curva de distribución de azufre en función del punto medio de ebullición (MeABP) del DAO del crudo Castilla (Fig. 47), se calculó el MeABP de la fracción retirada con

un contenido de azufre de 0.55 %m, obteniéndose un valor aproximado de 275°C, correspondiente a un destilado atmosférico liviano.

Figura 48. Distribución de Ni+V en los gasóleos del DAO



d. De la misma manera y teniendo en cuenta que los destilados atmosféricos no contienen metales, se realiza el cálculo del MeABP a partir de Ni+V para los gasóleos, (Fig. 48). El contenido de Ni+V calculada para la fracción retirada es de 0.23 ppm, valor que interpolado en la curva de distribución, reporta

un MeABP de 445 °C, correspondiente a un gasóleo medio.

Estos resultados permiten concluir que en el agregado R-A, posiblemente se encuentran atrapadas moléculas que están en el rango entre los destilados medios y los gasóleos de vacío, que no pueden ser liberadas por un proceso de precipitación y de lavado a condiciones ambientales.

La tabla 31, muestra comparativamente la composición química de las resinas I y las resinas II. Resultados que permiten las siguientes conclusiones:

Tabla 31. Composición química de las resinas I y II

Analisis Elemental	Resina I	Resina II
Carbono, % p	83,6	81,8
Hidrógeno, % p	10,4	9,5
<b>Relación H/C</b>	<b>1,49</b>	<b>1,40</b>
S Leco, % p	3,56	3,76
N Total, %p	0,50	1,04
O (Dif), %p	2,0	3,9
<b>Metales ppm</b>		
V	111,25	257,1
Ni	40,40	73,9

a. Las dos resinas presentan un contenido de azufre muy similar, mientras que las resinas II presentan el doble del contenido de nitrógeno, de oxígeno y de metales contaminantes (Ni-V), lo que permite concluir que ésta resina debe presentar un mayor carácter polar y explica el mayor peso molecular encontrado por las dos técnicas

utilizadas. Igualmente, la relación H/C es más baja en las resinas II, lo que indica un mayor grado de insaturación.

b. Teniendo en cuenta que las resinas I provienen del agregado R-A precipitado, y que las resinas II provienen del crudo reducido del DAO, es posible establecer porcentajes de la cantidad de heteroátomos y metales que aportan las resinas a las fracciones y al crudo de donde provienen (tabla 29).

Tabla 32. Aportes de resinas I y II, Crudo Reducido y Crudo.

Porcentajes sobre Asfaltenos y Crudo Reducido				
	% S	% N	% V	% Ni
R I	8,3	3,6	0,8	1,1
R II	32,0	26,0	55,0	56,0
Porcentajes sobre Crudo				
	% S	% N	% V	% Ni
R I	2,7	1,8	0,6	0,9
R II	31,3	39,9	14,8	16,9

Realizando un balance de los diferentes heteroátomos que aportan las resinas I, las resinas II y los asfaltenos al crudo, es posible afirmar que para el crudo Castilla el 67% del azufre, el 91% del nitrógeno, el 92.5% del vanadio y el 98.9% del níquel, se encuentran

concentrados en estas 3 fracciones.

Al igual que para los asfaltenos, el análisis elemental encontrado para las resinas I y II, se encuentra dentro de los valores obtenidos para estas fracciones en crudos pesados venezolanos como el Boscan y Cerro Negro <sup>12,33</sup>.

**4.2.2 Distribución de Peso Molecular.** De igual manera que para los asfaltenos, se obtuvo la distribución de peso molecular por GPC. La tabla 33 muestra los valores de Mn, Mw Mp y la polidispersidad obtenidos.

Tabla 33. Distribución de peso molecular para las resinas I y II

PM Promedio (daltons)	Mn	Mw	Mp	Polidispersidad
Resina I	520	940	900	1,81
Resina II	670	1565	1310	2,34

En los cromatogramas de la figura. 49, se observa la presencia de una fracción más pesada en la resina II y de una fracción más liviana en la resina I. Estos resultados permiten concluir que la resina II es de mayor peso molecular que la resina 1.

La deconvolución de los cromatogramas, permitió determinar las áreas por zonas de distribución de peso molecular (Fig. 50 y 51), obteniéndose para cada resina 3 zonas: A1 a la región de pesos moleculares elevados, A2 región de pesos moleculares intermedios y A3, A4 y

A5, regiones de pesos moleculares bajos. Estas zonas corresponden a los pesos moleculares medidos Mn, Mw y Mp

Figura 49. Cromatogramas de distribución de peso molecular para las resinas I y II

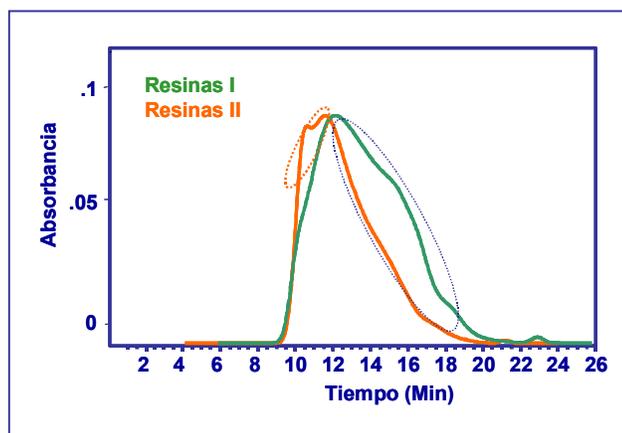


Figura 50. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de las resinas I

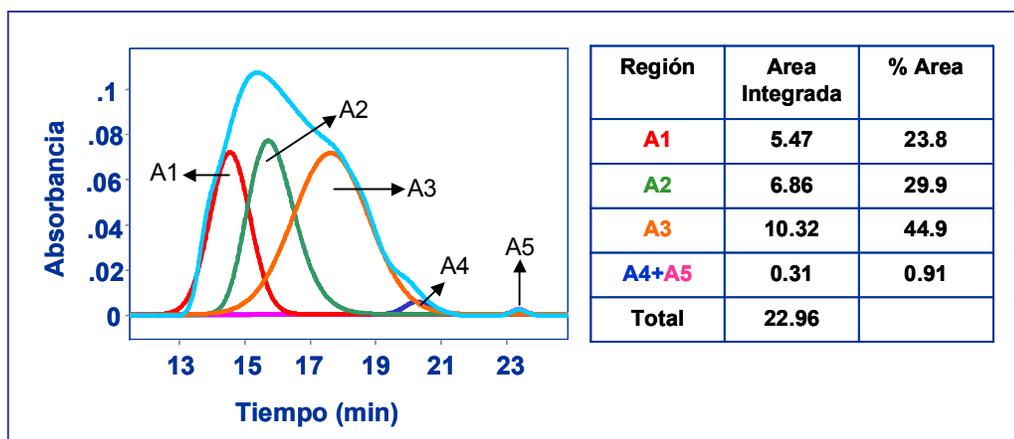
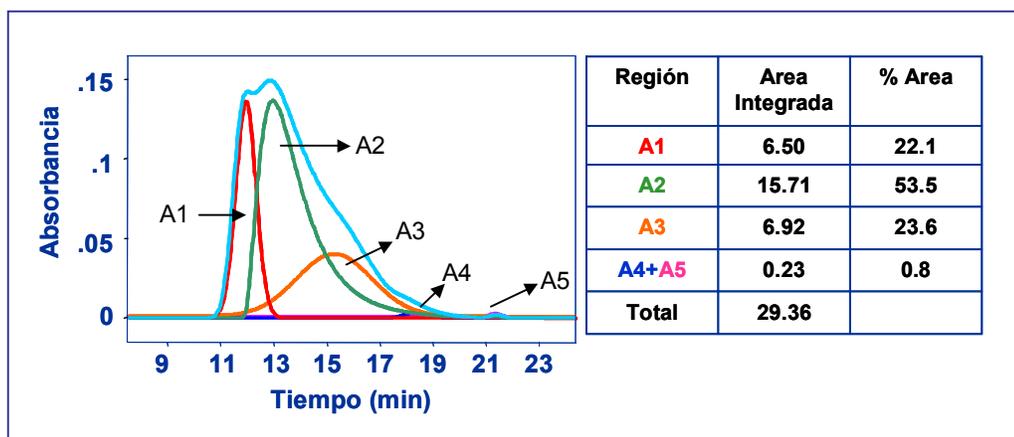


Figura 51. Deconvolución del cromatograma de distribución de peso molecular de las resinas II



El porcentaje de hidrocarburos de peso molecular elevado (A1) es similar en ambas resinas, aunque las resinas II presentan un incremento del 46 % en el valor del Mp. Los hidrocarburos con pesos moleculares intermedios (A2), corresponden al 53.5% en las resinas II, mientras que en las resinas I es del 30%, para este caso el incremento en el peso molecular promedio Mw de las resinas II es del 67%. Finalmente, para la zona 3 (A3 y A4+A5), equivalentes a las componentes de hidrocarburos más livianos, las resinas II tienen el 24.4%, mientras que las resinas I es del 48.8%, y con respecto al peso molecular bajo Mn, las resinas II presentan un incremento del 29%.

Los pesos moleculares promedio por VPO, corroboran que las resinas II son de mayor peso molecular que las resinas I que precipitan con los asfaltenos, aunque los valores obtenidos son menores que los de GPC (tabla 34).

Tabla 34. Peso molecular promedio de las resinas I y II por GPC y VPO

<b>Peso Molecular Promedio</b>	<b>GPC</b>	<b>VPO</b>
<b>Resina I</b>	900	520
<b>Resina II</b>	1310	700

Contrario a lo que se podría esperar, las resinas I, que precipitan atrapadas en las moléculas más pesadas, los asfaltenos, tienen un menor peso molecular que las resinas II, que permanecen en los maltenos, resultado que concuerda con lo encontrado por Layrisse y otros<sup>33</sup>. Los valores de peso molecular reportados por Layrisse (500-800 daltons) para estas dos fracciones y medidos por VPO, coinciden con los obtenidos en este trabajo. La mayoría de los trabajos, reportan solo pesos moleculares de resinas II y en su mayoría medidos por VPO<sup>33,35,47,52</sup>, valores que oscilan en el rango comprendido entre 600 y 1100 daltons. Los resultados obtenidos en este trabajo, están dentro del rango de peso molecular de resinas II reportados en la literatura.

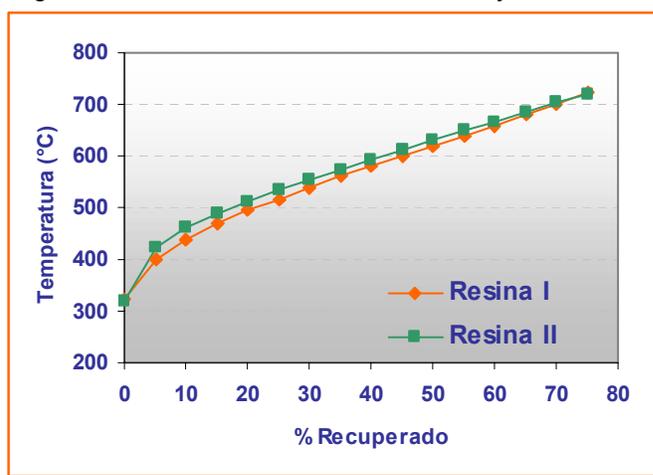
Los valores de peso molecular de resinas II medidos por GPC, son mas altos que los reportados en la literatura<sup>47</sup> (800-830 daltons). Peramanu y sus colaboradores<sup>47</sup> midieron el peso molecular (MW) de resinas II por VPO y GPC, encontraron que el MW medido por VPO es mayor que los de GPC comportamiento completamente opuesto al encontrado en este estudio.

Los resultados de pesos moleculares obtenidos los dos métodos permiten las siguientes conclusiones:

- a. La fracción de resinas I del crudo Castilla tiene pesos moleculares que oscilan entre 500 y 900 daltons, mientras que los de las resinas II oscilan entre 700 y 1300 daltons.
- b. Las resinas II presentan mayor polidispersidad (2.34), lo que indica que la distribución de pesos moleculares es más amplia, revelando la presencia de compuestos de elevado peso molecular (Mw).

#### 4.2.3 Destilación Simulada (SimDis).

Figura 52. Destilación simulada resinas I y II

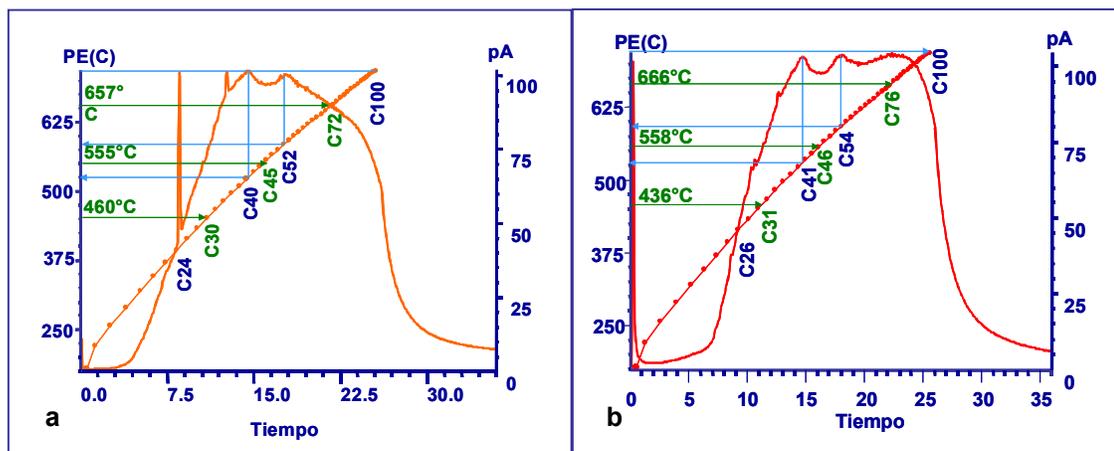


El análisis de SimDis (Fig. 52), permite concluir que la diferencia en la distribución de puntos de ebullición de las dos resinas es mínima, observándose valores ligeramente más altos para la resina II, lo que corrobora su naturaleza más pesada. Igualmente, el porcentaje final de recuperación es similar para las 2 resinas: 76.8 %, para la resina I y 78% para la resina II, con un punto de ebullición al 75%

del recuperado de 722.1 y 720.9 °C respectivamente. Este porcentaje no destilable (23.2 y 22%), concuerda con el área de peso molecular alto en la deconvolución del cromatograma de distribución de pesos moleculares por GPC (23.8 y 22.1%), lo que indica que la fracción no destilable de las resinas I y II, es equivalente al material de alto peso molecular medido por GPC que por su naturaleza pesada se convierte en un residuo no destilable y que puede contribuir en la generación de coque en cualquier proceso de refinación.

Los cromatogramas de destilación simulada de las dos resinas (Fig. 53), muestran una distribución de puntos de ebullición y números de carbonos bastante similar, donde se observan claramente la presencia de 3 zonas.

Figura 53. Cromatogramas de SimDis de las Resinas I (a) y II (b)



La resina I (Fig 53 a), muestra que la zona 1 se distribuye hasta el 27% con números de carbonos entre 24 y 40; la zona 2 con un porcentaje del 42% y números de carbonos entre 40 y 52 y la zona 3 el restante 31% con números de carbonos entre 52 y 100. La resina II (Fig 53 b), muestra que la zona 1 tiene el 23% con un número de carbonos entre 26 y 41, la zona 2 con el 39% y números de carbonos entre 41 y 54 y la zona 3 con el 38% restante con números de carbonos entre 54 y 100. Estos resultados corroboran una vez más que la resina II es sin lugar a dudas de mayor peso molecular que la resina I.

Con base en el MeABP (Fig. 53 a y b) de cada zona, el % destilado acumulado y la relación H/C obtenida por el análisis elemental; es posible calcular el número de carbonos promedio y con base en las insaturaciones proponer una formula condensada para cada zona y hacer un cálculo aproximado del peso molecular promedio a partir del análisis de SimDis (Tabla 35).

Tabla 35. Pesos moleculares para las resinas I y II a partir de la destilación simulada.

% dest. de zona de acuerdo a DS	Formula Molec. MABP	Peso Molec de la zona (daltons)	Peso Molec.- promedio (daltons)
<b>Resina I</b>			
1 (26,8%)	C30H62	422	681
2 (42,0%)	C45H92	632	
3 (31,2%)	C72H107	971	
<b>Resina II</b>			
1 (23%)	C31H64	436	739
2 (39%)	C46H94	646	
3 (38%)	C76H106	1018	

Los resultados de la tabla 35, están dentro del rango medido por las dos técnicas (422-1018 daltons), a pesar de que en las formulas condensadas no se consideran los heteroátomos (S, N, O, Ni y V).

Los resultados por ésta técnica corroboran una vez más que las resinas II son de mayor peso molecular que las resinas I y se puede concluir que la destilación simulada es una técnica que puede utilizarse para calcular los pesos moleculares promedio de cualquier fracción del petróleo.

**4.2.4 Análisis Termogravimétrico.** Se realizó el análisis TGA a las resina I y II. Los resultados obtenidos se observan en las figuras 54 y 55 y se resumen en la tabla 36.

