

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
“ESCUELA DE QUÍMICA”



**“ESTUDIO DE EL EFECTO DE LAS RESINAS I Y II COMO AGENTE  
ESTABILIZANTE DE LOS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN”**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la ilustre Universidad Central de  
Venezuela por el Br. Evencio Joel Medina  
Villamizar para optar al título de  
Licenciado en Química.

Caracas, octubre 2009.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes de jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “estudio de el efecto de las resinas I y II como agentes estabilizantes de los asfaltenos en solución”. Presentado por el Br. Evencio Joel Medina Villamizar, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

---

Dra. M<sup>a</sup> Antonieta Ranaudo  
(Directora)

---

Dra. Liliana López  
(Jurada)

---

Dr. Héctor Gutiérrez  
(Jurado)

Yo Profesora María Antonieta Ranaudo, Investigadora del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ESTUDIO DE EL EFECTO DE LAS RESINAS I Y II COMO AGENTES ESTABILIZANTES DE LOS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN”.**

Que presenta el Br. Evencio Joel Medina Villamizar, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Octubre de 2009.

---

M<sup>a</sup> Antonieta Ranaudo  
(Tutora)

## RESUMEN

El crudo está constituido según su composición SARA por componentes tales como: saturados, aromáticos y macromoléculas complejas de alto peso molecular conocidas como resinas y asfaltenos. Estos componentes se constituyen como un sistema complejo y en el cual los asfaltenos y las resinas forman la fase dispersa mientras que los maltenos (saturados, aromáticos y una porción de resinas) la fase continua o dispersante. Algunos autores han reportado la existencia de dos fracciones de resinas en el crudo, una de ellas se encuentra como parte del agregado coloidal de la fracción asfáltica y denominada resinas I, y la otra fracción se encuentra en los maltenos denominada resinas II.

El objetivo fundamental del presente trabajo fue el estudio del efecto dispersante de resinas I y resinas II sobre la floculación de asfaltenos en solución de tolueno. A partir de muestras de crudos venezolanos de diferente estabilidad, como crudo Furrial (inestable) y Carabobo (estable) se obtuvieron las muestras de asfaltenos resinas I y resinas II.

El estudio del efecto estabilizador se realizó empleando un equipo de dispersión de luz, el cual es automatizado y permite determinar el umbral de floculación de asfaltenos en solución de tolueno, el cual se induce por la adición de n-heptano como agente precipitante.

Los resultados mostraron diferencias en el poder de estabilización de asfaltenos con el tipo y concentración de resinas en la solución. Las resinas II resultaron ser más eficientes en la estabilización de los asfaltenos, siendo las resinas II provenientes del crudo estable las que mostraron un efecto mayor. La estabilización de asfaltenos se alcanza a partir de relación resinas /asfaltenos superior a 1.

A partir del estudio cinético ensayado a fin de evaluar las diferencias en la velocidad de agregación aparente de los asfaltenos y su relación con las diferencias en la participación de las resinas I y resinas II en el mecanismo de agregación asfaltenos, se encontró que la constante de velocidad de agregación es mayor para el sistema resinas II - asfaltenos. La diferencia en la velocidad de agregación permite proponer mecanismos de estabilización, por parte de los dos tipos de resinas, también diferentes. Por lo que se propone que la diferencia debe estar relacionada con el tamaño y número de flóculos, donde una fracción de resinas modifica el mecanismo de agregación retardando la formación de flóculos de gran tamaño y el otro grupo de resinas interactúan con los asfaltenos produciendo sobre sus agregados un efecto estérico, estabilizándolos aún en presencia de mayor proporción de agente precipitante.

## ÍNDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1.- Petróleo .....	3
2.1.1.- Saturados .....	4
2.1.2.- Aromáticos.....	4
2.1.3.- Resinas.....	4
2.1.4.- Asfaltenos .....	5
2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos.....	10
2.3.- Sistemas de agregación de los asfaltenos.....	13
2.4.- Efecto peptizante de las resinas en las partículas coloidales de los asfaltenos. .....	16
2.5.- Determinación del umbral de floculación. ....	21
<b>3.- OBJETIVOS</b> .....	28
3.1.- Objetivo General. ....	28
3.2.- Objetivos específicos. ....	28
<b>4.- PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	29
4.1.- Materiales .....	29
4.2.- Equipos.....	29
4.3.- Obtención de asfaltenos, resinas I y resinas II:.....	30
4.4.- Preparación de soluciones de asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas. ....	32
4.5.- Preparación de soluciones para estudios de cinética de floculación. ....	33
<b>5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	36
5.1.- Contenido de Saturados, Aromáticos, Resina I y II y Asfaltenos de las muestras de crudos empleadas. ....	36
5.2.- Estudios del efecto estabilizador en la floculación de asfaltenos en solución por parte de las resinas tipo I y tipo II. ....	37
5.3.- Cinética de floculación de asfaltenos en solución, en presencia de resinas I y resinas II. ....	46

5.4.- Correlación entre comportamiento y características estructurales de resinas I y resinas II.....	49
<b>6.- CONCLUSIONES</b> .....	<b>52</b>
<b>7. - RECOMENDACIONES</b> .....	<b>53</b>
<b>8. - BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>54</b>
<b>9.- APÉNDICE</b> .....	<b>57</b>
9.1.- Cálculos de constantes de velocidad de floculación. ....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fracciones presentes en el crudo (SARA) .....	3
<b>Figura 2.</b> Representación general de una molécula de resina.....	5
<b>Figura 3.</b> Representación esquemática de una molécula de asfaltenos.....	5
<b>Figura 4.</b> Estructuras propuestas para el crudo Pao .....	6
<b>Figura 5.</b> Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados por León y colaboradores. (A) Y (B) corresponden a asfaltenos de crudos estables, (C) y (D) a asfaltenos de crudos inestables.....	8
<b>Figura 6.</b> Modelo de peptización propuesto por Pfeiffer y Saal .....	10
<b>Figura 7.</b> Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Acevedo y colaboradores .....	12
<b>Figura 8.</b> Modelo de estabilización de asfaltenos propuesto por León y col.....	13
<b>Figura 9.</b> Representación esquemática de agregados de asfaltenos: a) cilindro, b) esferas, y c) disco .....	15
<b>Figura 10.</b> Fenómeno de agregación de los asfaltenos. (a) asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas, (b) después de inyectar un solvente ionizador las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) si en un recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resinas, entonces quedan pegados formando cúmulos	16
<b>Figura 11.</b> Puntos de floculación para mezclas de crudo Boscan y Hamaca .....	17
<b>Figura 12.</b> Efecto de las resinas I y II sobre el punto de floculación de crudo Hamaca .....	18
<b>Figura 13.</b> Efecto de Tolueno (T), crudo desasfaltado (DO), resinas (R), ácido dodecilbensulfónico (DBSA), nonilfenol (NP) y dodecilresorcinol (DR) sobre el punto de floculación de los asfaltenos Kuwaití.....	19
<b>Figura 14.</b> Efectividad de las resinas para estabilizar las diferentes superficies de asfaltenos.....	21
<b>Figura 15.</b> Esquema general que representa el proceso implicado en la determinación del umbral de floculación por la técnica de dispersión de luz .....	23
<b>Figura 16.</b> Perfil de intensidad en función de la adición de un agente precipitante ..	24
<b>Figura 17.</b> Esquema del equipo empleado para la realización de los ensayos de dispersión de luz .....	25
<b>Figura 18.</b> Reporte en pantalla del software FLOC RD® empleado para la adquisición de datos.....	27