Tabla 36. Resumen de pérdidas en análisis TGA para las resinas I y II

% Pérdidas	Primera Pérdida	Segunda Pérdida	Tercera Pérdida	Residuo
<b>Resina I</b>	24,27 (120-368 °C)	63,47 (368-595 °C)	10,15 (a 800 °C en aire)	1,59
<b>Resina II</b>	16,82 (120-356 °C)	67,23 (356-610 °C)	14,34 (a 800 °C en aire)	1,39

Figura 54. Termograma para la Resina I

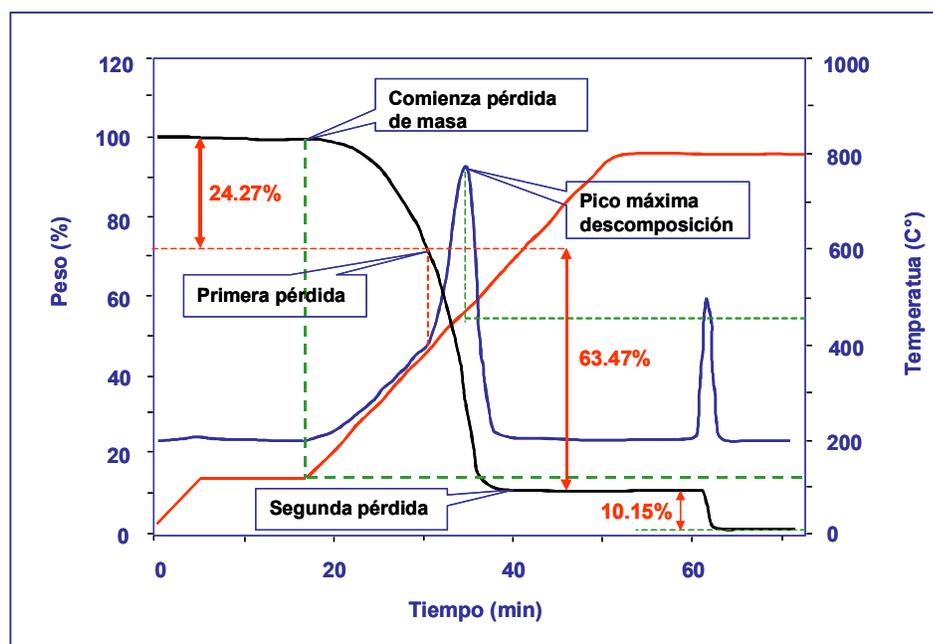
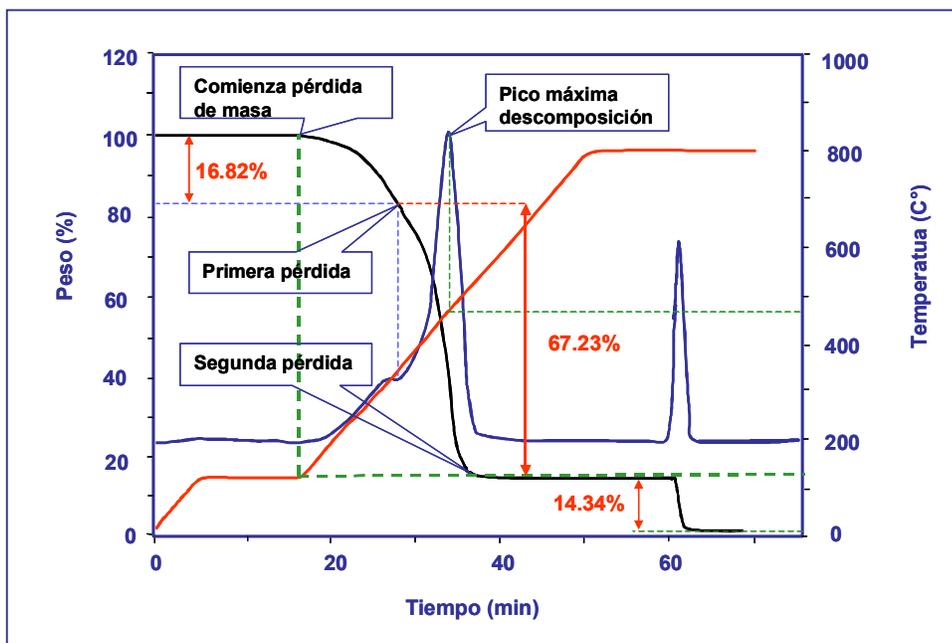


Figura 55. Termograma para la Resina II



Los termogramas de las dos resinas son una evidencia muy clara de que la resina I tiene una menor distribución de puntos de ebullición y que es de menor peso molecular que la resina I.

Un análisis de las pérdidas obtenidas en las tres regiones de los termogramas, permite las siguientes conclusiones:

- La resina I tiene un 24.3 %m de componentes de bajo peso molecular, mientras que en la resina II es del 16.8 %m. Esta pérdida de peso es debida principalmente a hidrocarburos livianos y algunos productos de la descomposición térmica.
- Las dos resinas presentan un pico de máxima de descomposición alrededor de 470°C, que corresponde posiblemente a la mayor descomposición térmica de radicales alquílicos. Simultáneamente es posible que se generen productos de condensación aromática.
- En el punto de máxima descomposición, la resina II presenta el mayor % de pérdida.
- La pérdida final, en presencia de oxígeno, es mayor para la resina II (14.34%m), mientras que para la resina I es del (10.15%m), esto quiere decir que la resina II presenta una mayor cantidad de material pesado de difícil de descomposición, posiblemente relacionado con poliaromáticos.

e. El residuo para ambas muestras es del mismo orden.

Este método se convierte en una herramienta más para comprobar la naturaleza mas pesada de las resinas II.

**4.2.5 Análisis por espectroscopia Infrarroja.** Los espectros de infrarrojo en las resinas I y II (Fig. 56 y 57), muestran al igual que en los asfaltenos, las bandas típicas para hidrocarburos, tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de C-H aromáticos,  $\nu\text{CH}_{\text{AR}}$  (3057-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de C-H alifáticos,  $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$  (2922-2852  $\text{cm}^{-1}$ ), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno,  $\delta\text{CH}_3$  (1375-1365  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$  (1460-1440  $\text{cm}^{-1}$ ), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos,  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$  (870-860  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$  (800-810  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}4}$  (760-740  $\text{cm}^{-1}$ ) y la vibración de deformación de cuatro grupos metil  $\gamma\text{CH}_{2,n}$  (722-727  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>10,17,20,32</sup>.

Figura 56. Deconvolución de espectro FT-IR resina I. Región C-H (a). Región C-C y sust. fuera del plano (b)

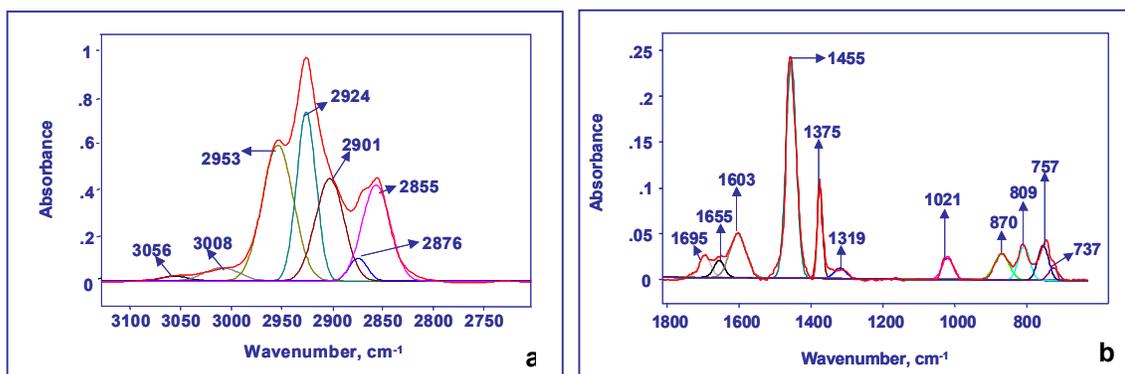
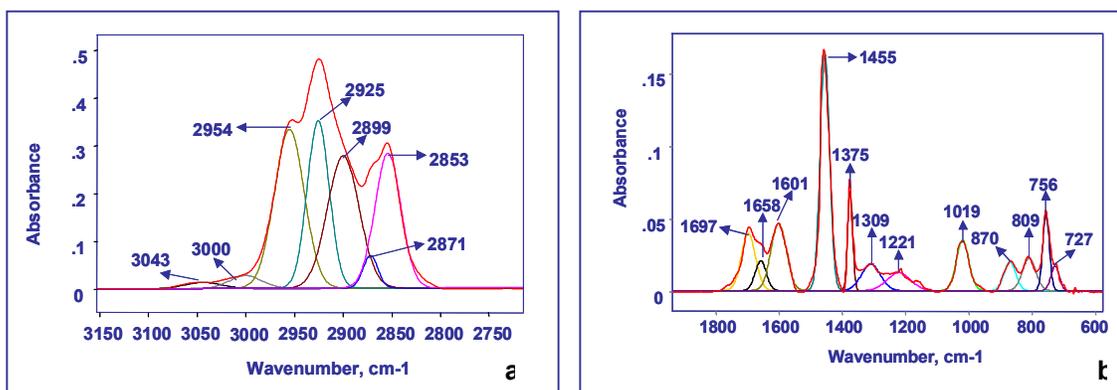


Figura 57. Deconvolución de espectro FT-IR resina II. Región C-H (a). Región C-C y sust. fuera del plano (b)



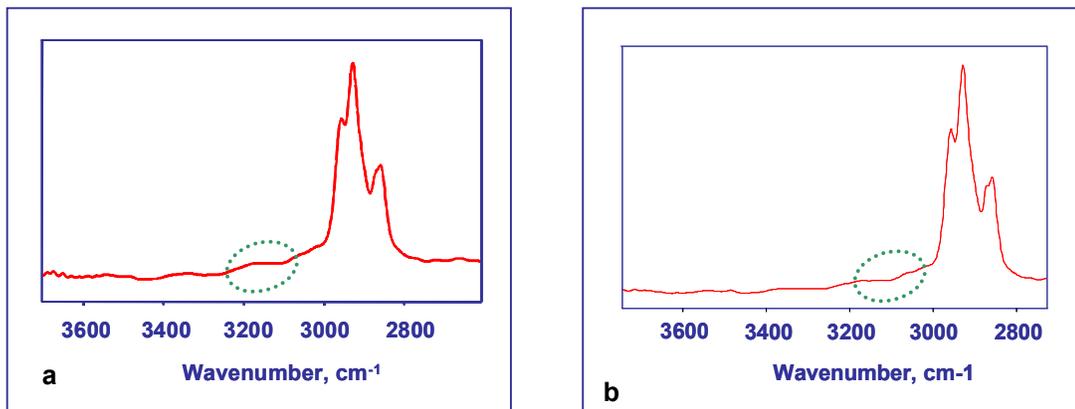
Los espectros para las resinas I y II, presentan en general las mismas bandas de vibración. En la región C=C del espectro, las resinas I y II presentan algunas bandas adicionales respecto a los asfaltenos. La banda entre 1698 y 1695  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a vibración de grupos carbonilo y carboxilo ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), banda reportada y asignada al mismo grupo en la literatura <sup>10,11,15</sup>. La banda presente entre 1658-1655  $\text{cm}^{-1}$ , se puede atribuir a vibraciones de funciones oxigenadas en la muestra, que en la literatura son atribuidas a vibraciones de cetonas (posiblemente quinonas)<sup>10, 11</sup> o funciones ácido <sup>11</sup>. Igualmente, una vibración adicional entre 1300-1308 es asignada en la literatura <sup>10, 11</sup> a modos de vibración de esterres, ácidos o alcoholes, y las bandas entre 1301 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , son también atribuidas a vibraciones de estiramiento de alcoholes y éteres. Para la asignación de estas bandas a un grupo funcional determinado, se requiere un estudio mas profundo, pero es claro que estas vibraciones esta relacionada con funciones oxigenadas, que teniendo en cuenta el análisis elemental y debido a su concentración en las diferentes fracciones estudiadas (asfaltenos y resinas), solo se presenta en la fracción de resinas, con una mayor concentración en las resinas II.

En las resinas se observa una banda en 1019 y 1021  $\text{cm}^{-1}$ , banda que en los asfaltenos se presenta en 1029  $\text{cm}^{-1}$  y que en la literatura se atribuye a funciones S=O <sup>11, 48</sup> o C=S <sup>17</sup>. Sin embargo la banda presente en las resinas muestra un desplazamiento aproximado de 10  $\text{cm}^{-1}$ . Por este motivo, se considera que esta banda está asociada con las vibraciones expuestas anteriormente entre 1300 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Al igual que en los asfaltenos, tanto las resinas I como las II, presentaron una banda amplia entre 3500 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó el mismo tratamiento, diluyendo la concentración de las muestras analizadas (Fig. 58). Para el caso de las resinas, la literatura reporta <sup>60</sup> la presencia de la misma banda en 3585  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a grupos oxigenados, evidenciable a bajas concentraciones.

La figura 58 a y b muestra los espectros obtenidos para resinas I y II en la región comprendida entre 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$  en concentraciones del 1%*m* para las resinas II y 0.1%*m* para las resinas I. En los espectros obtenidos no se observa ninguna banda intensa en esta región, solo la banda amplia antes mencionada.

Figura 58. Espectro infrarrojo región 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$  (a). Resina II al 1%. (b) Resina I 0.1%.



Por otro lado, se reporta para altas concentraciones<sup>60</sup>, (>10%), la presencia de una banda en  $3490 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a funciones NH. Los espectros obtenidos originalmente fueron realizados en película (ver metodología) y no muestran ninguna banda adicional en esta región.

Teniendo en cuenta el análisis IR, no se observa ninguna diferencia apreciable, en cuanto a grupos funcionales entre las resinas I y II.

Teniendo en cuenta las áreas de las bandas del análisis IR, se calculan los parámetros estructurales que permiten determinar las diferencias entre las resinas I y II (tabla 37)

Tabla 37. Parámetros estructurales calculados a partir de los espectros FT-IR para las resinas I y II .

Parámetro estructural	A.R	G.S.A		G.R	L.C.A	
Formula	$\frac{\nu_{\text{C=C}}}{\nu_{\text{(CH}_3\text{+CH}_2)}}$	$\frac{\nu_{\text{(CH}_{ar2,3})}}{\nu_{\text{(CHar1)}}$	$\frac{\nu_{\text{(CH}_{ar4})}}{\nu_{\text{(CHar1)}}$	$\frac{\delta_{\text{(CH}_3)}}{\delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}}$	$\frac{r_{\text{(CH}_2)n}}{\delta_{\text{(CH}_3\text{+CH}_2)}}$	$\frac{r_{\text{(CH}_2)n}}{\nu_{\text{(CH}_3\text{+CH}_2)}}$
Resina I	0,034	1,000	0,986	0,219	0,054	0,006
Resina II	0,061	1,275	1,462	0,209	0,091	0,012

A.R: Aromaticidad relativa. G.S.A: Grado de sustitución aromática.  
G.R: Grado de ramificación. L.C.A: Longitud de las cadenas alifáticas

De los resultados obtenidos es posible decir que:

- Las resinas II muestran un mayor valor en la aromaticidad relativa que las resinas I, probablemente presentan una mayor cantidad de anillos aromáticos.

b. Al igual que en los asfaltenos, los cambios estructurales se evidencian <sup>10, 17</sup> por los cambios en las relaciones  $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$  y  $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ , que se relacionan con el grado sustitución de la estructura aromática.

c. El grado de ramificación es similar para ambas resinas. En cuanto a la longitud de las cadenas alifáticas, parece que las resinas II tienen cadenas más largas asociadas a su estructura.

De los resultados obtenidos en el infrarrojo se puede decir que la resinas I tiene una tendencia menos aromática que la resina II, es decir, tiene una menor cantidad de anillos aromáticos asociados a su estructura, aparentemente con una sustitución similar de radicales alquílicos, pero, teniendo en cuenta la longitud de las cadenas, posiblemente las resinas II tienen una estructura menos compacta que las I. Este aspecto solo puede resolverse con un análisis avanzado realizado por resonancia magnética nuclear.

**4.2.6 Análisis por resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y Carbono 13.** De la misma manera que en los asfaltenos, se realizó la integración de los espectros RMN de protones (<sup>1</sup>H) (anexo 5), y Carbono 13 (<sup>13</sup>C) (anexo 7), para obtener los parámetros estructurales promedio y proponer estructuras típicas de las resinas I y II, que representen las diferencias estructurales encontradas entre ellas.

Las zonas de integración utilizadas, son las mismas que se realizaron para los asfaltenos (Tabla 26), así como las metodologías para el cálculo de los parámetros estructurales<sup>16,27,54</sup>. Los resultados obtenidos en la integración y en el cálculo de los parámetros estructurales se presentan en las tablas 38 y 39, respectivamente.

Tabla 38. Áreas integradas de los espectros RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para las resinas I y II.

Áreas en RMN - <sup>1</sup> H	RESINAS I	RESINAS II
a1 (0,10-1.00)	0,210	0,190
a2 (1.00-2.10)	0,575	0,512
a3 (2.10-5.00)	0,161	0,197
a4 (5.80-9.50)	0,053	0,101
am (5.80-7,20)	0,0214	0,0248
ap(7,28-9,50)	0,032	0,076
Áreas en RMN - <sup>13</sup> C	RESINAS I	RESINAS II
A1 (5-60)	0,579	0,602
A2 (25-50)	0,362	0,390
A3 (110-129)	0,207	0,173
A4 (129-160)	0,209	0,225

Para el cálculo de los parámetros estructurales se utilizó el peso molecular obtenido por GPC.

Los parámetros estructurales promedio, muestran que la resina II tiene un mayor número tanto de carbonos como de hidrógenos por molécula promedio.

Igualmente, las resinas II tienen un mayor número de átomos de carbonos aromáticos por molécula, que se refleja en su mayor factor de aromaticidad.

Los hidrógenos aromáticos, permiten afirmar que la resina I tiene una alta condensación de la estructura aromática, resultado que se confirma con el mayor número de carbonos catacondensados, lo cual indica un mayor agrupamiento de los anillos aromáticos. En otras palabras, las resinas I, a pesar que tienen un menor factor de aromaticidad, tiene una estructura aromática condensada, con sus anillos aromáticos totalmente asociados lo cual le da una mayor estabilidad y le concede una estructura plana, que favorece su interacción con las moléculas de asfaltenos para formar agregados.

Tabla 39. Parámetros estructurales calculados para los asfaltenos y agregados

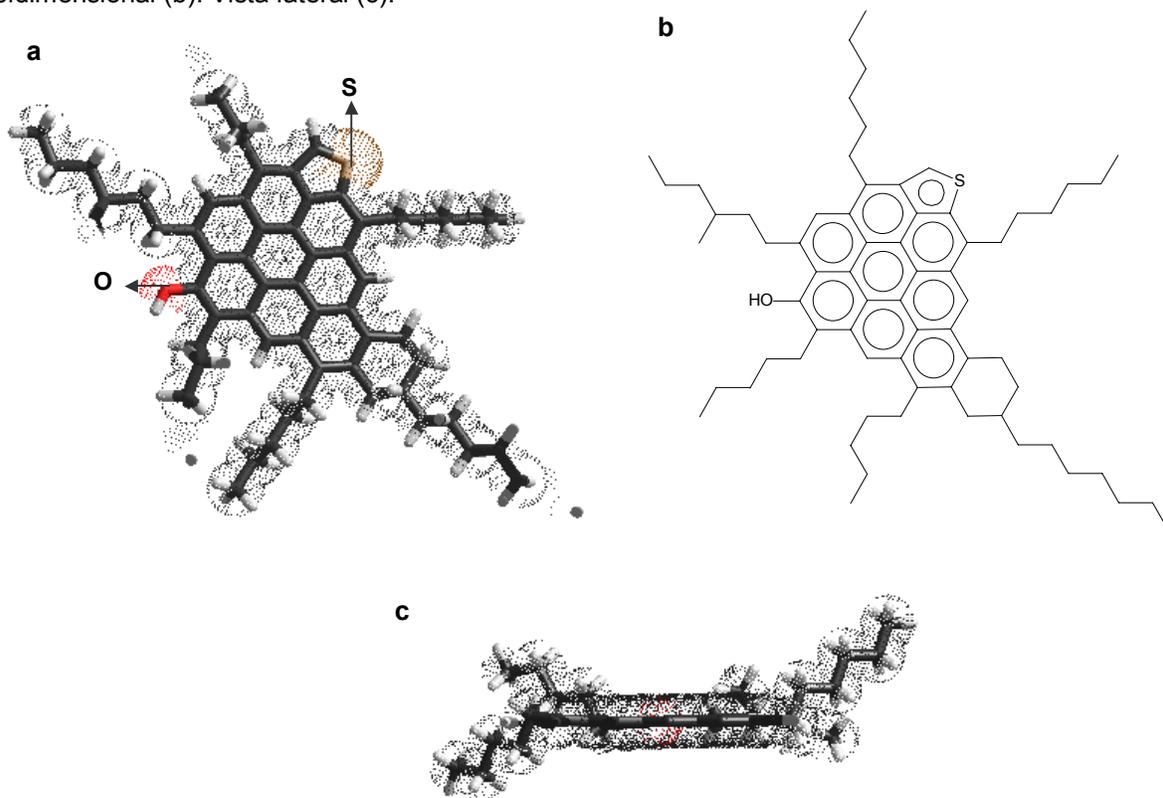
Parámetro estructural calculado	Nomenclatura	RESINAS I	RESINAS II
Número de hidrógenos por molécula promedio	H	92,548	123,651
Número de carbonos por molécula promedio	C	62,439	89,360
Hidrógenos en grupos saturados alfa a un anillo aromático	Haifa	14,891	24,322
Hidrógenos en grupos saturados beta a un anillo aromático	Hbeta	53,243	63,346
Hidrógenos en grupos saturados gamma a anillos aromaticos	Hgamma	19,463	23,531
Hidrógenos aromáticos	Har	4,933	12,427
Carbonos por cadena alquílica incluidos grupos nafténicos	n	5,883	4,572
Carbonos aromáticos por molécula	Car	25,987	35,583
Carbonos saturados por molécula	Cs	36,171	53,795
Carbonos en cadenas alquílicas lineales	Cal	13,580	18,971
Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados	Car-us	4,933	12,427
Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados	Car-s	6,149	11,766
Carbonos aromáticos catacondensados o C entre tres anillos	Car-pc	7,986	3,068
Carbonos aromáticos pericondensados o puente de dos an.ar.	Car-cc	6,920	8,322
Anillos aromáticos por molécula promedio	Ra	8,115	8,222
Anillos nafténicos por molécula promedio	Rn	2,148	2,532
Factor de aromaticidad	fa	0,317	0,410
Indice de condensación	f	0,574	0,320

Las resinas II, contienen un mayor número de átomos de carbono asociadas a las cadenas alquílicas, resultado que coincide con el encontrado por espectroscopia infrarroja.