<b>Figura 19.</b> Esquema para la obtención de las fracciones de Asfaltenos, Resinas I y Resinas II a partir del crudo.....	31
<b>Figura 20.</b> Esquema para la preparación de soluciones de asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas.....	33
<b>Figura 21.</b> Esquema para la preparación de soluciones a las que se les realizó estudios cinéticos .....	34
<b>Figura 22.</b> Procedimiento para la determinación del perfil de intensidad para la floculación de asfaltenos en solución .....	35
<b>Figura 23.</b> Efecto de la relación resinas I /asfaltenos de crudo Furrial sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos en el apéndice 10). .....	38
<b>Figura 24.</b> Efecto de la relación resinas II /asfaltenos de crudo Furrial sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 12).....	38
<b>Figura 25.</b> Efecto de la relación resinas I /asfaltenos de crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 14).....	40
<b>Figura 26.</b> Efecto de la relación resinas II /asfaltenos de crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 16).....	40
<b>Figura 27.</b> Grafico comparativo del efecto de las resinas I y II, sobre asfaltenos de Furrial. (Datos del apéndice tablas 10 y 12). .....	41
<b>Figura 28.</b> Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos provenientes del mismo crudo. (Datos del apéndice tabla 14 y 16). .....	42
<b>Figura 29.</b> Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos Furrial. (Datos del apéndice tabla 18 y 20). .....	44
<b>Figura 30.</b> Variación de intensidad en función del tiempo para las soluciones de resinas II Furrial con asfaltenos Furrial de la tabla 24 y con un 75% de volumen de n-heptano necesario para alcanzar el punto de floculación de la solución ver tabla 23. ....	66
<b>Figura 31.</b> Cálculo de las pendientes del gráfico presente en la figura 30. ....	67

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.-</b> Parámetros Estructurales de los asfaltenos y las resinas de los crudos estudiados .....	7
<b>Tabla 2.-</b> Características de los crudos estudiados .....	29
<b>Tabla 3.-</b> Composición SARA determinada por medidas gravimétricas de los crudos Furrial y Carabobo.....	36
<b>Tabla 4.-</b> Estabilización resinas I y resinas II de Furrial y de Carabobo sobre sus asfaltenos en solución.....	43
<b>Tabla 5.-</b> Estabilización de resinas de Carabobo sobre asfaltenos Furrial en solución. ....	45
<b>Tabla 6.-</b> Constante de velocidad de floculación calculada para las soluciones resinas/asfaltenos 2,5 ([Resinas]≅ 5000 ppm y [Asfaltenos]≅ 2000 ppm) provenientes de los crudos Furrial y Carabobo .....	47
<b>Tabla 7.-</b> Datos del contenido de saturados y aromáticos de los diferentes crudos estudiados.....	57
<b>Tabla 8.-</b> Datos del contenido de resinas I, resinas II y asfaltenos de los diferentes crudos estudiados .....	57
<b>Tabla 9.-</b> Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Furrial con asfaltenos Furrial.....	58
<b>Tabla 10.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas I Furrial a 24 h de preparadas las soluciones.....	58
<b>Tabla 11.-</b> Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Furrial con asfaltenos Furrial.....	59
<b>Tabla 12.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas II Furrial a 24 h de preparadas las soluciones.....	59
<b>Tabla 13.-</b> Cantidad en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Carabobo con asfaltenos Carabobo.....	60
<b>Tabla 14.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Carabobo en presencia de resinas I Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones. ....	60
<b>Tabla 15.-</b> Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Carabobo con asfaltenos Carabobo.....	61
<b>Tabla 16.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Carabobo en presencia de resinas II Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones. ....	61

<b>Tabla 17.-</b> Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Carabobo con asfaltenos Furrial. ....	62
<b>Tabla 18.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas I Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones. ....	62
<b>Tabla 19.-</b> Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Carabobo con asfaltenos Furrial. ....	63
<b>Tabla 20.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas II Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones. ....	63
<b>Tabla 21.-</b> Masa para la preparación de mezclas resinas-asfaltenos para estudios cinéticos .....	64
<b>Tabla 22.-</b> Gramos de las mezclas resinas-asfaltenos para la preparación de soluciones. ....	65
<b>Tabla 23.-</b> Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos provenientes de los crudos estudiados presentes en la tabla 21. ....	65

## 1.- INTRODUCCIÓN.

El petróleo es la fuente de energía que ha cubierto la mayoría de las necesidades de la población mundial desde hace muchos años; ya que después de ser procesado genera productos de alto valor agregado, que son usados como combustibles y materia prima para la industria petroquímica. El petróleo no es más que una mezcla de hidrocarburos orgánicos más componentes como azufre, nitrógeno y oxígeno así como también metales como vanadio y níquel. Actualmente la química designa al petróleo como una mezcla de dos grandes fracciones, que actualmente se conocen como fracción C6- (también conocida como gas) y fracción C6+ (conocida como crudo)<sup>[1]</sup>. La fracción C6- está muy bien definida, ya que en su mayoría está compuesta por hidrocarburos sencillos, en cuanto a su estructura, composición y comportamiento. La fracción C6+ está constituida por compuestos saturados, nafténicos y aromáticos, así como también de macromoléculas complejas de alto peso molecular, constituidas por un gran número de carbonos, hidrógenos y de heteroátomos (O, N, S). Para esta segunda gran fracción se plantearon 4 diferentes sub-fracciones según su estructura, las cuales se conocen como: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA)<sup>[1]</sup>.

La industria petrolera invierte grandes cantidades de dinero debido a los múltiples inconvenientes causados por la agregación y posterior precipitación de asfaltenos en los diferentes procesos por los cuales es tratado el crudo. Algunos de los inconvenientes que esto presenta son: la obstrucción de oleoductos, la sedimentación en tanques de almacenamiento, entre otros<sup>[13]</sup>.

Para comenzar a comprender estos problemas es bueno conocer sobre la estabilidad del crudo, lo que se relaciona con las características estructurales de los asfaltenos y el medio que los rodea. Al momento de hablar de estabilidad se considera un término de origen industrial que tiene que ver con la tendencia de presentar o no inconvenientes con la precipitación de los asfaltenos.

Por tanto en los últimos años se han incrementado los estudios acerca de la estabilidad coloidal de los asfaltenos en el crudo para así poder encontrar solución a tales problemas. A pesar que aún no está del todo claro el mecanismo de estabilización y el papel de las resinas y el resto de los componentes del crudo en la estabilidad coloidal de los asfaltenos.

Se conoce que el crudo es un sistema coloidal en el cual los asfaltenos y las resinas son la fase dispersa y los maltenos (saturados, aromáticos, y resinas) la fase continua o dispersante. Con esta definición se propone que las resinas que se encuentran con los asfaltenos formando una fase dispersa son de características físicas y químicas diferentes a las resinas remanentes en la fase continua. Las primeras se conocen como resinas I, las cuales se obtienen por una simple extracción Soxhlet con n-heptano después de la precipitación de asfaltenos. Las resinas remanentes en los maltenos se conocen como resinas II y se obtienen a través de una separación por cromatografía de adsorción<sup>[13]</sup>.

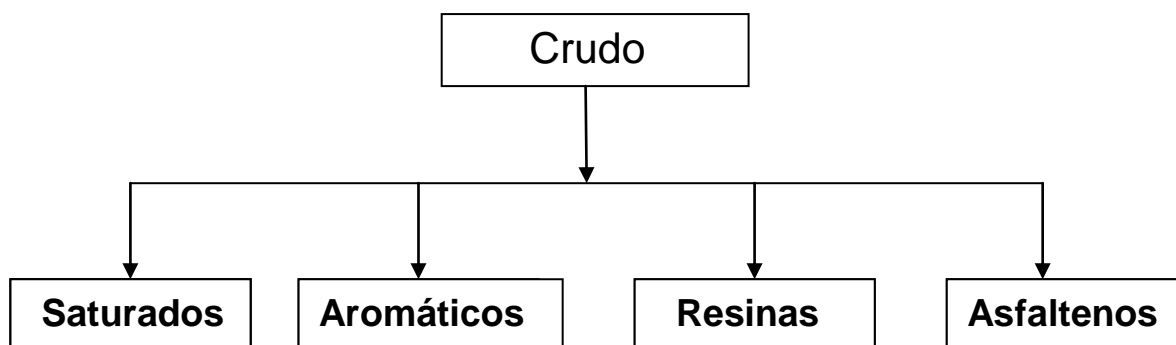
En este sentido, resulta interesante encontrar si existen o no diferencias entre el papel como estabilizante de la floculación de asfaltenos en crudo y en solución por parte de las denominadas resinas I y resinas II. Este trabajo estará enfocado en el estudio del efecto estabilizante de las fracciones de resinas I y II sobre el umbral de floculación de asfaltenos en crudos y de asfaltenos en solución de tolueno. Para esto se empleará la técnica de dispersión de luz láser para la determinación del umbral de floculación de asfaltenos, empleando n-heptano como agente precipitante.

## 2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

**2.1.- Petróleo:** es una mezcla de hidrocarburos orgánicos más componentes como azufre, nitrógeno y oxígeno así como también podemos encontrar componentes metálicos incluyendo vanadio, níquel entre otros. Actualmente y como una teoría bien definida la química designa al petróleo como una mezcla de dos grandes grupos de fracciones; una de ellas llamada o bien definida como fracción de compuestos volátiles C6- y la fracción polarmente definida y relativamente no volátil fracción C6+ <sup>[1]</sup>.

La Fracción C6- consiste de todos los componentes de hidrocarburos puros con un número limitado de 5 carbonos, esto incluye todos los isómeros que presentan cada grupo de números de carbonos.

La Fracción C6+ es un poco más compleja debido a la múltiple combinación de isómeros disponibles para hidrocarburos con incremento en la longitud de las cadenas. Esta fracción o grupos de componentes es clasificado como: Parafinas (P), naftenos (N), aromáticos (A), y resinas (R), y asfaltenos (A). La combinación de parafinas y naftenos es también llamada saturados (S). Esta composición ha sido denominada SARA por las iniciales de sus componentes; en la figura 1 se encuentra la separación esquemática de la fracción SARA <sup>[1]</sup>.



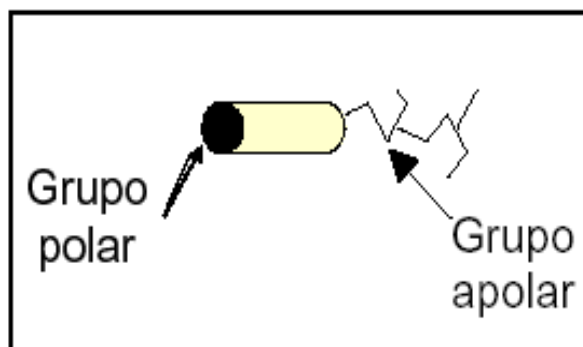
**Figura 1.** Fracciones presentes en el crudo (SARA) <sup>[2]</sup>

A continuación daremos una breve explicación de las tres primeras fracciones <sup>[1]</sup> y luego un detallado estudio de la última fracción de SARA ya que aun no es bien definida.

**2.1.1.- Saturados:** son componentes no polares que consisten en alcanos (n-parafinas), isómeros de alcanos (iso-parafinas) y cicloalcanos (naftenos). Los saturados son las mayormente fuentes de hidrocarburos o ceras; estas ceras son generalmente clasificadas como ceras parafínicas o ceras microcristalinas, estas ceras parafínicas son el mayor constituyentes de los depósitos de sólidos de crudo <sup>[1]</sup>.

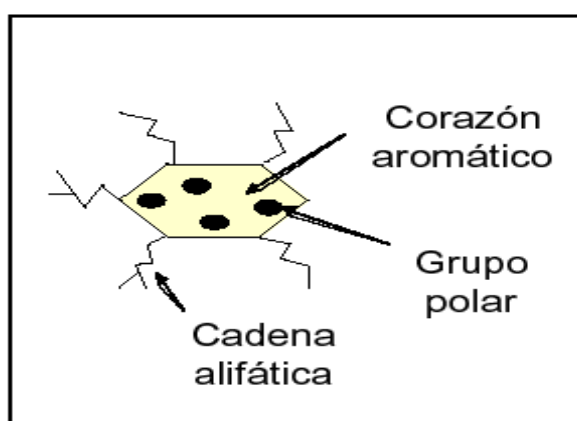
**2.1.2.- Aromáticos:** son hidrocarburos los cuales son químicamente y físicamente muy diferentes de las parafinas y los naftenos. Ellos contienen uno o más estructuras de anillos similar al benceno. Los átomos son conectados por enlaces aromáticos dobles <sup>[1]</sup>.

**2.1.3.- Resinas:** se piensa que las resinas son precursores moleculares de los asfaltenos. Las cabezas polares de las resinas rodean a los asfaltenos mientras las colas alifáticas se extienden dentro del crudo. Las resinas pueden actuar para estabilizar la dispersión de las partículas de asfaltenos y pueden ser convertidas a asfaltenos por oxidación. A diferencia de los asfaltenos las resinas se asumen solubles en el fluido del crudo. Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos pegajosos y son tan volátiles como los hidrocarburos del mismo tamaño. Los fluidos petroleros con un alto contenido de resinas son relativamente estables <sup>[1]</sup>. A continuación se encuentra una representación esquemática de las resinas (figura 2) <sup>[1]</sup>.



**Figura 2.** Representación general de una molécula de resina <sup>[3]</sup>

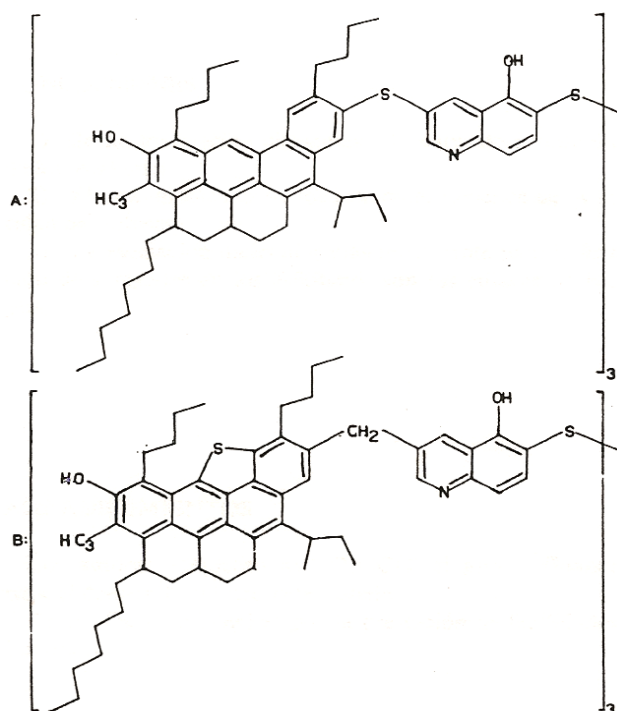
**2.1.4.- Asfaltenos:** es la fracción más pesada del crudo, también llamada fase dispersa; definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno, THF y benceno. Otra definición, considera a los asfaltenos como moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales; existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, contienen una carga eléctrica y se piensa que son polidispersos <sup>[3]</sup>. La figura 3 es una representación esquemática de los asfaltenos



**Figura 3.** Representación esquemática de una molécula de asfaltenos <sup>[3]</sup>.

Sabemos que la estructura molecular de los asfaltenos es un área muy interesante pero extremadamente dificultosa, que ha sido la responsable de muchos estudios, algunos de ellos se presentan a continuación:

Acevedo y colaboradores en 1982<sup>[4]</sup>, después de realizar estudios de análisis elemental, contenido de asfaltenos y determinación de peso molecular a partir de procedimientos de osmometría de presión de vapor (VPO) en presencia de diferentes solventes para el crudo Pao pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco, ellos propusieron dos estructuras moleculares promedio de asfaltenos presentes en la figura 4; concluyendo que los asfaltenos presentan naturaleza polimérica y su peso molecular depende de la polaridad del solvente.



**Figura 4.** Estructuras propuestas para el crudo Pao. <sup>[4]</sup>

En el año 2000, León <sup>[5]</sup> y colaboradores llevaron a cabo un estudio donde se evaluó la relación entre las características estructurales de las resinas y los asfaltenos y la estabilidad de los mismos en solución. Es bueno acotar que los crudos utilizados en estos estudios poseen diferente estabilidad. La tabla 1 presente a continuación contiene los parámetros evaluados:

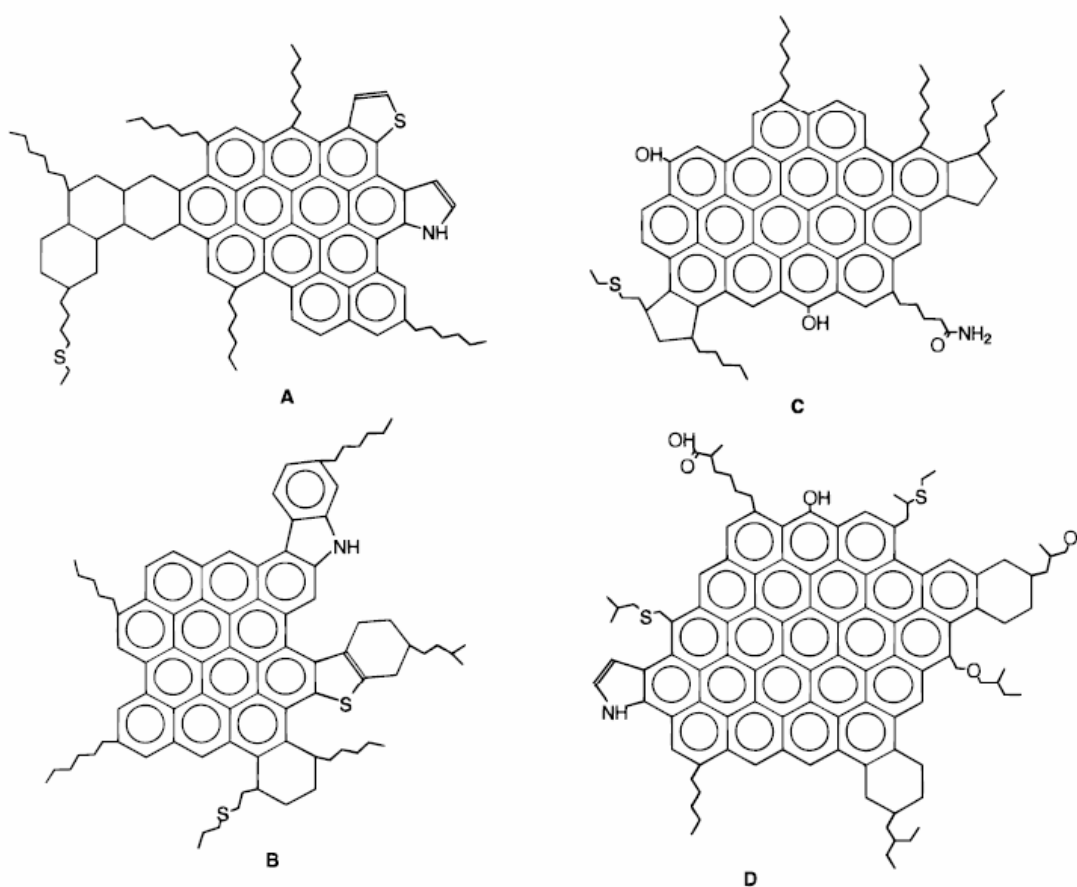
**Tabla 1.-** Parámetros Estructurales de los asfaltenos y las resinas de los crudos estudiados <sup>[5]</sup>.

<sup>a</sup> Crudo	Peso molecular	H/C <sup>a</sup>	fa <sup>b</sup>	Cl/C1 <sup>c</sup>	Ar <sup>d</sup>
<b>Resinas</b>					
<b>A</b>	800	1.40	0.38	0.79	6
<b>B</b>	636	1.46	0.35	0.54	4
<b>C</b>	615	1.36	0.41	0.66	5
<b>D</b>	975	1.29	0.43	1.10	9
<b>Asfaltenos</b>					
<b>A</b>	1308	1.22	0.46	1.48	14
<b>B</b>	1158	1.11	0.53	1.52	14
<b>C</b>	1212	0.99	0.60	1.72	17
<b>D</b>	1621	0.96	0.60	2.09	23

<sup>a</sup> Relación hidrogeno entre carbono. <sup>b</sup> Aromaticidad (relación de carbonos aromáticos entre el total de carbonos). <sup>c</sup> Índice de condensación aromática (relación entre carbonos aromáticos y carbonos no aromáticos). <sup>d</sup> Numero de anillos aromáticos. <sup>[5]</sup>

Después de observar los resultados arrojados por los parámetros estructurales evaluados concluyen que las resinas no presentan diferencias significativas pero se observan algunas tendencias ya que las resinas de crudos inestables (C y D) presentan una menor relación H/C y una mayor aromaticidad con respecto a las resinas de crudos estables (A y B); mientras que los asfaltenos

presentan diferencias en la que los asfaltenos de crudo inestable muestran deficiencia de hidrógenos, mayor aromaticidad, mayor grado de condensación aromática y mayor cantidad de anillos aromáticos, que aquellos asfaltenos de crudo estable. En la figura 5 se muestra los modelos estructuras promedio para 4 fracciones de crudos.



**Figura 5.** Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados por León y colaboradores. (A) Y (B) corresponden a asfaltenos de crudos estables, (C) y (D) a asfaltenos de crudos inestables <sup>[5]</sup>.

De acuerdo a estos resultados el comportamiento de la estabilidad del crudo estudiado fue fuertemente influenciado por las características estructurales de sus asfaltenos.

El peso molecular de los asfaltenos también es un punto de interés que ha propiciado un gran número de investigaciones durante años. En el 2005, Acevedo y Colaboradores<sup>[7]</sup> realizaron estudios sobre esto a diferentes crudos comparando los resultados obtenidos por las técnicas de espectrometría de masa con ionización por desorción laser (LDI) y osmometría de presión de vapor (VPO), obteniendo como resultado que para los asfaltenos el valor promedio del peso molecular en número (Mn) se encuentra en el rango de  $1900\pm 200$  y el promedio de peso molecular en masa (Mw) se encuentra en el rango de  $3200\pm 400$ ; siendo estos valores independientes de los tipos de asfaltenos estudiados.

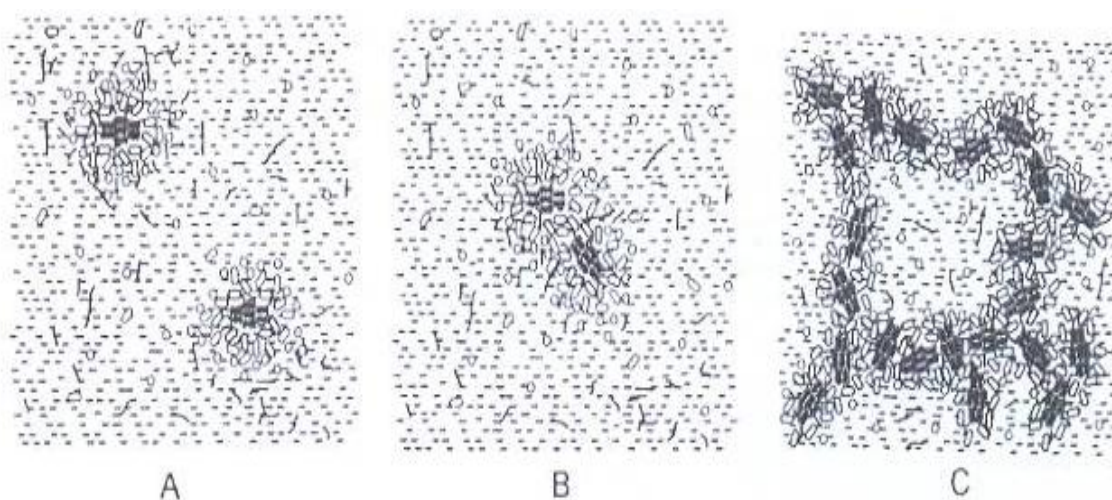
A continuación se presentaran algunas características importantes <sup>[2, 3, 7]</sup> de los asfaltenos:

- Son sólidos de color marrón oscuro.
- Constituyen entre el 0% y el 20% de la masa total del crudo.
- Son solubles en solventes orgánicos relativamente polares, como tolueno, benceno y THF.
- Poseen alto peso molecular.
- Presentan un carácter aromático elevado.
- Poseen heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre y en ciertas ocasiones metales como vanadio y níquel.
- Sus características estructurales influyen en la estabilidad del crudo que los contiene.
- Establecen, entre ellos y con ciertos compuestos presentes en su entorno, interacciones de van der Waals, interacciones de carácter  $\pi$ - $\pi$  y formación de puentes de hidrógeno.
- Son de naturaleza coloidal, ya que se encuentran dispersos en el crudo.
- Son Polidispersos ( $M_w/M_n > 1$ ); su peso molecular promedio en masa es mayor que el peso molecular en número.

- Poseen una relación H/C promedio de 1 a 1,15.

## 2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos.

Para intentar explicar la naturaleza coloidal de los asfaltenos Nellensteyn, Pfeiffer y Saal <sup>[8]</sup> en 1939, propusieron que los componentes asfálticos deberían ser vistos como una dispersión coloidal. De acuerdo a la teoría coloidal, las moléculas de asfaltenos están rodeados por moléculas de resinas, que hacen transición de asfaltenos altamente polares a crudos relativamente no polares.