De igual manera que en los asfaltenos, y empleando las mismas herramientas, se utilizaron los parámetros estructurales para proponer la posible estructura de las resinas I y II, las cuales se observan, desde diferentes vistas, en las figuras 59 y 60. La estructura propuesta para las resinas I presenta 8 anillos aromáticos y 1 anillo nafténico. El contenido de azufre y oxígeno se encuentran representados en 1 anillo tiofénico y 1 radical OH respectivamente. La estructura propuesta presenta 6 cadenas laterales con un promedio de 6 carbonos por cadena. Las resinas II presentan el mismo número de anillos aromáticos y nafténicos que las resinas I. El

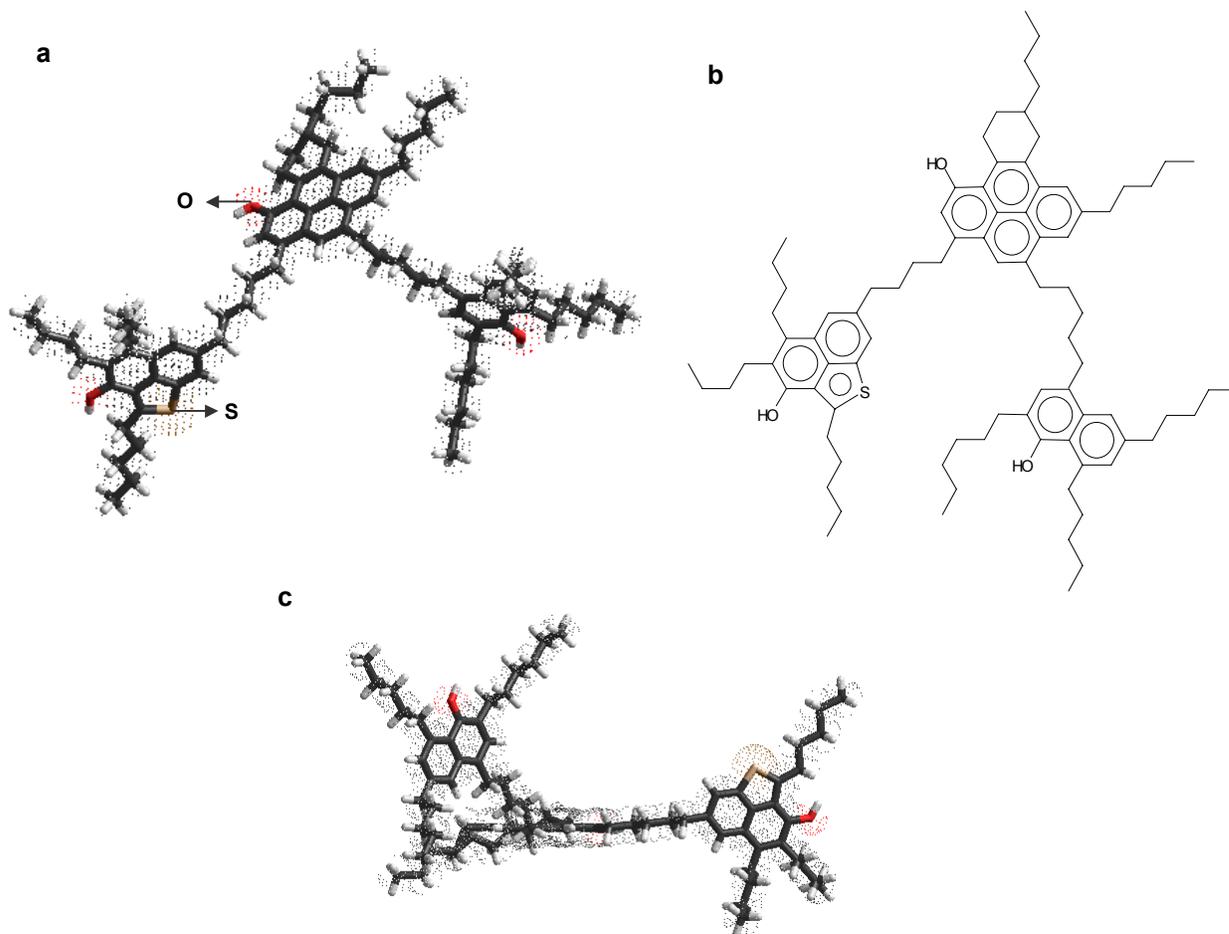
contenido de azufre y oxígeno se encuentran representados en 1 anillo tiofénico y 3 radicales OH respectivamente. La estructura propuesta presenta 8 cadenas laterales con un promedio de 4,75 carbonos por cadena.

Figura 59. Estructura propuesta para las Resinas I del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c).



Las estructuras propuestas difieren a las reportadas en la literatura, en cuanto al número de anillos aromáticos, pues algunos autores<sup>13,44,45</sup> reportan estructuras de resinas (sin especificar el tipo), con un número máximo de 4-6 anillos aromáticos, donde el peso molecular utilizado para el cálculo de las moléculas fue el obtenido por VPO, que puede ser más bajo que el utilizado en este trabajo por GPC. En este caso es igualmente válido lo expuesto para los asfaltenos, donde las variaciones en las estructuras se pueden ver afectadas por el valor del peso molecular y por el método utilizado para su medida.

Figura 60. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal tridimensional (a) y bidimensional (b). Vista lateral (c).



Para tener un mayor número de estructuras que representen cada una de las zonas de pesos moleculares definidas por las diferentes técnicas utilizadas es recomendable realizar una mayor separación de los dos tipos de resinas que permita ajustar mejor los pesos moleculares, de tal forma que las estructuras propuestas sean más representativas de cada fracción.

De todas maneras, los resultados de caracterización fisicoquímica y molecular de las dos fracciones de resinas obtenidas, permiten afirmar que existen claras diferencias entre las resinas I y II. El modelo de la resina I propuesta, por su estructura planar, se ajusta al tipo de molécula que estaría preferencialmente interactuando con las macromoléculas de los asfaltenos para constituir el agregado y precipitar con ellos en los procesos de desasfaltado. La interacción entre estas dos estructuras se ve favorecida por las cadenas alquílicas y los heteroátomos que

pueden generar los puntos de contactos precisos con los asfaltenos, a través de puentes de hidrógeno o fuerzas dipolo-dipolo.

Otro aspecto importante que se quiere mencionar, es que los dos tipos de resinas tendrían comportamientos diferentes en procesos como viscorreducción, la resina I por su alto grado de condensación sólo presentaría reactividad térmica en las cadenas alquílicas, mientras que la resina II, puede romperse por las cadenas alquílicas entre los grupos de anillos aromáticos, lo que favorecería la producción de moléculas de menor peso molecular. Estos conceptos reflejan la importancia de estudiar las fracciones pesadas desde el punto de vista químico y molecular para predecir sus comportamientos en los procesos del fondo del barril y consolidar modelos de refinación.

De igual forma, es importante resaltar que las estructuras presentadas son las primeras propuestas para Asfaltenos y Resinas I y II provenientes de un crudo colombiano, la cual sintetiza todos los resultados encontrados durante la realización de éste trabajo.

## 5 EVALUACION DEL EFECTO DE LAS RESINAS I EN LA ESTABILIDAD DE LOS ASFALTENOS

Para evaluar el efecto de la adición de resinas I en el punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla y verificar o rechazar la hipótesis planteada, se utilizó el método NIR. Teniendo en cuenta, que las resinas I constituyen el agregado R-A del crudo, se estudió su efecto en el crudo base, evaluando mezclas crudo-resina I, como cargas a los procesos de desasfaltado (DEMEX) y destilación, comparando rendimientos y calidad de productos. Se estudiaron concentraciones del 2.5 y 5% en resinas I, porcentaje expresado con base al crudo reducido del crudo Castilla (75%). Para evaluar adecuadamente las cargas en el proceso DEMEX, es necesario retirarle al crudo las fracciones livianas, que equivalen a un 10% del crudo.

### 5.1 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LAS CARGAS.

Para el proceso de destilación, se realizó la caracterización fisicoquímica del crudo base y las mezclas con resina y para el proceso Demex, las mezclas con crudo descabezado (tabla 40).

A excepción del leve aumento en la viscosidad dinámica (Fig. 61), la adición de la resina, en las concentraciones seleccionadas, no afecta el resto de las propiedades fisicoquímicas del crudo. Los valores teóricos coinciden con los experimentales y las diferencias están en los límites de repetibilidad. Las curvas de destilación simulada son similares (Fig. 62).

Figura 61: Curvas reológicas a. Cargas destilación. b. Cargas DEMEX

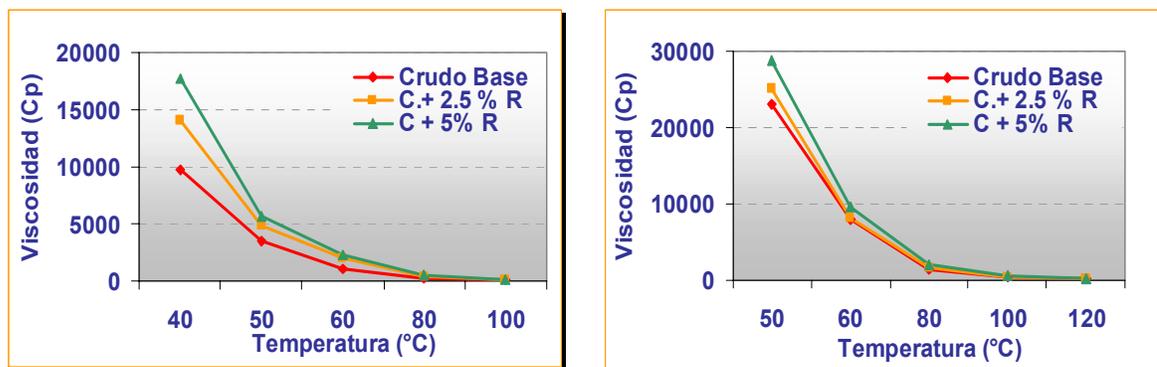


Figura 62. Destilación simulada. a. Cargas destilación. b. Cargas DEMEX.

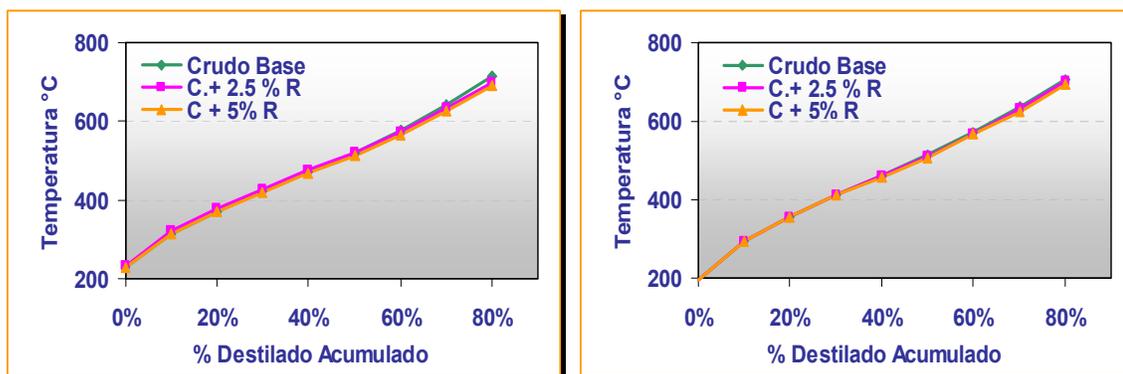
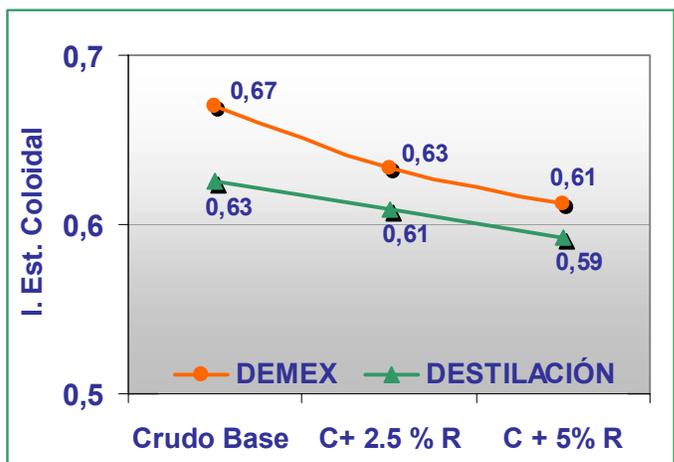


Tabla 40. Caracterización de cargas a evaluar en los procesos. Crudo base y mezclas

SARA (%p)	Evaluación DEMEX			Evaluación Destilación		
	Crudo Base	C.+ 2.5 %	C + 5%	Crudo Base	C+ 2.5 %	C + 5%
Saturados	22,9	21,5	21,2	20,9	20,6	19,5
Aromáticos	39,8	40,7	41,3	36,7	37	37,9
Resinas	18,1	18,5	19	18,1	18,2	17,8
Asfaltenos	15,9	16	15,7	13,4	13	13,5
°API	8,7	8,6	8,7	10,3	10,3	10,3
RCM, %p	16,54	17,77	16,10	16,17	16,14	16,14
Ins. n-C5, %p	20,55	20,62	20,42	18,28	18,04	18,75
Ins.n-C7, %p	16,91	17,77	16,70	14,67	14,9	14,71
S Horiba, %p	2,45	2,47	2,51	2,321	2,38	2,292
<b>Metales, ppm</b>						
Vanadio	312,87	313,49	310,73	320,56	322,36	347,41
Niquel	82,12	83,90	81,91	91,36	92,25	93,78
<b>Destilación Simulada ASTM D 5307 % Vol</b>						
IBP	230,2	230,6	227,4	197,6	197,4	197,5
10%	312,1	321,9	312,9	295,5	295,1	295,3
20%	370,4	378,3	369,7	354,1	354,3	354,5
30%	423	427,1	420,4	410,8	411,2	410,6
40%	472,6	474,4	467,3	461,9	461,3	458,7
50%	520,8	520,5	513,9	512,5	511,2	508,1
60%	577,9	573,4	565,3	569,7	568,5	568,4
70%	641,4	632,7	623,9	635,1	632,2	624,2
80%	713,4	700,6	691,6	706,2	703,8	694,1
%Recuperado	81%	83%	84%	82%	82,3%	83,6%
<b>Viscosidad (P)</b>						
T °C	-	-	-	97,56	140,46	177,52
40	-	-	-	35,78	49,28	56,49
50	231,04	251,24	287,99	11,36	19,75	22,4
60	78,6	81,12	96,68	3,13	4,67	5,09
80	14,12	16,81	20,92	1,1	1,55	1,65
100	3,95	4,18	5,76	-	-	-
120	1,41	1,65	1,74	-	-	-

Aunque el análisis de tipo de hidrocarburo SARA no presenta variaciones importantes (Tabla 40), la estabilidad coloidal, calculada para el agregado resina-asfalteno del crudo y las mezclas, presenta una tendencia clara (Fig. 63), indicando que las mezclas crudo-resina son más estables que el crudo base, lo que puede atribuirse al aumento en la interacción de la resina adicionada con los agregados existentes en el crudo.

Figura 63. Índice de Estabilidad Coloidal. Cargas a destilación y DEMEX



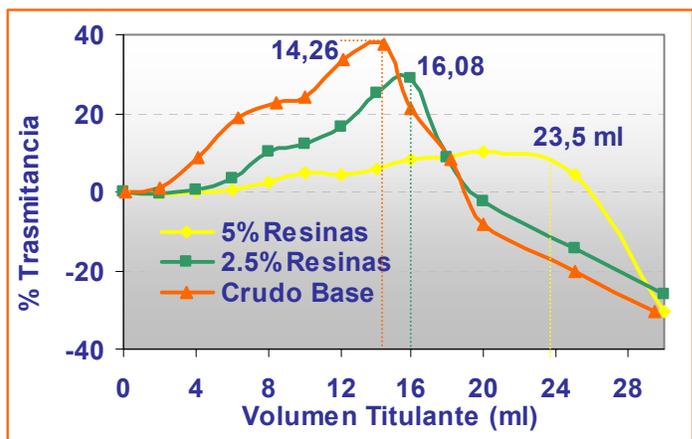
La caracterización fisicoquímica permite concluir, que la adición de resinas I al crudo Castilla no tiene un efecto marcado en las propiedades de las cargas al proceso DEMEX y a las unidades de destilación, de tal forma, que los cambios que se obtengan en los rendimientos y en la calidad de los productos durante su evaluación, se

podrán atribuir a las interacciones entre las resinas I adicionadas y los agregados resina-asfalteno del crudo original.

## 5.2 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLOCULACIÓN DE LOS ASFALTENOS.

El punto de floculación de asfaltenos, es una medida utilizada para evaluar la estabilidad y la compatibilidad de las fracciones pesadas del petróleo con diversos tipos de diluyentes. La figura 64, permite observar que la adición de la resina en las concentraciones utilizadas y en las condiciones de presión y temperatura seleccionadas para este ensayo, modifica considerablemente el punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla.