**Figura 6.** Modelo de peptización propuesto por Pfeiffer y Saal <sup>[8]</sup>

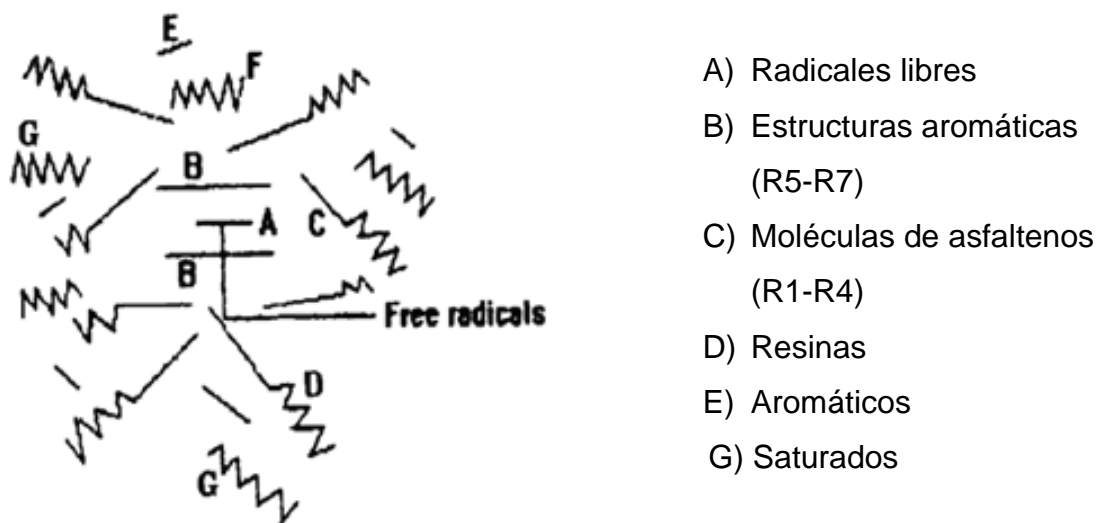
La figura 6 muestra un modelo de peptización en el cual los asfaltenos forman el centro de algún ente micelar rodeado y estabilizado por las resinas y por otros constituyentes del crudo (figura A); sin embargo cuando un déficit de resinas se presenta, se crean fuerzas de atracción que ocasionan la asociación entre las entidades polares (figura B), y por último dan lugar a la formación de grandes agregados (figura C).

Murzakov<sup>[9]</sup> y colaboradores en el año de 1981, plantearon que los asfaltenos en residuos petroleros son generalmente considerados que pueden existir en estado coloidal. La capa que rodea las partículas coloidales es formada por hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular y componentes de superficies activas de las resinas y ácidos polinafténicos.

Muchos investigadores han ignorado el rol de las resinas como componentes básicos de la capa solvatante que rodean las partículas coloidales o asfaltenos, que es quien podría incrementar la estabilidad coloidal de tales sistemas.

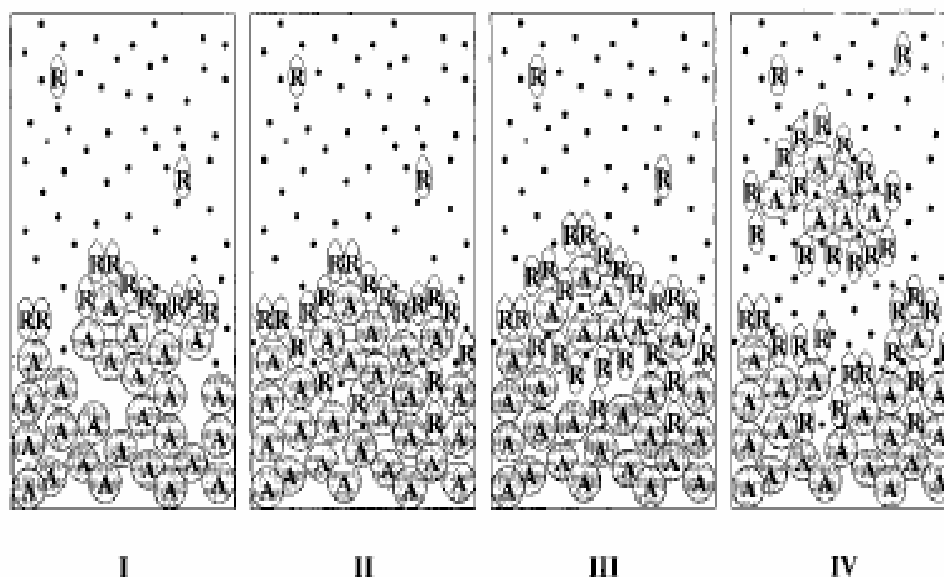
La estabilidad coloidal de sistemas dispersos que contienen asfaltenos fue estudiada por análisis de sedimentación gravimétrico; se encontró que el efecto estabilizante de las resinas sobre sistemas dispersivos asfaltenos/n-heptano es más pronunciado, al hacer un incremento en la concentración de resinas esto puede ser explicado de la siguiente manera: cuando la polaridad y las superficies activas son adsorbidas sobre la superficie de los agregados de asfaltenos forman capas solvantes; las moléculas de resinas penetran dentro de los microporos entre las partículas de contacto de asfaltenos y producen un efecto de desunión, incrementando así la dispersidad de los asfaltenos.

Acevedo y colaboradores en 1997<sup>[10]</sup>, en estudios hechos a muestras de asfaltenos de crudo Cerro Negro los cuales fueron divididos en 14 fracciones usando fraccionamiento de diálisis y empleando como extractor de solventes mezclas de tetrahidrofurano-acetona, siete extractos y sus correspondiente residuos fueron obtenidos y analizados por diferentes métodos: VPO, análisis elemental, solubilidad entre otros; los resultados obtenidos indican que los asfaltenos presentan carácter coloidal y para esto se presenta la estructura dada en la figura 7 donde se observa la radicales libres los cuales están rodeados de compuestos en los que el carácter alifático aumenta a medida que se alejan del centro a la periferia.



**Figura 7.** Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos propuesta por Acevedo y colaboradores.<sup>[10]</sup>

León y col<sup>[15]</sup>, en el 2002 proponen un modelo de estabilización de los asfaltenos en el cual las resinas son incorporadas dentro de los asfaltenos ayudándolos a dispersarse en el solvente. En este modelo se sigue la siguiente secuencia de pasos: I) formación de una capa de resinas sobre la superficie de asfaltenos luego, II) ocurre la penetración de la resinas dentro de la estructura porosa de los asfaltenos, conduciendo así al III) rompimiento de la estructura de asfaltenos por las resinas, lo que permite VI) la dispersión de partículas asfaltenos resinas en el solvente. En la figura 8 se muestra la representación esquemática propuesta por los autores para cada uno de los pasos.



**Figura 8.** Modelo de estabilización de asfaltenos propuesto por León y col. <sup>[15]</sup>

### 2.3.- Sistemas de agregación de los asfaltenos.

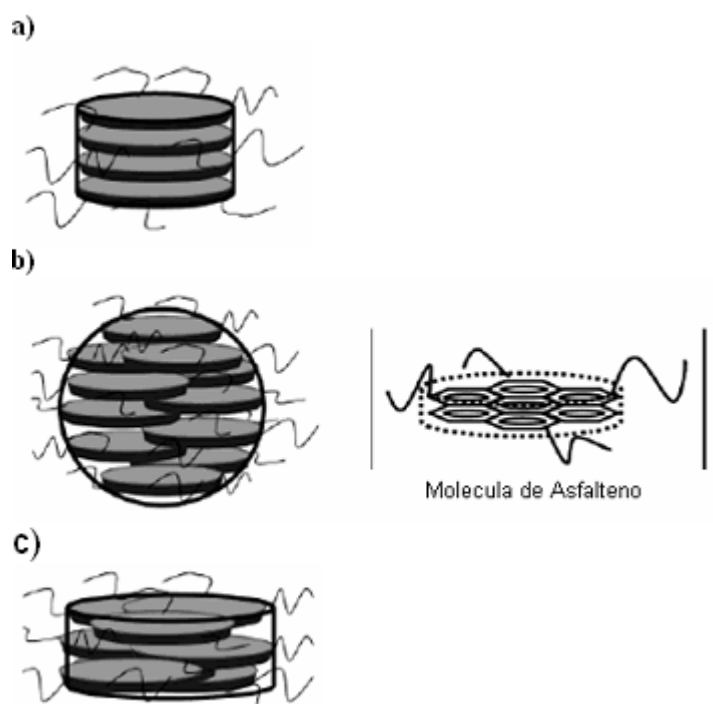
Hung y colaboradores<sup>[11]</sup> en el año 2005, con el fin de estudiar la cinética de los asfaltenos en crudos de diferente estabilidad (Boscan y Furrial) haciendo uso de la microscopía confocal, plantearon que dos de las teorías más empleadas para explicar la agregación de los asfaltenos son los conocidos como: agregación limitada por la difusión (DLA) y agregación limitada por reacción (RLA), la cual predice el posible mecanismo de agregación de asfaltenos similar al observado en sistemas coloidales clásicos.

La agregación limitada por la difusión se basa en el crecimiento del agregado a partir de una partícula fija, a la cual se le unen a otras partículas que están en difusión.

La agregación limitada por reacción plantea que durante la agregación las partículas deben tocarse unas con otras varias veces antes de quedar unidas provocando que el agregado sea mucho más denso y compacto.

Después de dichos planteamientos los autores <sup>[11]</sup> obtuvieron que el proceso de agregación para el crudo Boscan es inicialmente determinado por la difusión de los agregados y las interacciones atractivas entre floculo y agregados de asfaltenos; mientras que el proceso de agregación para el crudo Furrial ocurre en la etapa inicial debido al incremento en el número de partículas y no por el crecimiento de la partícula hasta alcanzar un límite, donde el proceso de agregación llega a tornarse por la difusión de partículas coloidales.

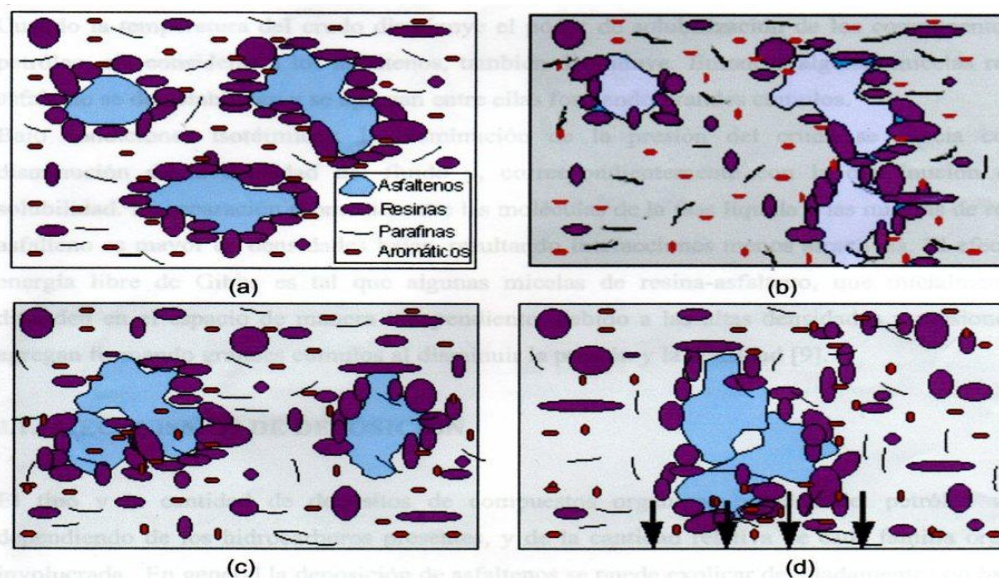
Rogel en el 2005 <sup>[12]</sup>, planteo un modelo de agregación, donde describe a los agregados de asfaltenos que son actualmente descritos por un núcleo aromático rodeados por cadenas alifáticas. Según este modelo los núcleos aromáticos están compuestos por anillos apilados, uno encima del otro, a distancias repetidas de algunos 3,5 a 3,7 Å. La atracción de las moléculas de asfaltenos es atribuida a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las estructuras. Por otro lado las cadenas alifáticas inducen a la repulsión estérica entre anillos aromáticos y actúan inhibiendo la floculación. En fin, los asfaltenos son considerados como generadores de moléculas asfalténicas apiladas como se muestra en la figura 9. Aquí se presentan tres formas consideradas como agregados de asfaltenos: cilindro, esfera y disco.



**Figura 9.** Representación esquemática de agregados de asfaltenos: a) cilindro, b) esferas, y c) disco <sup>[12]</sup>.

Delgado en el 2006<sup>[3]</sup>, presume que los asfaltenos, considerados como la fracción más pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal, debido a que las partículas asfálticas dispersas en fase continua se encuentran rodeadas por las resinas en forma micelar. Los asfaltenos en el crudo se difunden siguiendo un movimiento aleatorio Browniano (Figura 10a); las resinas son las responsables de mantener a los asfaltenos dispersos o separados manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que las fuerzas de repulsión electrostáticas son mayores que la fuerza de repulsión de van der Waals. Sí, a este sistema se le inyecta un solvente ionizador (n-pentano, tolueno, etc.) o existe alguna perturbación físico-química ocasionada en el campo petrolífero (como las que suceden en la producción de pozos), las resinas comienzan abandonar a los coloides de asfaltenos, que al quedar libres de resinas comienzan asociarse y formar agregados de tamaños variables (Figura 10b y 10c) hasta flocular, luego estos flóculos, pueden continuar la

asociación hasta alcanzar un tamaño lo suficientemente grande para precipitar (Figura 10d)



**Figura 10.** Fenómeno de agregación de los asfaltenos. (a) asfaltenos en estado coloidal, peptizados por resinas, (b) después de inyectar un solvente ionizador las resinas abandonan a los asfaltenos. (c) si en un recorrido dos asfaltenos hacen contacto en áreas libres de resinas, entonces quedan pegados formando cúmulos<sup>[3]</sup>.

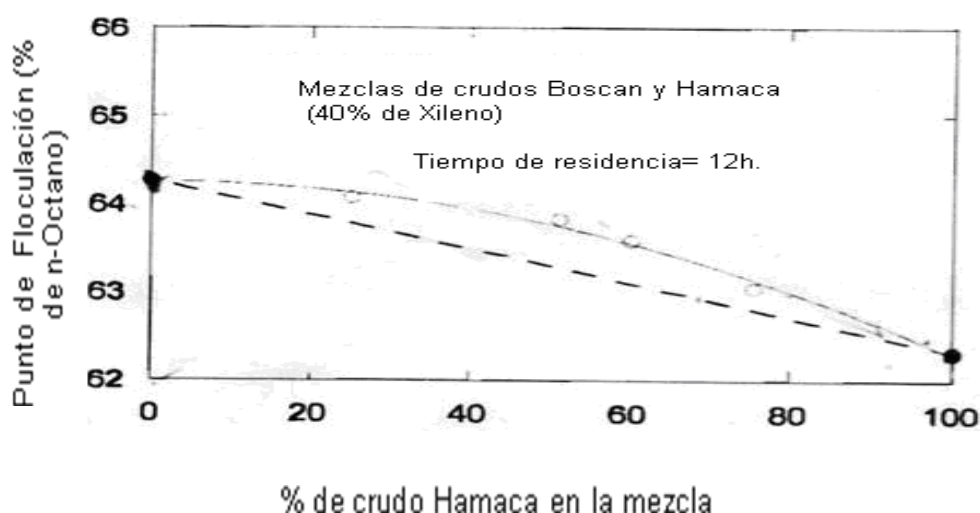
#### 2.4.- Efecto peptizante de las resinas en las partículas coloidales de los asfaltenos.

Durante el estudio de la agregación de los asfaltenos es importante tener en cuenta las investigaciones realizadas, sobre el efecto de las resinas concerniente a las interacciones asfaltenos- asfaltenos las cuales se presentaran a continuación:

Carnahan <sup>[13]</sup>, N. y colaboradores en el año 1999, en estudios para examinar la propiedades de las resinas extraídas del crudo Boscan y Hamaca en el punto de floculación de los asfaltenos de estos crudos, definieron lo que se menciona como resinas I y resinas.

- **Resinas I:** este tipo de resinas son las adsorbidas por los asfaltenos al momento de la precipitación.
- **Resinas II:** consideraron a este tipo de resinas como las que se encuentran con los maltenos al momento de la precipitación de asfaltenos.