Figura 64. Efecto de la resina I en el punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla.



Estos resultados muestran que a medida que se aumenta la concentración de resina I en el crudo, se requiere adicionar un mayor volumen del solvente titulante para producir la floculación de los asfaltenos del crudo castilla, es así como la mezcla de crudo con 5% de resina I, con respecto al crudo base, requiere el 64.8% más de

solvente titulante (9.24 ml) para alcanzar el punto de floculación de los asfaltenos del crudo. En otras palabras, la adición de resina I estabiliza los asfaltenos del mismo crudo, dificultando su

precipitación. Este es un resultado muy importante que puede aplicarse en aquellos procesos y productos que requieran aumentar la estabilidad de los asfaltenos presentes en los diferentes tipos de cargas. En estos casos es importante definir el comportamiento a las condiciones de operación reales del proceso que se quiera evaluar.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo encontrado por otros autores <sup>12,19,23</sup> en cuanto al concepto del efecto favorable de la adición de resinas I o II al crudo. Es importante tener en cuenta que las resinas I utilizadas por algunos autores no son equivalentes a las resinas I de Carnahan <sup>12</sup>, ni a las de este estudio, las cuales provienen del proceso de lavado de los asfaltenos una vez precipitados. Hammami et al <sup>23</sup>, separaron por HPLC resinas 1 y 2 provenientes de los maltenos, mientras que, Goual y Firoozabadi <sup>19</sup>, no especifican cual resina fue adicionada.

De cualquier manera, el hecho de que sea necesario adicionar más solvente para alcanzar el punto de precipitación de los asfaltenos, significa que éstos han sido estabilizados por la resina I, es decir, la resina adicionada está interactuando con los asfaltenos del crudo y para que esto ocurra es preciso que los asfaltenos tengan puntos de contactos libres y disponibles para que se realice la interacción entre éstas moléculas.

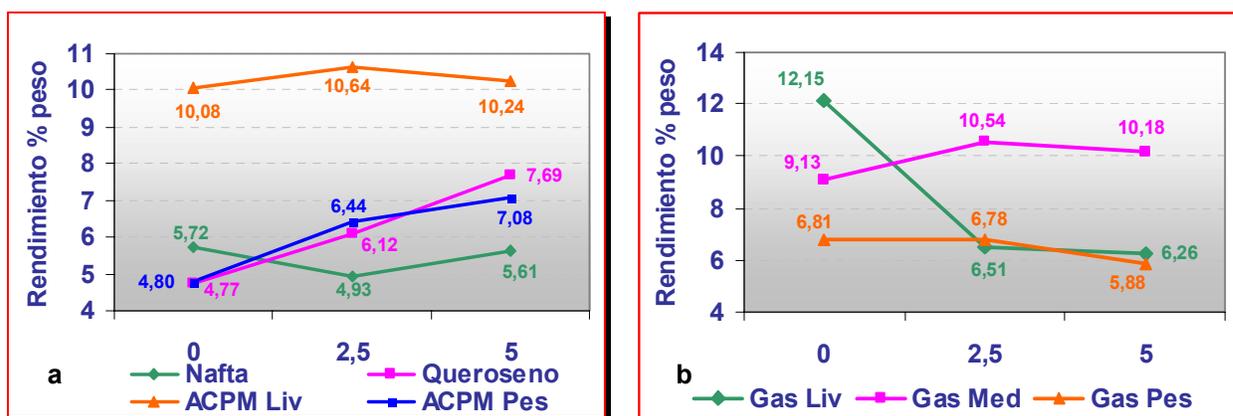
Cabe resaltar que existe una amplia diferencia en la cantidad del solvente requerido para lograr la precipitación de los asfaltenos en los crudos mezclados con resinas I, el cual se incrementa alrededor de un 50% entre las dos concentraciones de resinas I evaluadas. Es posible que haya un porcentaje óptimo de resinas I, para lograr un máximo en la inhibición de la precipitación de los asfaltenos, pero, debido a la poca cantidad de resinas disponibles para realizar las mezclas, no fue posible probar un rango más amplio de concentraciones de resinas I en el crudo.

### **5.3 EVALUACIÓN DE LAS RESINAS I AL PROCESO DE DESTILACIÓN**

Para Evaluar la estabilidad que proporciona la adición de las resinas I a los asfaltenos del crudo, se determinó su efecto en el proceso de destilación, comparando rendimientos y calidad de los productos obtenidos tanto en el crudo Castilla base, como en el crudo Castilla mezclado con las proporciones de resinas I seleccionadas.

**5.3.1 Rendimiento de la destilación.** La figura 65 muestra los rendimientos obtenidos en la destilación atmosférica (a) y al vacío (b) del crudo Castilla base y las mezclas con resina I a las concentraciones de 2.5 y 5.0% m, donde los rendimientos de los destilados atmosféricos, no tienen un comportamiento estable. La nafta y destilados livianos, no muestran una variación notable en su rendimiento.

Figura 65. Efecto de la adición de resinas I en los rendimientos de la destilación atmosférica (a) y de vacío (b).



Con respecto al crudo base, la adición de 2.5 y 5% de resina aumenta los rendimientos de queroseno en 28 y 61%, respectivamente, mientras que las de diesel pesado en 34 y 47%. El aumento en los rendimientos de diesel pesado es atribuido principalmente a que se logra una destilación más profunda, aumentando la temperatura de corte en la destilación atmosférica en 23 °C. Aunque es difícil explicar porque la resina permite cortar más profundo en la destilación atmosférica, es posible pensar que este comportamiento es debido a que la resina interactúa con los asfaltenos y los agregados, liberando al mismo tiempo moléculas livianas que se encuentran atrapadas dentro de los agregados.

Los rendimientos de los destilados de vacío (Fig. 65 b) no se afectan con la adición de resinas I y la disminución en el rendimiento del gasóleo liviano, se debe al corte más profundo logrado en la destilación atmosférica. Para descartar que el incremento de los rendimientos, es debido a que la resina I contiene livianos y pesados, con base en la destilación simulada y en los cortes de la destilación se realizaron los balances masa, para cuantificar los aportes de la resina I adicionada, lo que permite calcular la cantidad de resinas I que destila en cada uno de los

cortes. Los resultados teóricos y experimentales de los rendimientos se muestran en la tabla 41.

Tabla 41. Rendimientos teóricos y experimentales de la destilación atmosférica y al vacío

Corte	% Resina Destilada en cada corte	Rendimiento Teórico+2,5% Resinas	Rendimiento Obtenido+2,5% Resinas	Rendimiento Teórico+5% Resinas	Rendimiento Obtenido+5% Resinas
Nafta	0,00	5,61	4,93	5,52	5,61
Queroseno	5,30	4,78	6,12	4,79	7,69
ACPM Liv	8,20	10,04	10,64	10,02	10,24
ACPM Pes	5,80	4,82	6,44	4,84	7,08
Gas Liv	12,80	12,16	6,51	12,18	6,26
Gas Med	10,50	9,15	10,54	9,19	10,18
Gas Pes	12,90	6,92	6,78	7,04	5,88
Fondo	44,50	46,31	47,83	46,33	46,96

Se observa en general que los rendimientos teóricos obtenidos por la adición de resinas I, en los cortes de queroseno y diesel pesado, (cortes en los que se presentan aumentos en los rendimientos experimentales), no se debe únicamente a las fracciones livianas presentes en la resina, sino a su interacción con las fracciones pesadas del crudo durante la destilación, evitando la formación temprana de agregados que podrían atrapar fracciones livianas del crudo, que en ausencia de las resinas, pueden ser arrastradas por el fondo. Este comportamiento podría explicar el corte mas profundo obtenido en la destilación atmosférica del crudo en presencia de resinas I.

**5.3.2 Efecto en la calidad de productos de destilación.** Al comparar las características fisicoquímicas y reológicas del los productos obtenidos en las destilaciones del crudo base y las mezclas, se pueden destacar los siguientes cambios:

- **Destilados atmosféricos.** Las tablas 42 y 43 muestran las propiedades fisicoquímicas de la nafta, el queroseno, el ACPM liviano y el ACPM pesado. La resina adicionada al crudo produce una leve disminución en la °API, mientras que el índice de refracción presenta una tendencia a incrementar en todas las fracciones, lo que indica que la fracción se hace ligeramente más pesada con una mayor concentración de aromáticos. El contenido de azufre del ACPM liviano y pesado aumenta, lo que puede atribuirse al corte más profundo alcanzado. Por otro lado, el color de la nafta y el queroseno mejora sustancialmente en la escala Saybolt con la adición de la resina, (tabla 42). En las otras dos fracciones, cuyo color se mide en la escala ASTM, no se observa ningún cambio.

No hay una explicación clara para que la resina cambie el color de estas fracciones. Es posible que algunos compuestos coloreados polares y posiblemente con algunos heteroátomos, sean arrastradas por las resinas adicionadas hacia las fracciones más pesadas. Para entender mejor este efecto se recomienda hacer una caracterización más profunda adsorbiendo los compuestos coloreados sobre arcilla y utilizando la espectrometría de masas para su identificación.

Tabla 42. Caracterización fisicoquímica de la nafta y el queroseno. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.

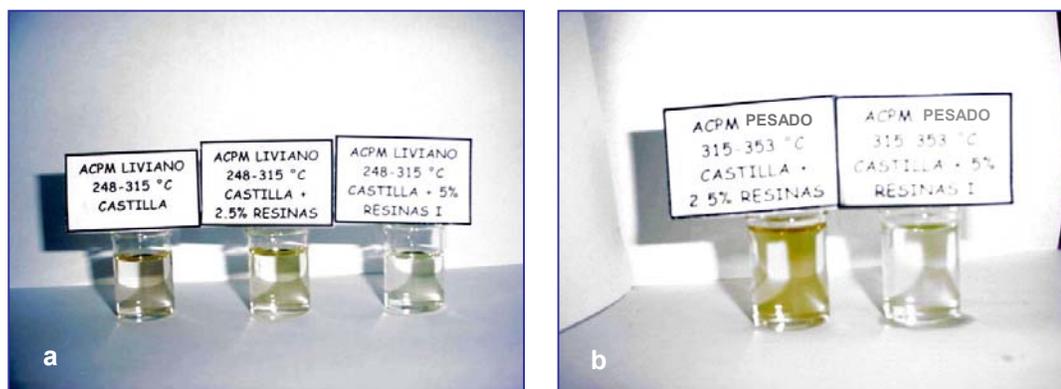
Carga	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%
<b>NAFTA</b>			<b>QUEROSENO</b>			
Densidad a 15 °C	0,7440	0,7470	0,7474	0,8341	0,8467	0,8512
°API	58,6	57,9	57,8	38,1	35,5	34,6
Azufre	< 0.015	< 0.015	< 0.015	0,276	0,267	0,258
Color Sybolt	13	12	21	7	15	18
Indice de Refracción	1,4025	1,4072	1,4106	1,4607	1,4678	1,4696

Tabla 43. Caracterización fisicoquímica del ACPM liviano y pesado. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.

Carga	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%
<b>ACPM liviano</b>			<b>ACPM pesado</b>			
Densidad a 15 °C	0,8967	0,9021	0,9037	0,9193	0,9292	0,9308
°API	26,2	25,3	25	22,3	20,7	20,4
Azufre	0,793	0,896	0,937	1,208	1,438	1,496
Color ASTM	0,6	0,5	0,4	1,1	1	0,9
Indice de Refracción	1,4944	1,4974	1,4982	1,5069	1,5126	1,5159

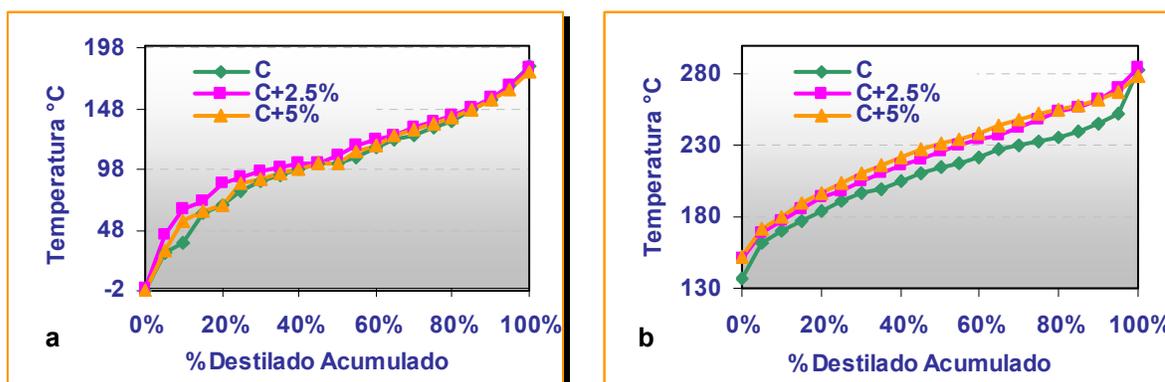
La figura 66 muestra las diferencias del color del ACPM. El corte mas profundo de la destilación atmosférica alcanzado con la adición de resina I, solo permite comparar el ACPM pesado obtenido en presencia de las mismas, cuyo corte llega a una temperatura de 353 °C.

Figura 66. Diferencia obtenida en el color observado en la fracción de a. ACPM liviano. b. ACPM pesado.



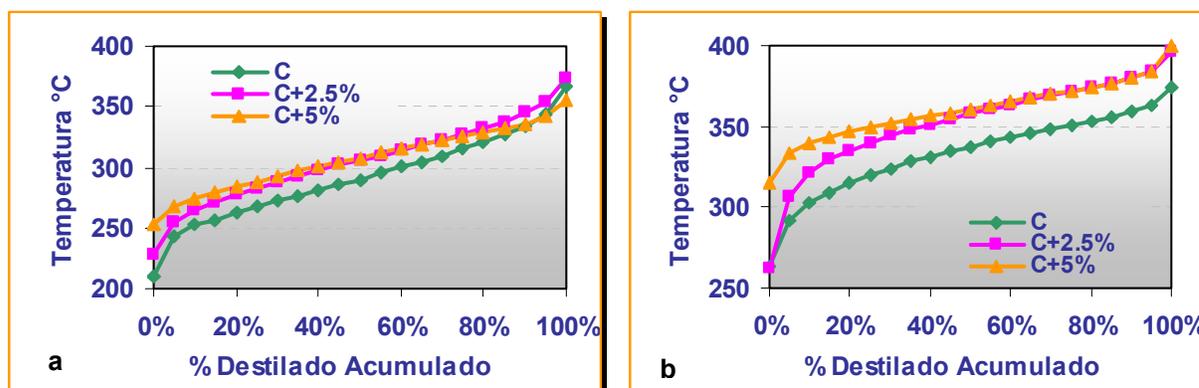
La destilación simulada de la nafta (Fig. 67a), no muestra diferencia por efecto de las resinas I, sin embargo el queroseno (Fig. 67b), si presenta una clara tendencia por efecto de la resina. En cualquier punto del destilado recuperado el queroseno obtenido en presencia de la resina presenta un mayor punto de ebullición, este resultado es interesante pues a pesar de éste comportamiento se obtuvo un queroseno con mejor color, aspecto que estaría en la dirección opuesta, pues es de esperar que a mayor punto de ebullición, el color deba desmejorarse.

Figura 67. Destilación simulada de los productos de destilación del crudo Castilla y las mezclas con Resina I. a. Nafta. b. Queroseno.



La misma tendencia se observa en la destilación simulada del ACPM liviano (Fig. 68a). La diferencia encontrada en el ACPM pesado (Fig. 68b), además del efecto de la resina I, se debe al corte mas profundo logrado en la destilación atmosférica, que permite obtener una fracción más pesada.

Figura 68. Destilación simulada de los productos de destilación del crudo Castilla y las mezclas con Resina I. a. ACPM liviano. b. ACPM pesado.



■ **Gasóleos de vacío.** La tabla 44 muestra la caracterización fisicoquímica de los gasóleos obtenidos en la destilación del crudo y sus mezclas con resinas I, donde no se observan diferencias apreciables en ninguna de las propiedades medidas, las cuales, caen dentro de la repetibilidad de los métodos, ni tampoco una tendencia del comportamiento en la destilación al vacío en presencia de las resinas I.

Tabla 44. Caracterización fisicoquímica de los gasóleos de vacío. Destilación del crudo Castilla y el mezclado con resina I.

<b>Gasoleo Liviano</b>							
<b>Carga</b>	<b>Crudo Base</b>	<b>C+ 2,5%</b>	<b>C+ 5%</b>		<b>Crudo Base</b>	<b>C+ 2,5%</b>	<b>C+ 5%</b>
Densidad a 15 °C	0,9451	0,9457	0,9476		<b>Análisis SAR, %p</b>		
°API	18,1	18	17,7	<b>S</b>	50,0	53,8	52,0
Azufre, %p	1,694	1,651	1,661	<b>A</b>	47,2	42,5	44,8
Indice de refracción, 20°C	1,5225	1,5268	1,5287	<b>R</b>	2,5	3,7	3,1
Visc. a 40°C, mm2/s	89,70	68,46	78,37		<b>Metales, ppm (Ni y V)</b>		
Visc. a 50°C, mm2/s	49,13	40,34	43,68	<b>V</b>	0,080	0,072	0,095
Visc. a 100°C, mm2/s	7,43	6,30	6,91	<b>Ni</b>	0,031	0,019	0,054
<b>Gasoleo Medio</b>							
Densidad a 15 °C	0,9655	0,9635	0,966		<b>Análisis SAR, %p</b>		
°API	15	15,3	14,9	<b>S</b>	41,6	44,5	43,0
Azufre, %p	1,980	1,854	1,932	<b>A</b>	54,4	50,7	52,4
Indice de refracción, 20°C	1,5356	1,5393	1,5405	<b>R</b>	3,7	4,7	4,3
Visc. a 40°C, mm2/s	575,43	381,37	460,73		<b>Metales, ppm (Ni y V)</b>		
Visc. a 50°C, mm2/s	254,06	173,29	201,45	<b>V</b>	0,173	0,120	0,184
Visc. a 100°C, mm2/s	17,72	14,85	16,24	<b>Ni</b>	0,056	0,093	0,038
<b>Gasoleo Pesado</b>							
Densidad a 15 °C	0,984	0,984	0,985		<b>Análisis SAR, %p</b>		
°API	12,2	12,2	12,1	<b>S</b>	30,4	31,9	31,5
Azufre, %p	2,289	2,219	2,215	<b>A</b>	62,1	59,9	60,9
Indice de refracción, 20°C	1,5496	1,5506	1,5513	<b>R</b>	6,7	7,5	6,9
Visc. a 40°C, mm2/s	5786,68	4416,62	4869,09		<b>Metales, ppm (Ni y V)</b>		
Visc. a 50°C, mm2/s	1887,36	1442,74	1454,81	<b>V</b>	0,936	0,619	0,762
Visc. a 100°C, mm2/s	56,73	47,66	48,27	<b>Ni</b>	0,244	0,122	0,200

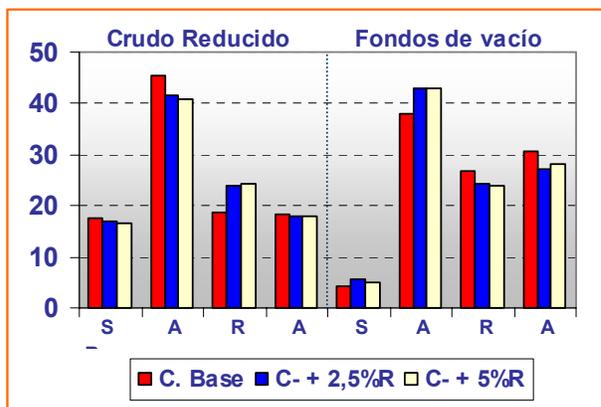
■ **Fondos atmosféricos y de vacío.** Los cambios obtenidos en la fracción de fondos atmosféricos o crudo reducido (CR) (Tabla 45), se deben principalmente al corte más profundo logrado con la adición de resina I al crudo. El CR del Castilla base corresponde a la fracción 330°C<sup>+</sup> mientras que en el crudo Castilla mezclado con 2.5 y 5% de resina corresponde a la fracción 353°C<sup>+</sup>. Debido a esto, el crudo Castilla base, produce un CR menos pesado, con una mayor gravedad API, menor viscosidad, menor contenido de metales (Ni y V) y menor contenido de azufre.