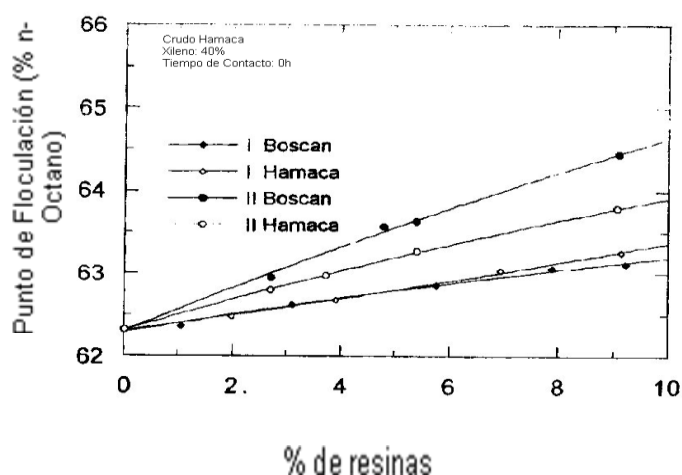
En los resultados de esta investigación se encuentra el estudio de los puntos de floculación individuales y para mezclas de ambos crudos (Boscan y Hamaca) como se puede observar en la figura 11; aquí el punto de floculación para el crudo Boscan es mayor que para crudo Hamaca; esto se debe a que el crudo Boscan es un crudo con mayor estabilidad que el crudo Hamaca.



**Figura 11.** Puntos de floculación para mezclas de crudo Boscan y Hamaca <sup>[13]</sup>

Al observar la figura anterior podemos visualizar que el punto de floculación para la mezcla de ambos crudos siempre es mayor que la línea promedio entre los puntos de floculación individuales de cada crudo, por lo que ellos plantean que los asfaltenos de crudo Boscan presenta sustancias que no solo estabilicen sus asfaltenos sino también a asfaltenos provenientes de otros crudos.

Seguido a esto se estudio el punto de floculación para asfaltenos de crudo Hamaca a distintas concentraciones de resinas I y II provenientes de los crudos Boscan y Hamaca encontrándose la siguiente figura:

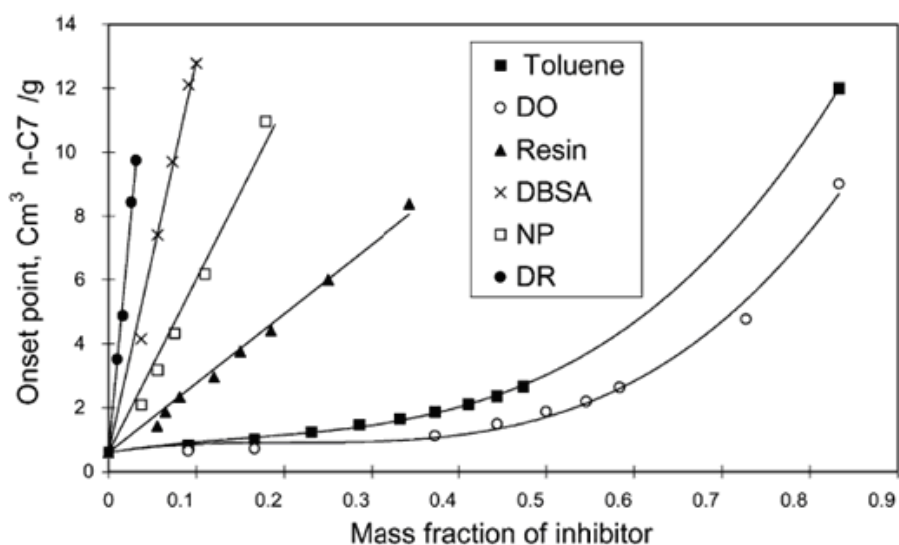


**Figura 12.** Efecto de las resinas I y II sobre el punto de floculación de crudo Hamaca <sup>[13]</sup>.

Como se puede observar en la figura 12, las resinas II presentan mayor punto de floculación que las resinas I, indicando de esta manera que las resinas II poseen un mejor efecto estabilizante sobre los asfaltenos; también se observan diferencias en el punto de floculación de los asfaltenos crudo Hamaca en presencia de las resinas II de ambos crudos; ya que en presencia de resinas II de crudo Boscan el punto de floculación de los asfaltenos Hamaca es mayor que en presencia de sus mismas resinas II, lo que indica que las resinas II de crudo Boscan poseen mejor efecto estabilizante que las resinas II del crudo Hamaca.

Al Sahhaf <sup>[14]</sup>, y colaboradores en el año 2001, en sus estudios acerca de la posibilidad de usar Crudo desalfatado (DO) o resinas (R) obtenidas del crudo Kuwaití para inhibir la precipitación de asfaltenos de tal crudo cuando es añadido un agente precipitante como el n-heptano. Aquí también se estudio el efecto que produce surfactantes tales como: Nonilfenol (NP), ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA), dodecilresorcinol (DR). En este trabajo el punto de floculación fue determinado usando espectroscopía UV, debido al decrecimiento en la densidad óptica cuando los asfaltenos comienzan a precipitar.

Algunos de los resultados de esta investigación se ilustran en la figura 13 donde se representa la fracción molar de inhibidor en función del punto de floculación añadiendo n-heptano a la solución.



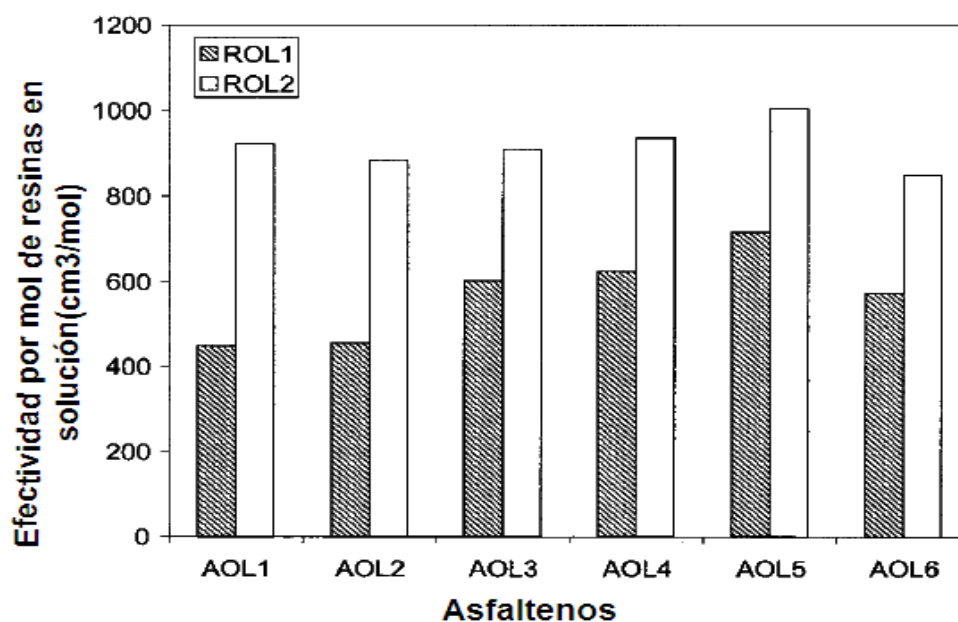
**Figura 13.** Efecto de Tolueno (T), crudo desasfaltado (DO), resinas (R), ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA), nonilfenol (NP) y dodecilresorcinol (DR) sobre el punto de floculación de los asfaltenos Kuwaití. <sup>[14]</sup>

Se observa que el tolueno presentó un efecto inhibitor muy pobre a pesar que los asfaltenos se disuelven en él, la razón es que no contiene grupos polares que le

permitan establecer interacciones de tipo ácido-base con los asfaltenos y por ende no logran adsorberse efectivamente sobre la superficie asfáltica para alcanzar su estabilización; también encuentran que las resinas tienen un efecto inhibitor modesto, por tanto se plantean que la efectividad de cualquier inhibidor se determina por la interacción ácido-base la cual causa la adsorción de los inhibidores en la superficie de las moléculas de asfaltenos obteniéndose así el siguiente orden de efectividad de los inhibidores utilizados:

DR > DBSA > NP > R > T > DO.