Tabla 45. Caracterización fisicoquímica del crudo reducido y fondo de vacío, en la destilación del crudo Castilla y mezclas con resinas I.

Crudo Reducido							
Carga	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%		Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%
°API	5,7	4,9	4,7		Análisis SAR, %p		
Azufre, %p	2,825	2,884	2,902	<b>S</b>	17,7	16,8	16,5
RCM, %m	21,66	21,24	22,39	<b>A</b>	45,3	41,4	41
Insolubles n-C7, %m	19,16	19,6	19,43	<b>R</b>	18,8	24	24,4
Insolubles n-C5, %m	24,87	26,01	25,24	<b>A</b>	18,2	17,8	18,1
Visc. a 60°C, poises	2582,98	12405,51	19662,6		Metales, ppm (Ni y V)		
Visc. a 80°C, poises	243,99	780,64	1166,65	<b>V</b>	431,7	451,8	470,4
Visc. a 100°C, poises	40,88	100,69	138,13	<b>Ni</b>	122,0	130,0	130,0
Fondo de Vacío							
°API	2,4	0,8	1,2		Análisis SAR, %p		
Azufre, %p	3,641	3,489	3,491	<b>S</b>	4,3	5,0	5,5
RCM, %m	34,85	33,28	33,94	<b>A</b>	38,2	43,1	43,0
Insolubles n-C7, %m	31,78	29,84	29,97	<b>R</b>	26,9	24,4	23,9
Insolubles n-C5, %m	37,64	37,33	37,76	<b>A</b>	30,6	27,5	27,6
Visc. a 120°C, poises	58446,65	16068,9	8978,76		Metales, ppm (Ni y V)		
Visc. a 140°C, poises	3878,4	1451,46	949,2	<b>V</b>	735,0	691,5	699,0
Visc. a 160°C, poises	449,72	215,99	148,03	<b>Ni</b>	198,2	191,5	197,4

Estos resultados y los obtenidos en los productos de la destilación atmosférica, permiten decir que la adición de resinas I al crudo favorece la permanencia en el fondo de productos pesados. Esta hipótesis se refuerza con el resultado obtenido en el punto de floculación de los asfaltenos, pues el hecho de que sean más estables al aumentar la concentración de resinas I en el crudo, hace que tiendan a permanecer en el fondo, logrando que los productos destilados tengan una menor cantidad de contaminantes como lo son los metales (Ni y V) y heteroátomos como el azufre, que en su gran mayoría se encuentran concentrados en los asfaltenos.

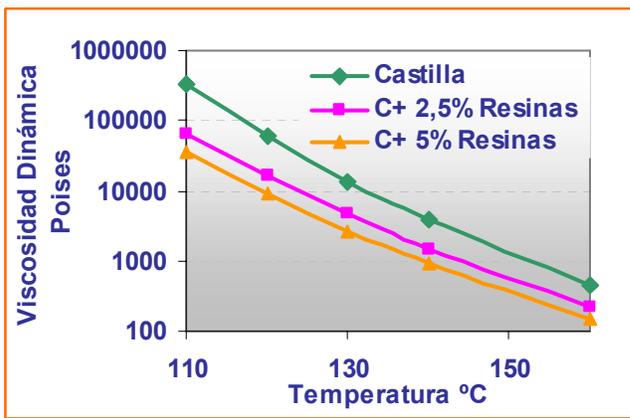
Figura 69. Análisis por tipo de H/C del crudo reducido y fondos de vacío.



El análisis por tipo de H/C (Fig. 69), muestra pequeñas variaciones, que para el crudo reducido se atribuyen a la destilación más profunda lograda en las mezclas con resinas I. Para los fondos de vacío se observa incremento en la fracción de aromáticos y una pequeña disminución en asfaltenos y resinas.

En los fondos de vacío (Tabla 45), se observa una ligera disminución en la °API por la adición de la resina I, la misma tendencia se encuentra en los insolubles en nC<sub>7</sub> y en el contenido de asfaltenos del análisis SARA, resultados que concuerdan bastante bien.

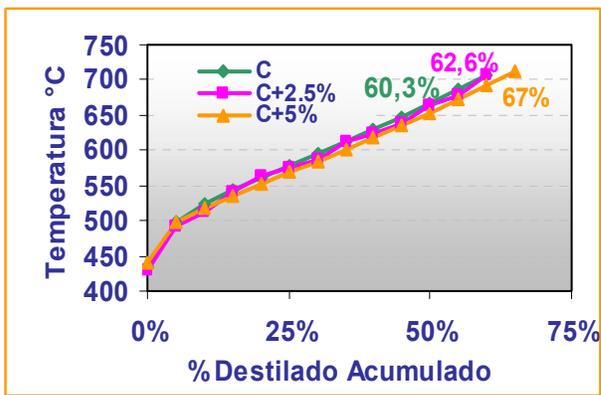
Figura 70. Comportamiento reológico de los fondos de vacío.



Es notable la disminución en la viscosidad del fondo de vacío con la adición de resinas I al crudo (Fig. 70). Este resultado es inesperado, si se tiene en cuenta que se está adicionando un producto de carácter pesado y viscoso, que según las reglas de mezcla debería incrementar o al menos mantener la misma viscosidad.

El mejor comportamiento reológico del fondo de vacío obtenido en presencia de resinas I, puede interpretarse atribuyéndole a la resina una acción dispersante sobre los asfaltenos del fondo de vacío durante la destilación, lo que evitaría su aglomeración y formación de estructuras de mayor peso molecular, en otras palabras, durante la destilación la resina inhibiría el crecimiento del tamaño de los aglomerados, factor que afectaría directa y proporcionalmente la viscosidad. Este fenómeno explicaría también el resultado del análisis de destilación simulada, donde los fondos en presencia de resina presentan un mayor porcentaje recuperado (Fig. 71), lo que sólo es posible si quedan libres fracciones más livianas que en otras condiciones hacen parte del agregado.

Figura 71. Destilación simulada de los fondos de vacío.



Es posible también, que las resinas I durante la destilación al vacío favorezcan el craqueo térmico, de algunas fracciones que antes hacían parte del agregado, disminuyendo de esta manera el tamaño de los aglomerados y por tanto, la viscosidad y aumentando el porcentaje de recuperación de los fondos.

En la figura 71, se observa que las curvas de destilación simulada de los fondos de vacío son similares, donde la única diferencia es que la adición de 2.5 y 5% de resina, incrementan en 2.3 y 6.7% el porcentaje de recuperado.

En conclusión, la destilación del crudo Castilla con 2.5 y 5% de resinas I se observan dos comportamientos: durante la destilación atmosférica las mezclas con resinas permiten un corte más profundo aumentándose el rendimiento de destilados medios y mejorándose significativamente el color de las fracciones de diesel. Durante la destilación al vacío, la resina adicionada mejora las propiedades reológicas del fondo de vacío.

### 5.3.2 EVALUACION DE LAS RESINAS I EN EL PROCESO DE DESASFALTADO (DEMEX)

La adición de resinas I a la carga DEMEX, además de tener efectos sobre los rendimientos, tiene efecto sobre la calidad de los productos del proceso. En la tabla 46 se reportan los resultados de las corridas y la caracterización de los mismos.

Tabla 46. Calidad y rendimiento del desasfaltado del crudo base y las mezclas con 2.5 y 5% de resinas I

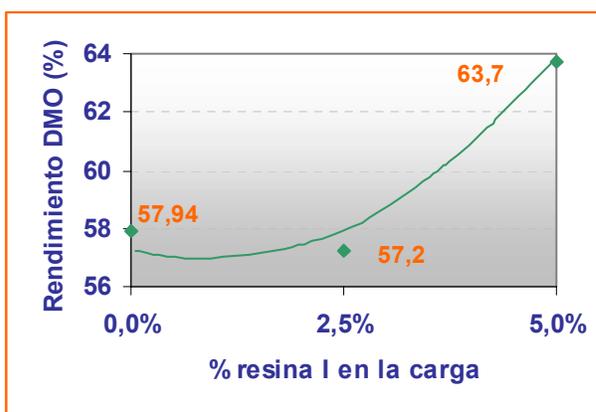
Fondo Demex											
Carga	Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%		Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%		Crudo Base	C+ 2,5%	C+ 5%
<b>Rendimientos</b>	<b>42,06</b>	<b>42,73</b>	<b>36,27</b>		<b>Análisis SARA, %p</b>			<b>% Dest.</b>	<b>Destilación simulada °C</b>		
°API	2	1,8	-1,2					PIE	237,9	243,58	253,1
Azufre, %p	3,046	3,127	3,486	<b>S</b>	15	12,3	8	10	506	512	520
RCM, %m	28,99	31,81	38,39	<b>A</b>	32,4	35,9	29,7	15	506	512	520
Insolubles n-C7, %m	35,61	39,13	43,2	<b>R</b>	20,4	19,8	21,9	20	634	640	649
Insolubles n-C5, %m	40,86	43	52,67	<b>A</b>	34,6	37	41,4	25	634	640	649
Visc. a 110°C, poises	389,33	5675,69	--		<b>Metales, ppm (Ni y V)</b>			30	695	701	709
Visc. a 120°C, poises	163,2	1863,5	23129,3	<b>V</b>	597,6	676,8	777,0	35	710	--	--
Visc. a 130°C, poises	--	598,7	7165,0	<b>Ni</b>	168,4	182,8	217,1	<b>% Rec</b>	40,3	39,8	38,1
DMO											
<b>Rendimientos</b>	<b>57,94</b>	<b>57,27</b>	<b>63,73</b>		<b>Análisis SARA, %p</b>			<b>% Dest.</b>	<b>Destilación simulada °C</b>		
°API	14,9	15,1	16					PIE	247,4	277,8	250,3
Azufre, %p	1,956	1,926	1,919	<b>S</b>	32,0	37,8	33,2	10	316,2	331,7	312,8
RCM, %m	6,72	5,1	3,5	<b>A</b>	45,6	49,7	48,7	30	423	413,1	405,3
Insolubles n-C7, %m	3,18	1,51	1,04	<b>R</b>	12,8	7,6	10,7	40	476,4	451,7	449,1
Insolubles n-C5, %m	4,24	2,46	1,2	<b>A</b>	2,68	1,3	0,84	50	542,6	495,7	499,5
Visc. a 50°C, mm2/s	256,9	227,4	164,9		<b>Metales, ppm (Ni y V)</b>			70	712,3	675,14	680,1
Visc. a 140°C, mm2/s	49,4	44,9	36,1	<b>V</b>	88,4	67,4	37,1	75		717,69	725,6
Visc. a 160°C, mm2/s	24,5	21,9	17,9	<b>Ni</b>	25,4	17,9	12,0	<b>% Rec</b>	70,8	75,2	78,3

Para hacer el análisis de estos resultados, es importante tener en cuenta varias consideraciones: 1. Que la resina adicionada es soluble en el solvente DEMEX, por lo tanto, debiera concentrarse en el producto más liviano y soluble, es decir en el DMO, lo que afectaría

sus propiedades fisicoquímicas, por las características más pesadas de la resina. El análisis de las propiedades aditivas como el contenido Ni + V, permite concluir que la resina adicionada no se concentra en el DMO, pues las mezclas de 2.5 y 5.0% de resinas I en el crudo, estos contaminantes disminuyen en 25 y 43 % respectivamente. 2. Los cambios observados en las propiedades y rendimientos no pueden atribuirse a un efecto de dilución, ni tampoco a la repetibilidad de los métodos analíticos, pues las magnitudes encontradas son muy superiores a las definidas en los métodos. Por este motivo, se considera que las diferencias observadas son producto de la interacción que se genera entre las resinas I y los hidrocarburos con mayor número de centros polares, tales como resinas y asfaltenos.

**5.4.1 Rendimiento del desasfaltado.** Los rendimientos del DMO en las corridas de desasfaltado del crudo y las mezclas con resinas se observan en la figura 72. En primera instancia es importante recordar que la repetibilidad entre dos corridas en la planta piloto de desasfaltado es de +/-1.0% en rendimiento, por tal motivo, entre el crudo base y la mezcla con 2.5% de resinas, no se observa un cambio significativo, mientras que con 5% de resinas se incrementa el rendimiento del DMO en 5.8%, resultado muy interesante, pues como ya se concluyó, la resina a pesar de ser soluble en el solvente no se encuentra en el DMO.

Figura 72. Comparación de rendimientos del DMO en el caso base y las mezclas.

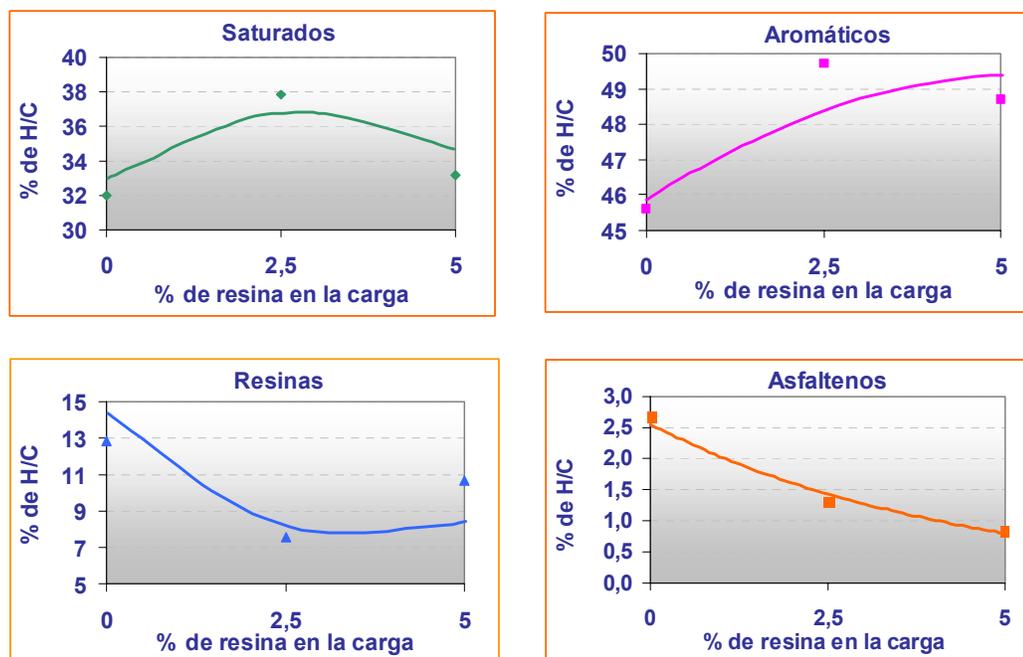


Al parecer, la adición de 5% de resina al crudo, favorece el proceso de separación, evitando la formación temprana de agregados y por tanto que material de bajo peso molecular quede atrapado en ellos. Esta hipótesis se establece, con base en el incremento de la estabilidad encontrada durante el ensayo del punto de floculación de los asfaltenos con la adición de resinas I.

**5.4.2 Efecto en la calidad de los productos DEMEX.** Para este análisis es necesario recordar que los productos de este proceso, no corresponden a las mismas fracciones (DMO y fondo DEMEX) del proceso comercial, debido a que provienen del crudo Castilla “descabezado” y no a un fondo de vacío; pero, para facilitar la interpretación de los resultados seguirán llamándose de la misma manera.

■ **Efecto en la calidad del DMO.** En la distribución del tipo de hidrocarburo SARA (Fig. 73), se observan las siguientes tendencias: incremento en el porcentaje de saturados y aromáticos, con una clara disminución en el contenido de resinas y asfaltenos. La disminución de los asfaltenos es del 51% y 69%, para las mezclas con 2.5 y 5.0% de resina, respectivamente. Esta disminución en los asfaltenos, produce un DMO de mejor calidad, pues repercute en sus principales propiedades fisicoquímicas. El comportamiento observado la distribución del SARA, se atribuye a la estabilidad que generan las resinas I al ser adicionadas al crudo (Fig. 64), evitando la formación temprana de agregados, permitiendo la mayor extracción de material liviano y arrastrando los asfaltenos hacia la fracción más pesada, es decir el fondo DEMEX.

Figura 73. Análisis SARA del DMO en el caso base y las mezclas.

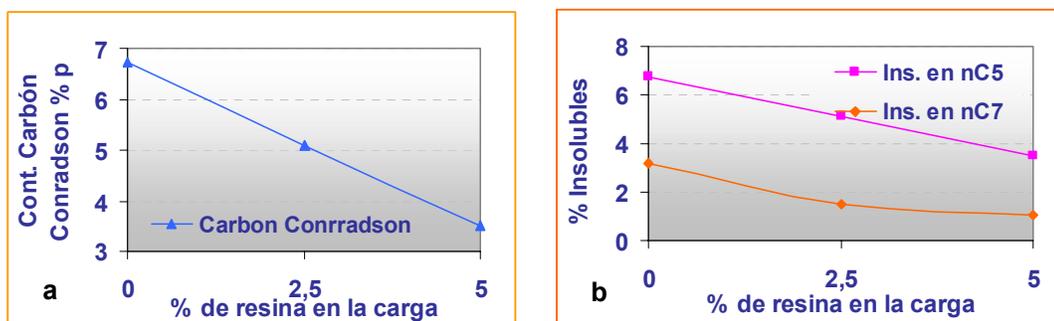


Se observa muy buenas correlaciones entre todas las propiedades fisicoquímicas del DMO: La disminución de los asfaltenos, concuerda con la reducción del 50 y 70% en los insolubles en

nC<sub>7</sub> (fig. 74b), resultado que da confiabilidad en los datos. Adicionalmente, concuerda con la disminución del 24 y 48% en el Carbón Conradson (CCR) (fig. 74a), con el aumento en la °API y con la reducción de la viscosidad.

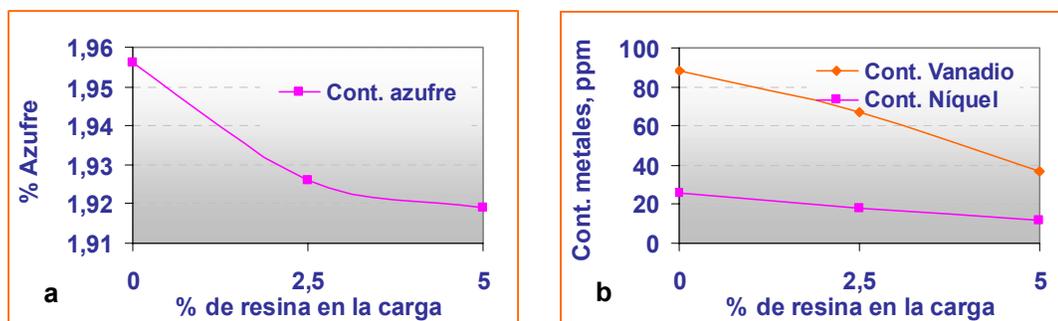
La disminución del 42 y 72% en los insolubles en nC<sub>5</sub> (Fig. 74b) corrobora la conclusión de que la resina adicionada no está presente en el DMO, pues la diferencia entre los insolubles en nC<sub>7</sub> y nC<sub>5</sub> esta relacionada con cierto tipo de resinas que por sus características, tamaño y polaridad son insolubles, además descarta el efecto de dilución.

Figura 74. Contenido de carbón Conradson (a) y de insolubles en n C<sub>5</sub> y n C<sub>7</sub> (b) del DMO en el caso base y las mezclas.



La misma tendencia se encuentra en el contenido de metales (Fig. 75 b), con disminuciones del 30 y 53% en el contenido de níquel y 24 y 58% en el de vanadio. Las disminuciones en el contenido de azufre (1.5 y 1.9%) no son significativas, pues sus variaciones se encuentran muy cercanas al valor de repetibilidad, debido posiblemente a que no deben existir grandes diferencias en la distribución de azufre entre las las fracciones más pesadas.

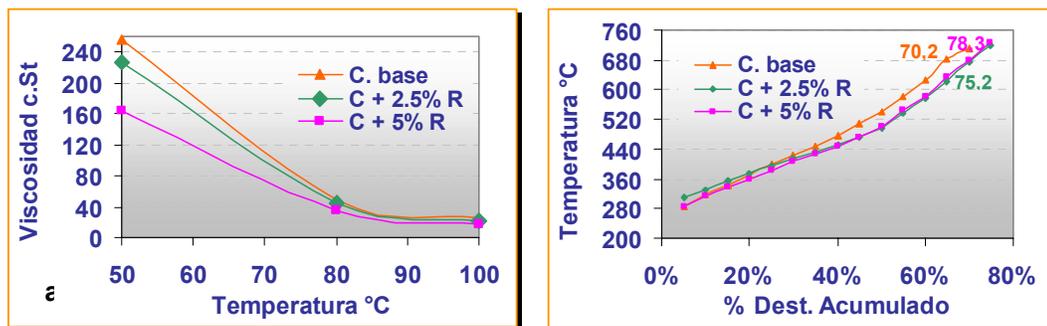
Figura 75. Contenido de azufre (a) y de metales (b) del DMO en el caso base y las mezclas.



Otra propiedad afectada directamente por el contenido de asfaltenos, es la °API, que aumenta con la adición de resinas I, tendencia que afecta directamente el comportamiento reológico,

disminuyendo en 11 y 35% la viscosidad a 50°C (Fig. 76 a) y el porcentaje de recuperado en la destilación simulada (Fig. 76 b) que aumenta en un 4.4 y 7.5%.

Figura 76. Comportamiento reológico (a) y destilación simulada (b) del DMO en el caso base y las mezclas.



En conclusión, la adición de bajos porcentajes de resina, mejora considerablemente la calidad del DMO, principal producto del proceso de extracción líquido-líquido DEMEX.

■ **Efecto en la calidad del fondo DEMEX.** Es lógico pensar que si la calidad del DMO se mejora, la del fondo Demex debe empeorarse, obteniéndose un fondo más pesado, con menor presencia de H/C de bajo peso molecular, y mayor cantidad de elementos contaminantes. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

La distribución por tipo de H/C (Fig. 77), muestra la tendencia a disminuir el contenido de fracciones livianas (saturados y aromáticos) y a incrementar las resinas y los asfaltenos, estos últimos con incrementos del 7 y 20%. Este resultado corrobora el efecto estabilizante de las resinas I sobre los asfaltenos durante el proceso de desasfaltado, donde se inhibe la formación temprana de agregados, liberando al mismo tiempo fracciones livianas de H/C que sin la adición de resinas seguirían siendo parte del fondo.

Como en el DMO, el incremento en los asfaltenos del fondo, afecta sus principales propiedades como CCR, contenido de metales y de azufre, insolubles en  $nC_7$  y  $nC_5$ , y su comportamiento reológico. El CCR, (Fig. 78 a) aumenta en 10 y 32%, los insolubles en  $nC_5$  en 5 y 29% y los insolubles en  $nC_7$  (Fig. 78 b), en 10 y 21% con la adición de 2.5 y 5% de resinas I en la carga. El azufre y los metales, al encontrarse en mayor proporción en los asfaltenos<sup>60</sup>, incrementan de igual manera su proporción; el azufre (Fig. 79 a) aumenta en 2.7 y 14%, el níquel (Fig. 79 b) en 9 y 29% y el vanadio 10 y 21%.

Figura 77. Análisis SARA del Fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.

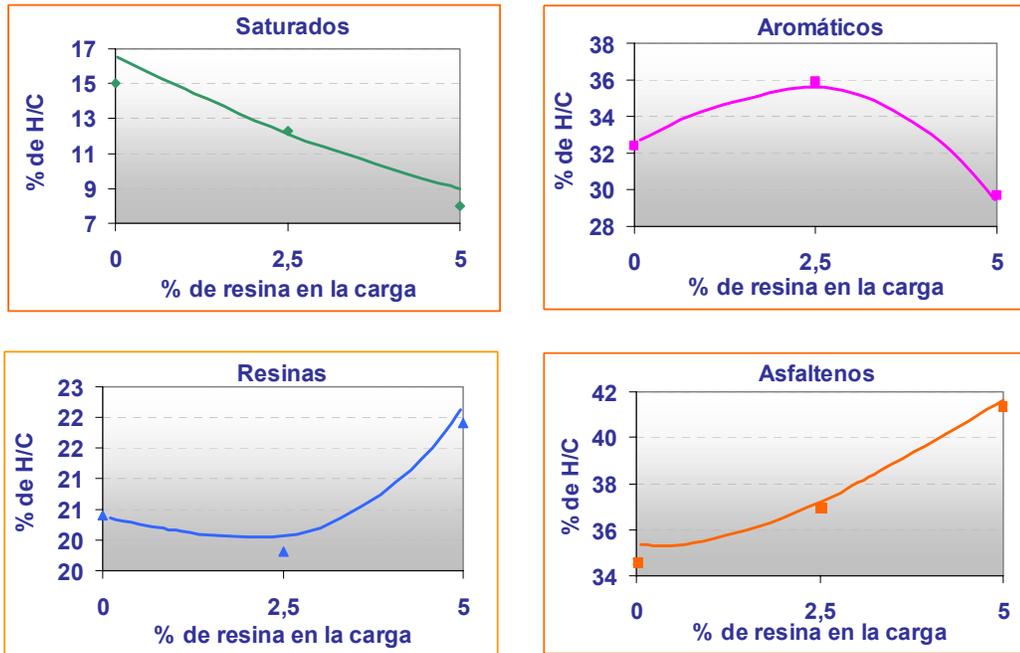


Figura 78. Contenido de carbón Conradson (a) y de insolubles en n C<sub>5</sub> y n C<sub>7</sub> (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas..

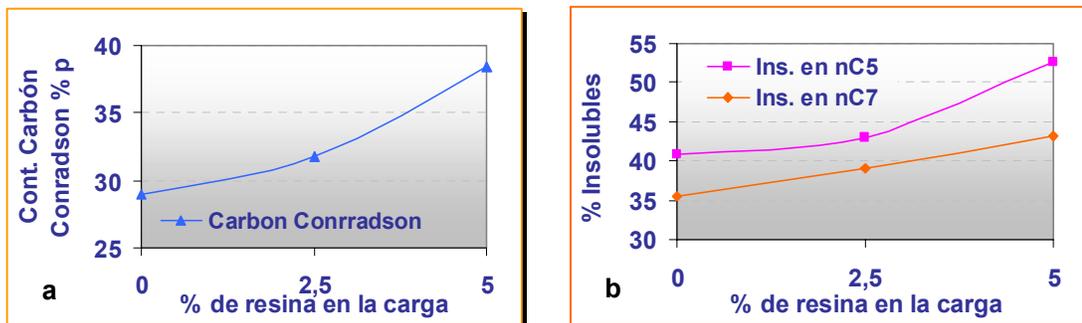
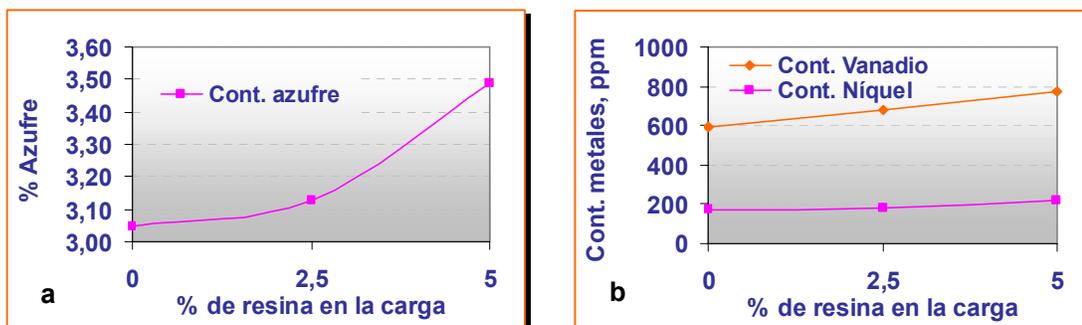
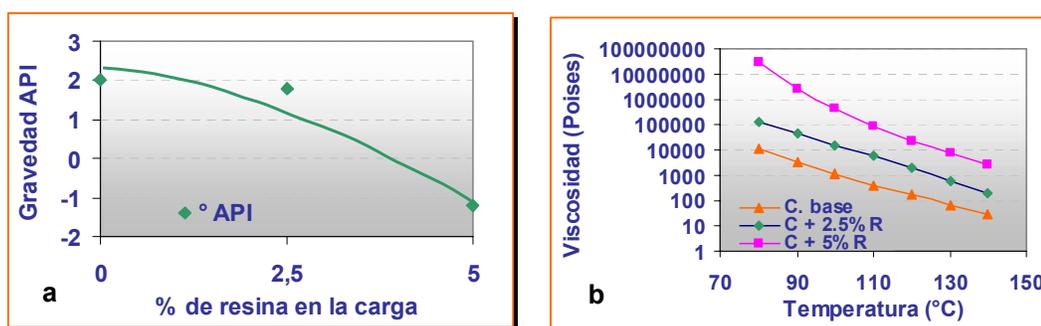


Figura 79. Contenido de azufre (a) y de metales (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.



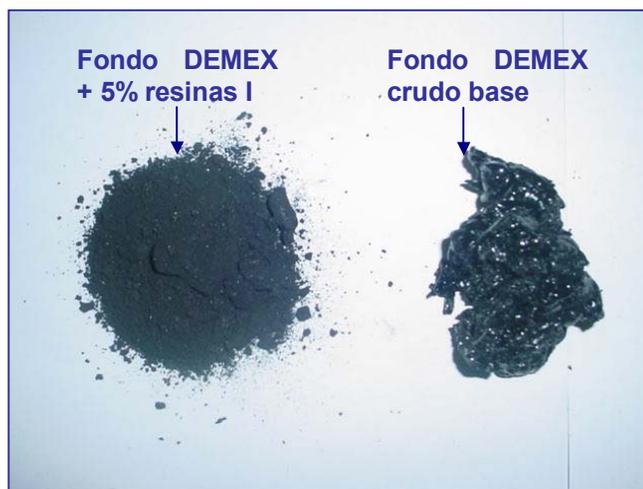
El incremento en el contenido de asfaltenos se refleja en la disminución de la °API de los fondos (Fig. 80 a). La naturaleza más pesada del fondo, se observa en las curvas reológicas (Fig. 80 b).

Figura 80. Gravedad API (a) y comportamiento reológico (b) del fondo DEMEX en el caso base y las mezclas.



Finalmente, la fotografía de la figura 81 muestra el aspecto físico de los fondos obtenidos con el crudo base y con la mezcla al 5 % de resinas I. Se observa la apariencia seca de los fondos de la mezcla y un poco más aceitosa del fondo obtenido con el crudo base. Esta apariencia física es un indicio de la calidad y del efecto de la adición de resinas I sobre la carga.

Figura 81. Fondos DEMEX obtenido del crudo base y la mezcla con 5% de resinas I.



Los resultados obtenidos durante el desasfaltado de las cargas mezcladas con resinas I, indican que; a pesar de que el producto adicionado es en promedio más liviano que los asfaltenos y es soluble en el solvente de extracción, interactúa directamente con ellos, mejorando la eficiencia de la extracción, lo que incrementa el rendimiento del DMO y mejora considerablemente su

calidad, reflejada en la mayoría de sus propiedades físicas y químicas; sin embargo y como consecuencia de obtener un DMO “mas limpio”, el fondo desmejora sus propiedades con la adición de resinas I. Este resultado es posible gracias a la interacción que se genera entre las resinas I adicionadas y los asfaltenos presentes, lo que contribuye a mejorar su estabilidad, impidiendo la formación temprana de agregados y evitando que las moléculas livianas, que aun se encuentran en el fondo en alguna etapa del desasfaltado, queden atrapadas durante su formación.

Para estudiar este efecto más a fondo y definir con exactitud la naturaleza del fenómeno que se presenta durante el proceso de desasfaltado por la acción de las resinas I, es necesario realizar una investigación más detallada realizando un fraccionamiento adicional de los productos y una caracterización profunda de cada fracción, por medio de técnicas analíticas avanzadas como NMR y VPO, entre otras, pero esta vez utilizando una carga real al proceso DEMEX (fondo de vacío), para de esta manera estudiar la posibilidad de utilizar las resinas I, como aditivos mejoradores de la calidad del DMO producido en la planta DEMEX – GCB.

## 6. CONCLUSIONES

- Durante la precipitación con Apiasol de los agregados resino-asfálticos (R-A) del crudo Castilla se encontró que, además de las resinas, precipitan atrapadas moléculas livianas con un número de carbonos comprendido entre 10 y 36, definidos en este trabajo como destilados y gasóleos pesados.
- Los métodos de GPC y VPO, para determinar pesos moleculares, permitió establecer los siguientes rangos para las fracciones pesadas del crudo Castilla: Los agregados R-A entre 1100-1500 daltons, los asfaltenos varían entre 2000-2200 daltons, las resinas I que precipitan con los asfaltenos entre 500-900 daltons y las resinas II entre 700-1300 daltons.
- Contrario a lo que se esperaba, la resina I que conforma el agregado R-A es de menor peso molecular que la resinas II de los maltenos, fracción soluble en el solvente de desasfaltado.
- El análisis químico, permite confirmar que el mayor peso molecular de las resinas II, está representado en una menor relación H/C, mayor cantidad de metales (Ni y V) y heteroátomos asociados a su estructura.
- La espectroscopía infrarroja (FT-IR), la resonancia magnética nuclear (RMN), el análisis elemental CHNSO y los pesos moleculares, establecen diferencias estructurales entre las resinas I y II, que se reflejan en las estructuras moleculares promedio propuestas, las primeras conocidas para un crudo colombiano.
- Se propone una estructura planar para la resina I, cuyo modelo explica su preferencia para precipitar con los asfaltenos formando agregados, donde las ramificaciones alquílicas y los heteroátomos generan los puntos de contactos preciso y las interacciones moleculares juegan un papel fundamental.
- Las resinas I estabilizan los asfaltenos del crudo Castilla, requiriéndose mayor cantidad de solvente para inducir su precipitación y retardar su floculación cuando se evalúan en el equipo "Near Infra Red (NIR)" a 165 psi y 50°C.

■ La adición de resina I al crudo Castilla, presenta los siguientes beneficios en la destilación: favorecer el corte más profundo del crudo reducido, obtener una mayor cantidad de destilados y mejorar su color, propiedad importante en la calidad de estos productos.

■ Se determinó a nivel de la planta piloto de desasfaltado que la adición de resinas I al crudo Castilla, favorece notablemente el rendimiento incrementándolo en un 10% y la calidad del aceite desmetalizado (DMO), disminuyendo su contenido de insolubles en nC<sub>5</sub>, nC<sub>7</sub>, elementos contaminantes y CCR.

## 7. RECOMENDACIONES

- Teniendo en cuenta la amplia distribución de pesos moleculares encontrada en las fracciones pesadas del crudo Castilla, se recomienda realizar un mayor fraccionamiento para separar las tres fracciones encontradas en la distribución de pesos por GPC.
- Analizando el efecto estabilizante de las resinas I sobre los asfaltenos del crudo Castilla, se recomienda estudiar su utilización como aditivos en los procesos de producción y transporte, en donde la precipitación de los asfaltenos genera problemas importantes.
- De acuerdo con los resultados obtenidos se recomienda realizar un estudio más profundo de las proporciones adecuadas de resinas I en las cargas a los procesos DEMEX y destilación.
- Se recomienda fundamentar el desarrollo de los modelos robustos de simulación de las unidades del fondo del barril en pseudo-componentes que involucren los parámetros moleculares promedio, lo que abre un amplio campo de investigación en el tema hidrocarburos pesados.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. AFANASIEVA, N. A Study of Asphaltenes from the Castilla Petroleum in the Scanning Electron Microscope. En: First International Symposium on Colloid Chemistry. Rio de Janeiro, Brasil, Noviembre, 1995, pp. 5-10.
2. ALLINSON, J. P., Criteria for Quality of Petroleum Products, applied Science Publishers Ltd, The Institute of Petroleum, Great Britain, London 1973, pp 10-17.
3. ALMANZA, L. Aprovechamiento de Corrientes Residuales de las Plantas Petroquímicas del CIB. Bucaramanga: Instituto Colombiano del Petróleo, Informe Final, Septiembre de 1996.
4. ALTGELT, K. y BODUSZYNSKI, M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York: Marcel Dekker Inc., 1994, pp 75-199, 203-248, 309-387.
5. \_\_\_\_\_. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. En: Energy & Fuels, Vol. 2, No. 5, 1988. pp 597-611.
6. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARS. Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels. Sección 5, 1999.
7. BARRIOS, C. y TORRES, A. Construcción, Montaje y Puesta en Marcha de una Planta Piloto de Desmetalizado de Fondos de Vacío. Bucaramanga: UIS, 1994.
8. BODUSZYNSKI, M. y ALTGELT, K. Composition of Heavy Petroleums. Significance of the Extended Atmospheric Equivalent Boiling Point (AEBP) Scale. En: Energy & Fuels, Vol. 6, No. 1, 1992, pp 72-76.
9. BOLDT, Kenneth; HALL B.R., Significance of Tests for Petroleum Products, ASTM Special Technical Publication, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1977; pp 3-9.

10. BORREGO, A; et al. H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales. En: Energy and Fuels. Vol 10, N° 1 de 1996, pp 77-84.
11. BUENROSTRO-GONZALES, E. ; Et al. Solubility/Molécular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. En: Energy and Fuels. Vol 16, N° 3 de 2002, pp. 732-741.
12. CARNAHAN N. F. Propieties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude oils. En: Energy & Fuels, Volúmen 13, Número 2 de 1999, pp: 309-314.
13. CARNAHAN, N.F; QUINTERO, A. Characterization of Asphaltenes and Resins. 6ta UNITAR. International Conference on Heavy Crude and Tar Sands. Houston Texas. Febrero 12-17 de 1995. Volúmen 1, pp 237-250.
14. CARRILLO, J.A; PANTOJA, E.A. Procesamiento del fondo del Barril. Ecopetrol-ICP. 1999, pp 11-15
15. CHIRSTY, B; DAHL, B; KVALHEIM, O. Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. En: Fuel, Vol 68, Abril de 1989, pp 430-435.
16. CLUTER, D. et al. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions. En: Analytical Chemistry. Vol 44 N° 8, Julio 1972. Pp 1394-1405.
17. CONLEY, R. Infrared Spectroscopy. Second Edition. Allyn and Bacon Editors, Boston, USA. 1972, pp. 4-6 y 92-210.
18. CUADRADO, C. Estudio del Sistema de Mezclado y Control de la Viscosidad para la Homogenización de Combustóleo en el Complejo Industrial de Barrancabermeja. Bucaramanga: UIS, 1996, pp: 6-29.

19. CYR, N. MCINTYRE, D. STRAUSS, O. Hydrocarbon Structural group analysis of Athabasca Asphaltene and its g.p.c Fractions by C N.M.R. En: Fuel, vol 66, nº 12 de 1987, pp. 1709 – 1714.
20. DYER, J. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice Hall S.A., USA. 1965, pp. 23-52.
21. FARFAN, S. ORTIZ, M. Estudio de la Influencia del Clima de Santander en las Propiedades Reológicas de los Asfaltenos., Tesis de Grado. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2000.
22. GOUAL, L. FIROOZABADI, A. Investigation of the Effect of Petroleum Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Crude Oils. En: International Conference on Heavy Organic Depositions. 2002, pp 1-13.
23. GRIZZLE, P. et al. Characterization of Cerro Negro Crude. Part I: Physical and Chemical Separations. En: Revista Técnica Intevep, Vol. 2, No. 1, 1982, pp 13-21.
24. GROEZIN, H. MULLINS O. et al. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. En: Energy and Fuels, vol 17, Nº 2 de 2003, pp 498-503.
25. GROSSO J.L, et al. Informe Final Proyecto “Mejoramiento de Crudos y Fracciones Pesadas por Desasfaltado a condiciones moderadas de presión y Temperatura”. Bucaramanga, ECOPETROL-ICP, Septiembre de 1991.
26. HAMMAMI, A. ; FERWORN, K; Et al. Asphaltenic Crude oil Characterization. An Experimental Investigation of the Effect of Resins on the Stability of Asphaltenes. En: Petroleum Science and Technology. Vol 16 Nº 3 y 4 1998, pp 227-249.
27. HIRSCH, E. ALTGET, K. Integrated Structural Analysis. A Method for the Determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends. En Analytical Chemistry. Vol 42, Nº 12, Octubre de 1970, pp 1330-1339.
28. [http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control\\_html](http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control_html)

29. <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>
30. HUDGINS. D ; SANFORD. S. Infrared Spectroscopy of matrix Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. PAHs Containing Five or More Rings. En: J. Phys. Chem. A. Vol 102, N°2 de 1998, pp 344-352.
31. IZQUIERDO, A. et al. Characteristics of Bitumens, Heavy Crudes and Vacuum Residua: A review. En: UNITAR V International Conference on Heavy Crudes & Tar Sands, Vol. 1, 1991, pp 65-84.
32. LANGHOFF. S; et al. Infrared Spectra of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. En: J. Phys. Chem. A. Vol 102, N° 9 de 1998 pp 1632-1646.
33. LAYRISSE I & RIVAS H. et al. Composición y Características Fisicoquímicas De Crudos Extrapesados. En: Revista Técnica Intevep, 4(1), 1984, pp 3-18.
34. LAYRISSE,I & GROSSO, J. Selección de Diluentes para Crudos Pesados y Extrapesados. En: Revista Técnica de Intevep, vol 4(1), 1984, pp 71-80.
35. LEON, O. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. En: Energy and Fuels, Vol 14, N° 1 de 2000, pp 6-10.
36. LEON, V. Visión Molecular de la Tensión Superficial. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. En: Visión Tecnológica, Vol. 8, No. 2, 2001, pp 103-110.
37. \_\_\_\_\_. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. En: Codicic, Vol. 2, No. 1, 2000, pp 36-45.
38. \_\_\_\_\_ Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. En: Visión Tecnológica, Vol. 5, No. 2, 1998. pp131-138.
39. LI, S. et al. Colloidal Structures of Vacuum Residua and their Thermal Stability in Terms of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Composition. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 22, 1999, pp 37-45.

40. Manual de Operación Planta de Desasfaltado a Presión DEMEX. Bucaramanga: Instituto Colombiano del Petróleo, 2000.
41. Manual del Equipo Vapor Pressure Osmometer V7109, 07/2001, KNAUER, Berlin Germany.
42. MARTINEZ, A. Modificación del crudo Castilla con cloruro férrico para la preparación de asfaltos. Tesis de Grado. Universidad nacional de Colombia. Bogotá. 1997, pp. 11-17, 29-30, 49-77.
43. McCABE W. y SMITH, J. Unit Operations of Chemical Engineering. 3 ed. USA: McGraw-Hill, 1976. pp: 221-245.
44. MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y.. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. En: Energy & Fuels, Vol. 10, No. 1, 1996, pp: 68-76.
45. MURGICH, J. STRAUSZ, O. Molecular Mechanics of Aggregates of Asphaltenes and Resins of the Atabasca Oil. En: Petroleum Science and Technology., Vol 19 N° (1 & 2). 2001, pp: 231-243.
46. NAVARRO, U. Efecto de las cargas de FCC en los rendimientos y capacidad de los productos. Tomo I, Memorias Curso de capacitación. ECOPETROL-Instituto Colombiano del Petróleo, Barrancabermeja, Diciembre de 1998, pp 3-25.
47. PERAMANU, S; PRUDEN, B; RAHIMI, P. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumen and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions. En: Ind. Eng. Chem Res. Vol 38, N| 8 de 1999, pp. 3121-3130.
48. PEREZ-HERNANDEZ, R; et al. Microestructural Study of Asphaltene Precipitated with methylene holid and n-hexane. En: Fuel, Vol 82 de 2003, pp 977-982.
49. PERRY, R., GREEN, D; MALONEY, J. Manual del Ingeniero Químico. 6 ed. México: 1992.

50. RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. En. Visión Tecnológica, Vol 2, N° 2 1995, pp 4-17.
51. ROGEL, E. Theorical Estimation Of The Solubility Parameter Distributions Of Asphaltenes, Resins And Oils From Crude Oils And Related Materials. En: Energy & Fuels, vol 11, 199, pp 920-925.
52. \_\_\_\_\_. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. En: Energy and Fuels, Vol 14, N° 3 de 2000, pp. 566-574.
53. ROJAS, E. RUSSI, J. Estudio de la adición de corrientes intermedias al fondo de vacío en el proceso DEMEX. Tesis de Grado. ECOPETROL-ICP-UIS. Bucaramanga. 2002.
54. RONGBAO, L; ZENGMIN, S; BAILING, L. Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons derived from Petroleum and coal by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H N.M.R. Spectroscopy. En: Fuel, Vol 67, Abril del 1988, pp 565-569.
55. SAITHONG, T. WATTANA, P. Et al. Asphaltene Solubility and Molecular Weight. En: Internatuonal Conference on Heavy Organic Depositions. 2002, pp 1-8.
56. SANCHEZ M. Desmetalización de los Residuos del Petróleo. En: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Enero de 1974, pp 256-280.
57. SHEU, E. Y. Physic of asphaltenes micelles+ microembrions – theory and experiment. En: J. Phys. Condens. Matter, Vol 8, 1996, A125 – A141.
58. SNYDER, L. et all. Adsorption and Partition Chromatography. Capitulo 10 del libro: Chromatography in Petroleum Analysis. Editado por Altgelt y Goun. Marcel Dekker Inc. 1979, pp 215-272.
59. SPEIGHT, J. Petroleum Chemistry and Refining. Washington: Taylor & Francis, 1998, pp 27-30.

60. \_\_\_\_\_. The chemistry and technology of petroleum. Segunda edición. Marcel Dekker Inc. 1991, pp 1-22, 197-255, 309-473.
61. \_\_\_\_\_. The Chemical And Physical Structure Of Petroleum: Effects On Recovery Operations. En Journal of Petroleum Science & Engineering. Vol 22 de 1999, pp 3-15.
62. \_\_\_\_\_. The Desulfurization Of Heavy Oils And Residua. Marcel Dekker Inc, 1981, pp 75-118, 150-185.
63. SPRAGUE. How solvent selection affects extraction performance, NPRA meeting 1986.
64. TRILLOS J.A. Estudio de la estructura y composición química de los crudos Castilla y Cocomora y de los asfaltos de las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena por métodos de análisis instrumental. Tesis de Grado. Departamento de Química. Universidad Industrial de Santander. 1994.
65. VAN OSS, C. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 78, 1993, pp. 1-49.
66. WALLACE, D. HENRY, D. et al. Evaluation of some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. En: Fuel. Vol 66, N° 1 de 1987, pp. 44-50.
67. WIEHE, I. A Solvent-Resid Phase Diagram For Tracking Resid Conversion. En: Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, 1992, pp. 530-536.
68. \_\_\_\_\_. The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua. En: Energy & Fuels, Vol. 8, No. 3, 1994, pp. 536-544.
69. WIEHE, I.A; LIANG, K.S. Asphaltenes, Resins And Other Petroleum Macromolecules. En: Fluid Phase Equilibria. Vol 17, 1996, pp 201-210.
70. WILLARD, H; MERRITT, L; et al. Instrumental Methods of Analysis. Wadsworth Publishing Company. 1988, pp 357-450.

71. WILLIAMS D. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. John Wiley & Sons publications. 1986, pp 30-125.
72. YARRANTON, H; ALBOUDWAREJ, H; JAKHER, R. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. En: Energy and Fuels, Vol 14, N| 2 de 2000, pp 459-430.
73. YEN T.F.; ERDMAN, J.; POLLACK, S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. En: Analytical Chemistry. Octubre, 1961. Vol. 33, No. 11, pp. 1587-1593.

## **PUBLICACIONES**

Aceptación para presentación oral en el Congreso Colombiano de Química a realizarse entre los días 15 al 24 de octubre de 2004, con el trabajo: "Caracterización de Resinas y Asfaltenos Provenientes del crudo Castilla. Evaluación de sus Interacciones Moleculares.

En revisión para posible publicación en la revista CT&F del ICP, con el trabajo. "Caracterización de Resinas y Asfaltenos Provenientes del crudo Castilla. Evaluación de sus Interacciones Moleculares.

## ANEXOS

### ANEXO 1. MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR GPC O SEC

Las macromoléculas como los asfaltenos y resinas son considerados como polímeros que consisten de una distribución de muchas especies moleculares. El peso molecular (promedio masa molar) MP, resulta de varios métodos posibles de promediar las diferentes especies presentes:

$$M = \frac{\sum NiMi^{n+1}}{\sum NiMi^n} \quad (A1)$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$  en especies  $i$ , para:

Mn     $n=0$

Mw     $n=1$

**MP:** Peso molecular promedio en la cima del pico. Este es el valor más aconsejable para construir la curva de calibración. Se define como el peso molecular de las especies con máximo  $N_i$ , por lo tanto, es el peso molecular más probable de la distribución de pesos moleculares.

**Mn:** Peso molecular promedio número. Es afectado principalmente por las moléculas de bajos pesos moleculares de la muestra.

$$Mn = \sum \frac{Ni}{\sum Ni} * Mi = \sum \frac{NiMi}{\sum Ni} = \sum XiMi \quad (A2)$$

**Mw:** Peso molecular promedio peso. Es afectado principalmente por las moléculas de altos pesos moleculares, debido a que no solamente depende del número de especies (moléculas o agregados) de cada peso, como Mn, sino que también depende del peso de cada una de las especies .

$$M_w = \sum \frac{W_i}{\sum W_i} * M_i = \sum \frac{W_i M_i}{\sum W_i} = \sum X_i^w M_i \quad (A3)$$

donde:  $N_i$  es el número de moléculas.

$W_i$  es el peso (masa).

$M_i$  es el peso molecular.

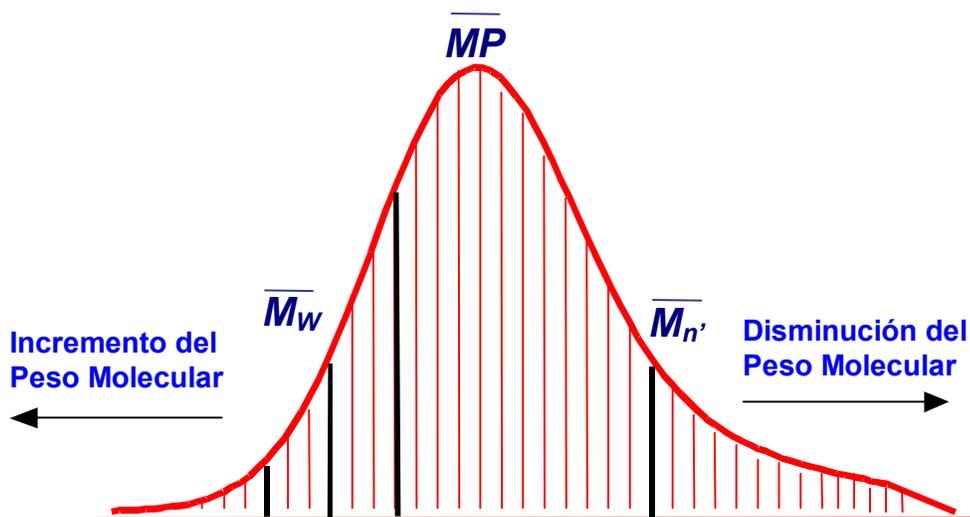
$X_i$  es la fracción molar.

$X_i^w$  es el peso de la fracción de especies  $i$ .

**Polidispersidad:** Relación de  $M_w/M_n$  (no homogeneidad). Es una medida del ancho de la distribución de pesos moleculares. Las moléculas son consideradas monodispersas cuando su polidispersidad es menor que 1.1.

Los diferentes pesos moleculares que pueden calcularse en una distribución de pesos se observan en la siguiente figura:

Figura A1. Distribución típica de pesos moleculares.



## ANEXO 2. MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR VPO

El método VPO está basado en el principio de que la magnitud de la presión de vapor disminuye con la adición de un soluto y este cambio puede ser relacionado con la temperatura con la ecuación de Clapeyron.

$$\frac{dP^{SAT}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \quad (A4)$$

donde  $\Delta H^{lv}$  es el calor de vaporización en Julios y  $\Delta V^{lv}$  es el cambio en el volumen molar en  $m^3/mol$ .

Para bajas presiones de vaporización, se puede suponer que la fase vapor es un gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable comparado con el volumen molar del vapor.

$$\frac{dP^{SAT}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2/P^{SAT}} \quad (A5)$$

Para pequeños cambios en la presión,  $dP^{SAT}$  puede ser remplazado por  $\Delta p^{SAT}$ , y para pequeños cambios de temperatura,  $dT$  puede ser remplazado por  $\Delta T$ . Para una solución suficientemente diluida la presión de vapor baja puede ser relacionada con la concentración usando la ley de Raoult, que esta dada por:

$$\Delta P^{SAT} = P^{SATX} X_2 = P^{SAT} * \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (A6)$$

donde  $X_2$  es la fracción molar del soluto en la solución y  $N_1$  y  $N_2$  representan el número de moles del solvente y soluto, respectivamente. Para muy pequeñas concentraciones del soluto,  $N_1+N_2 \cong N_1$ , y la ecuación A5 se convierte:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H^{lv}} * \frac{M_1}{1000} * \frac{C_2}{M_2} \quad (\text{A7})$$

donde  $C_2$  es la concentración del soluto en g/Kg y  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos moleculares del solvente y el soluto, respectivamente. Debido al cambio en el voltaje, el  $\Delta E$  observado es proporcional al cambio de temperatura,  $\Delta T$ , de la ecuación A7 que se convierte en.

$$\Delta E = K \frac{C_2}{M_2} \quad (\text{A8})$$

donde  $C_2$  puede ser expresado en g/Kg o g/L, y  $K$  es la constante de proporcionalidad que también incluye pérdidas de calor por radiación, conducción y convección. Para soluciones de concentración finita, cuando la suposición de solución ideal no es válida, la relación está dada por:

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K * \frac{1}{M_{app}} = K * \left( \frac{1}{M_2} + A_2 C_2 + A_3 C_3^2 + \dots \right) \quad (\text{A9})$$

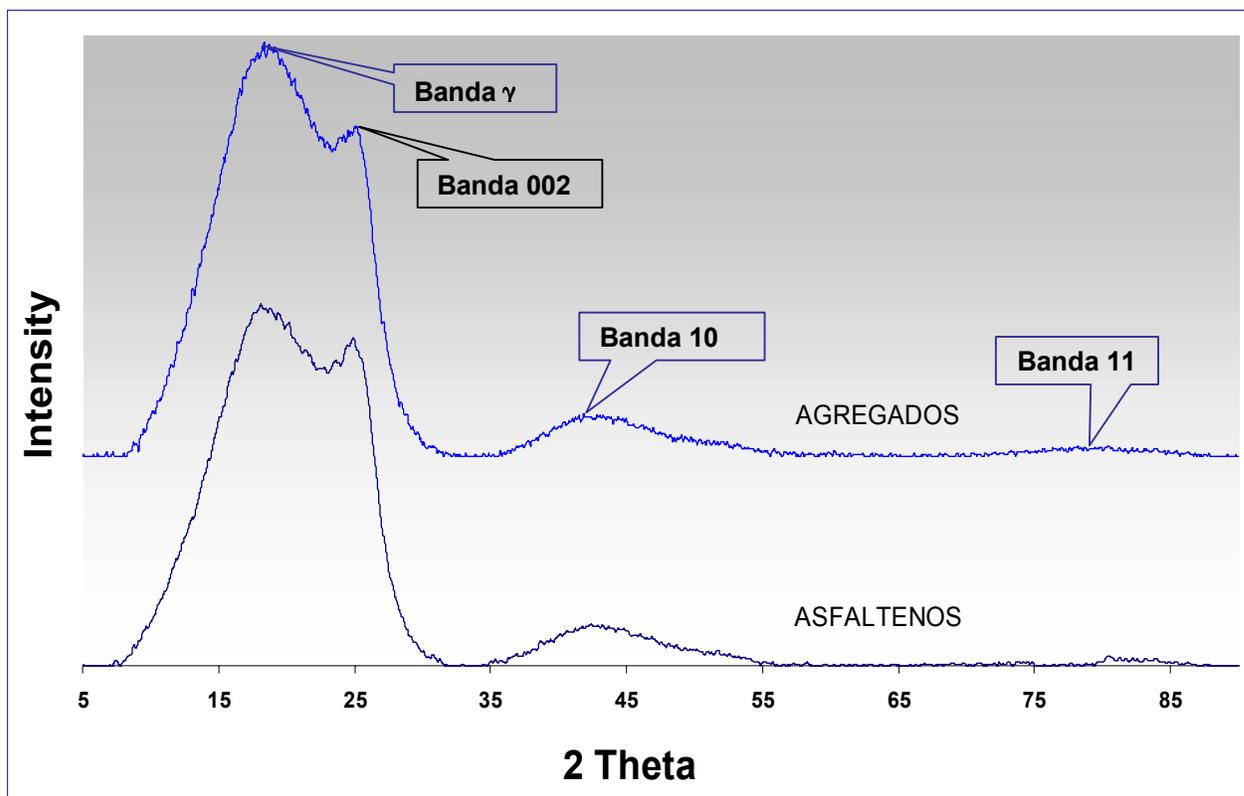
donde  $M_{app}$  es el peso molecular aparente del soluto en gr/mol o Daltons.

Para la mayoría de las soluciones es suficiente solamente con incluir el primer de concentración en la ecuación A9 así que los datos experimentales pueden ser ajustados a una línea curva para extrapolación a concentración cero

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K * \frac{1}{M_{app}} = K * \left( \frac{1}{M_2} + A_2 C_2 \right) \quad (\text{A10})$$

### ANEXO 3. ESPECTROS DRX DE ASFALTENOS Y AGREGADOS

Figura A2. Espectros DRX de asfaltenos y agregados del crudo Castilla.



## ANEXO 4. ESPECTROS RMN $^1\text{H}$ DE ASFALTENOS Y AGREGADOS

Figura A3. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de los asfaltenos del crudo Castilla.

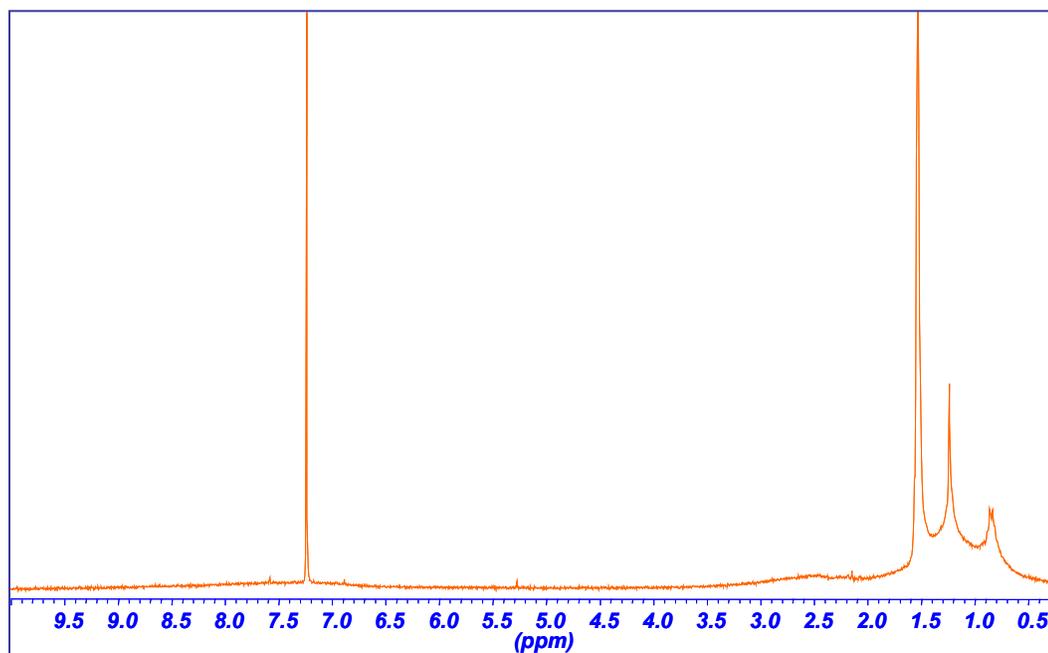
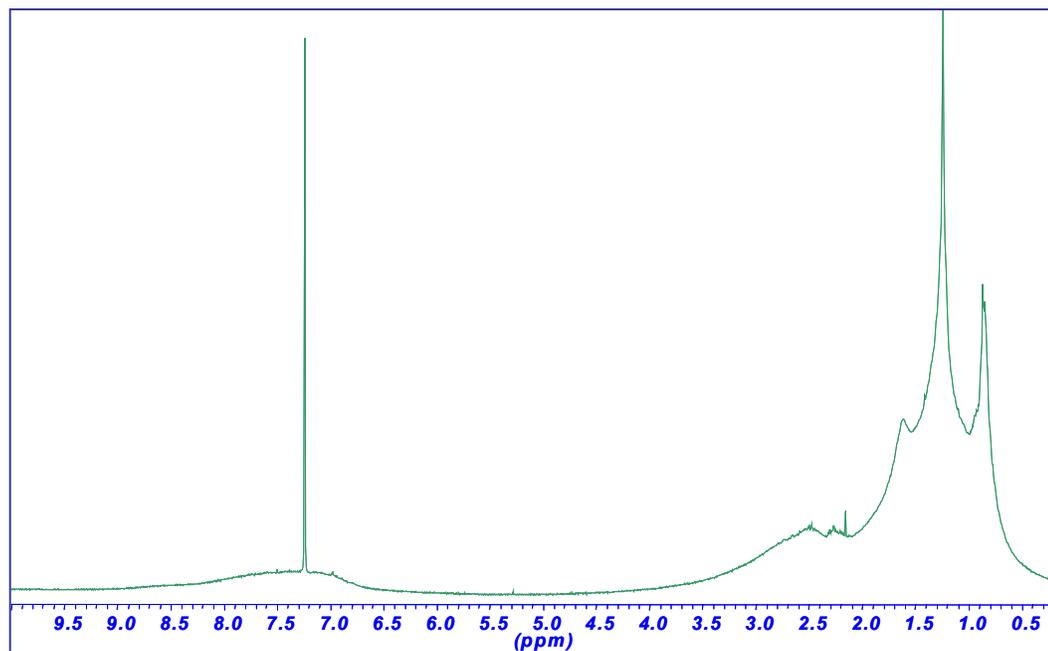


Figura A4. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de los agregados del crudo Castilla.



## ANEXO 5. ESPECTROS RMN $^1\text{H}$ DE RESINAS I Y RESINAS II

Figura A5. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de las Resinas I del crudo Castilla.

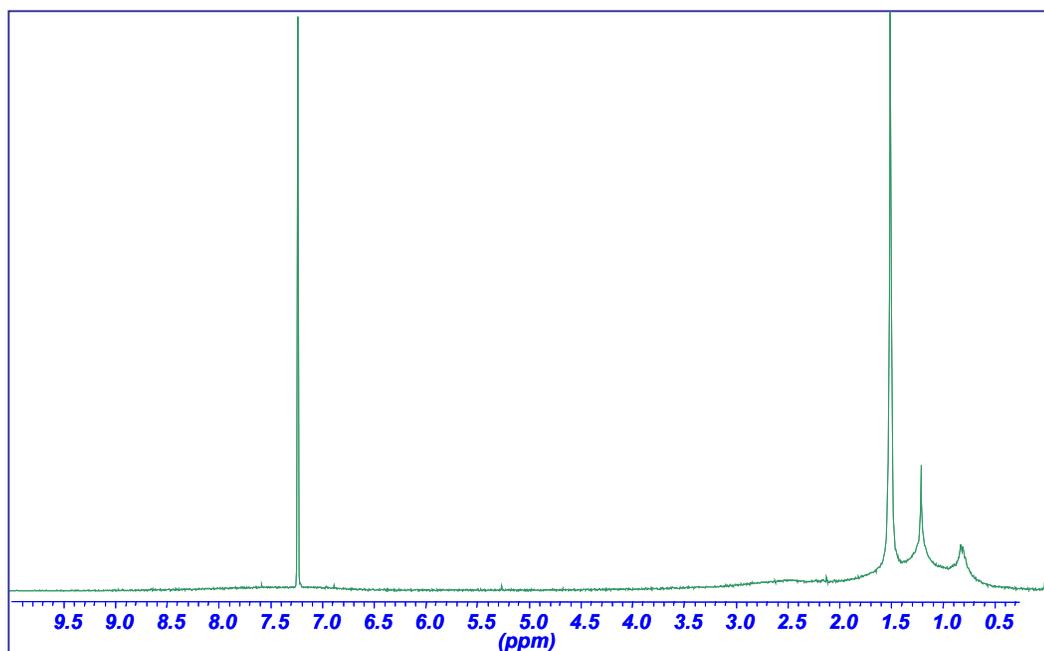
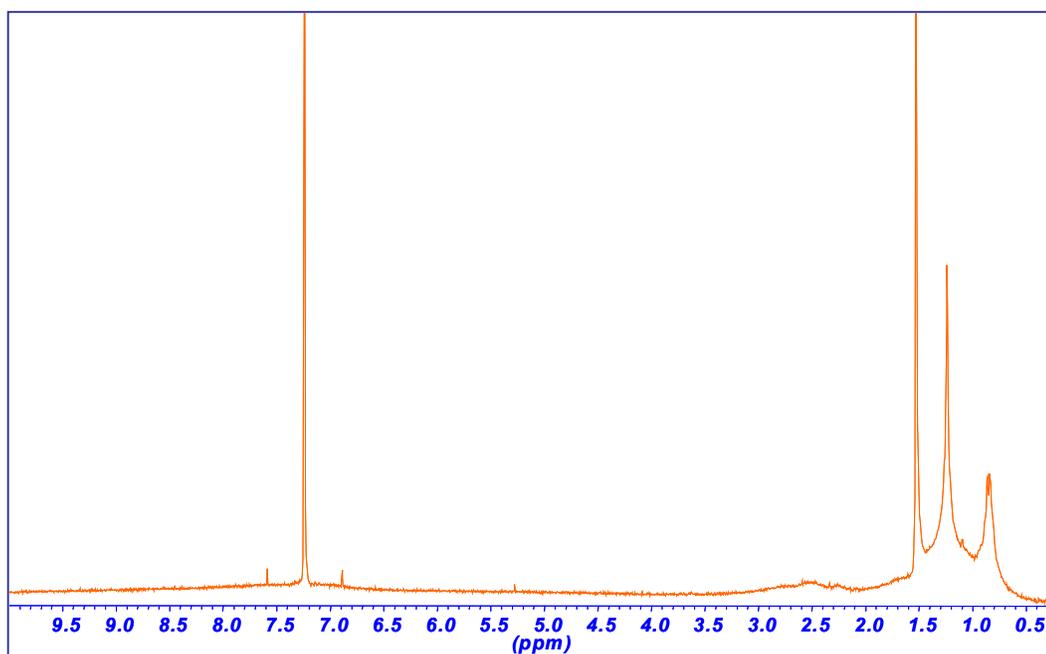


Figura A6. Espectro NMR  $^1\text{H}$  de las Resinas II del crudo Castilla.



## ANEXO 6. ESPECTROS RMN $^{13}\text{C}$ DE ASFALTENOS Y AGREGADOS

Figura A7. Espectro NMR  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos del crudo Castilla.

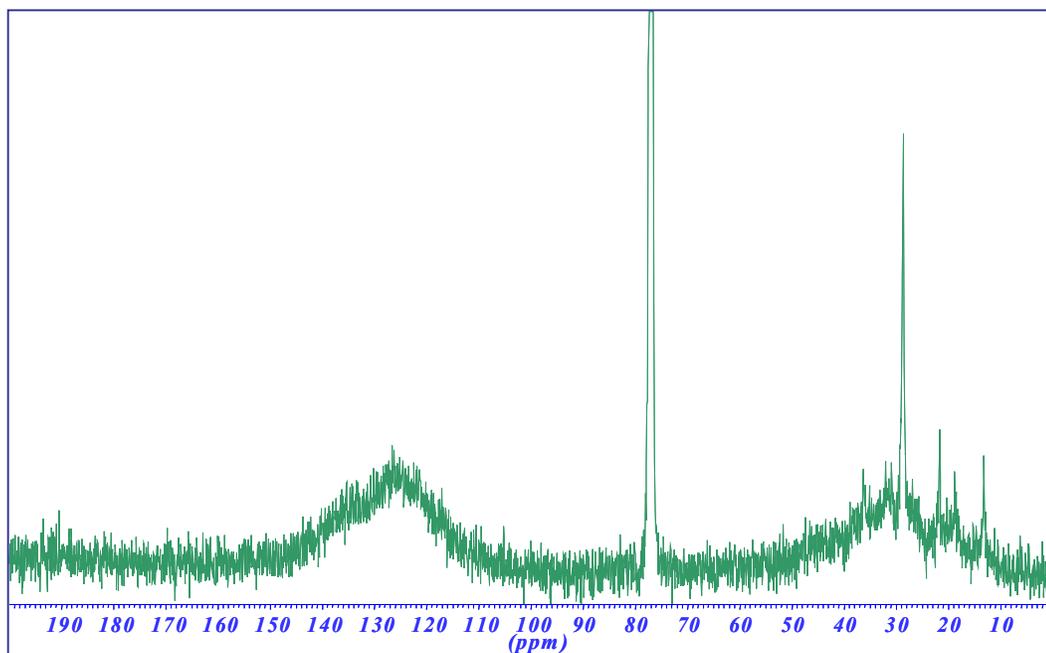
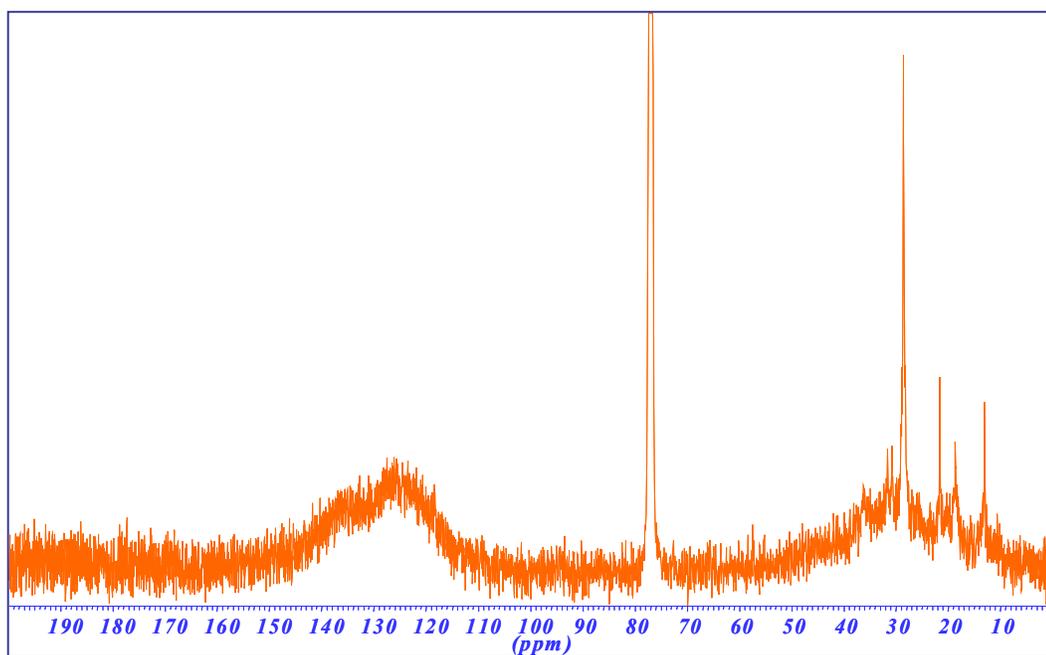


Figura A8. Espectro NMR  $^{13}\text{C}$  de los agregados del crudo Castilla.



## ANEXO 7. ESPECTROS RMN $^{13}\text{C}$ DE RESINAS I Y RESINAS II

Figura A9. Espectro NMR  $^{13}\text{C}$  de las resinas I del crudo Castilla.

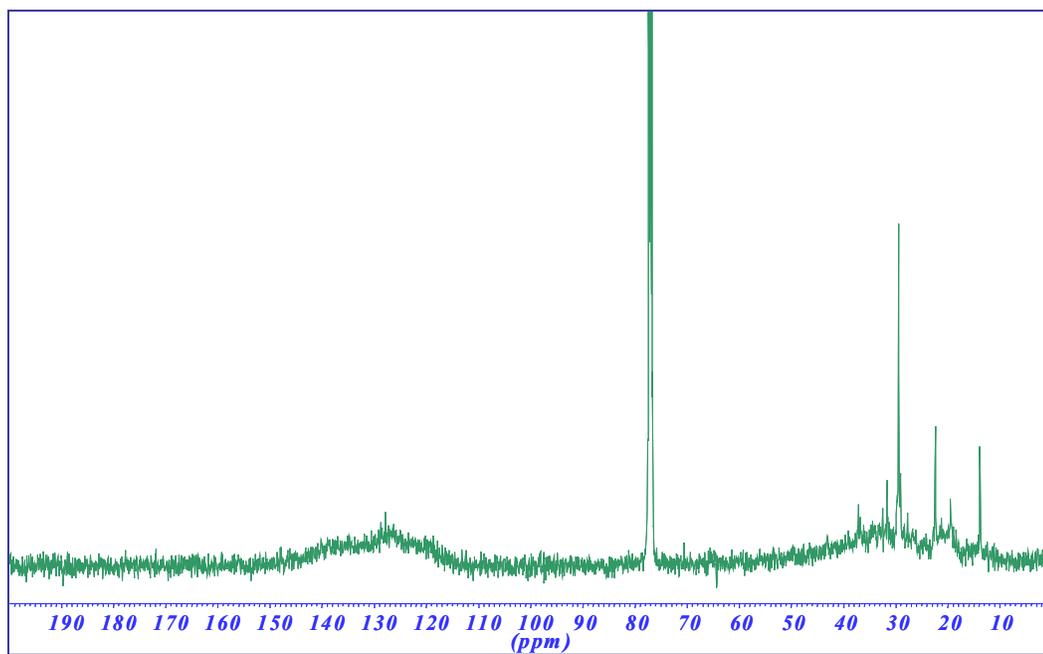


Figura A10. Espectro NMR  $^{13}\text{C}$  de las resinas II del crudo Castilla.