León y colaboradores<sup>[15]</sup>, estudiaron la efectividad de las resinas provenientes de crudos inestables (ROL1) y estables (ROL2) sobre el punto de floculación de asfaltenos provenientes de diferentes superficies como se muestra en la figura 14 encontrándose que la efectividad siempre fue mayor por parte de las resinas de crudos estables; este hecho se le atribuye a las diferentes características estructurales que presentan cada tipo de resinas, ya que las resinas de crudos estables ROL2 presentan una mayor aromaticidad y por tanto sus interacciones promedio con los asfaltenos se esperan sean más efectivas.



$$\frac{[(\text{Pto de floculación asfaltenos} + \text{resinas}) - (\text{Pto de floculación de asfaltenos})]}{\text{Moles de resina en solución}}$$

Moles de resina en solución

**Figura 14.** Efectividad de las resinas para estabilizar las diferentes superficies de asfaltenos <sup>[15]</sup>.

## 2.5.- Determinación del umbral de floculación.

En principio se puede definir la floculación <sup>[3]</sup> como la aglomeración de coloides en agregados que tienen un tamaño mucho mayor que el de los coloides individuales.

El umbral de floculación <sup>[16]</sup> es un parámetro utilizado para evaluar la medida del inicio de la formación de los floculos de asfaltenos en función de la cantidad de agente precipitante para que esto ocurra.

Para evaluar este parámetro se han creado diferentes métodos en los que principalmente se basan es en la agregación de agente precipitante a una cantidad determinada de solución de asfaltenos o crudo para evaluar la formación de los agregados y luego la floculación.

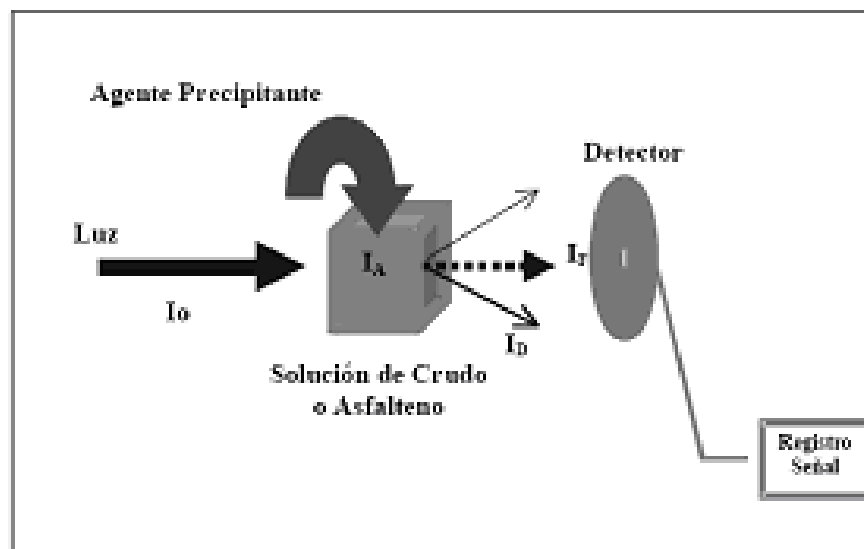
A continuación se mencionan algunas técnicas o métodos los cuales fueron de utilidad para determinar el umbral de floculación <sup>[16]</sup>:

- La prueba de la mancha de Oliensis
- Valor P-SHELL
- Dispersión de la radiación (Luz, Neutrones y Rayos X).
- Viscosimetría
- Espectroscopia fluorescente, entre otras.

Durante los últimos años la técnica más utilizada para estudiar el umbral de floculación por muchos investigadores es la dispersión de luz <sup>[16]</sup>; la cual consiste en hacer incidir un haz de luz (con intensidad  $I_0$ ) a través de una celda con paso óptico conocido, la cual contiene una solución de crudo o asfaltenos en la que se induce la agregación y floculación de asfaltenos (Figura 15). El proceso global consiste en adicionar a velocidad constante un agente precipitante sobre la solución, la cual se hace circular a través de la celda, y la relación entre la intensidad de luz transmitida y la intensidad inicial se asocia con los procesos que ocurren por la dispersión ( $I_D$ ) causada por los flóculos de asfaltenos que se van generando. La ecuación 1 expresa la relación de intensidades.

$$I_F = I_0 e^{-L(A+D+\dots)} \quad (1)$$

Donde,  $I_F$  es la intensidad detectada,  $I_0$  intensidad inicial de haz y los coeficientes A, D, pertenecen a los diferentes factores dispersante del haz de luz.



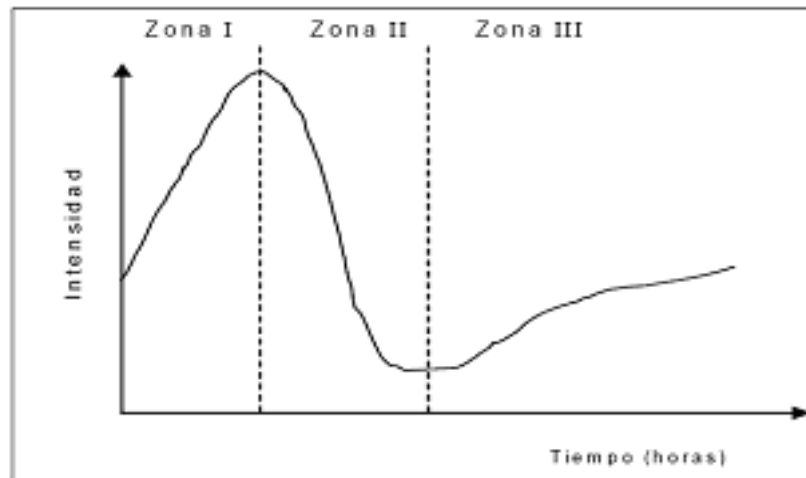
**Figura 15.** Esquema general que representa el proceso implicado en la determinación del umbral de floculación por la técnica de dispersión de luz <sup>[16]</sup>.

De tal modo, el umbral de floculación es definido como la cantidad de agente precipitante necesaria para obtener el máximo de intensidad de luz detectada, la cual corresponde al comienzo de agregación y floculación de asfaltos.

Muchos estudios se han realizado usando esta técnica aquí se plantearan algunos de ellos:

Horst, L. <sup>[17]</sup> y colaboradores determinaron el punto de floculación a partir de la técnica de dispersión de luz para investigar la influencia de diferentes factores en la estabilidad de sistemas coloidales en crudos.

En la figura 16 se muestra la medida de intensidad de la luz como una función de la cantidad añadida de precipitante obtenidas por ellos al momento de sus estudios.



**Figura 16.** Perfil de intensidad en función de la adición de un agente precipitante <sup>[17]</sup>.

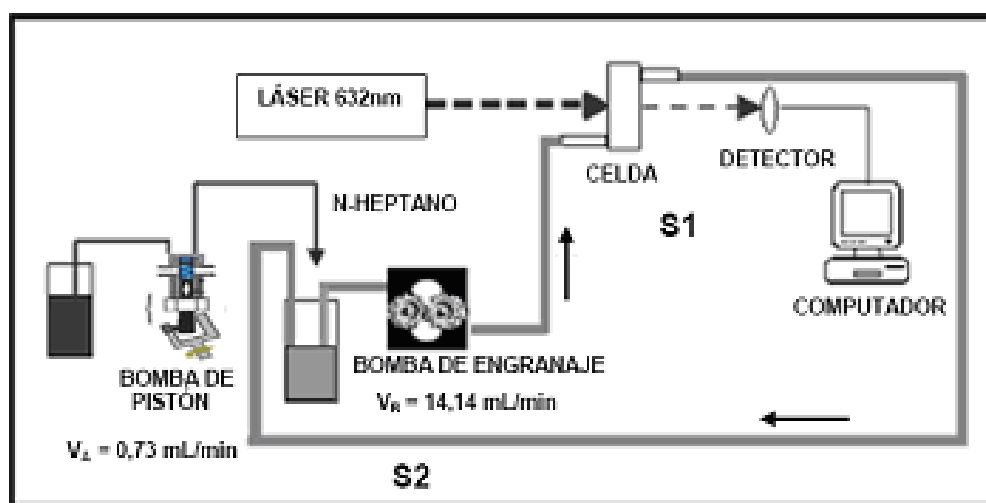
El fenómeno fue observado durante el tiempo, y se describe de la siguiente manera:

- **Zona I:** Aumento de la intensidad de luz debido a la dilución de la muestra por adición de agente precipitante.
- **Zona II:** Disminución de la intensidad de luz debido al inicio de la Floculación o agregación del coloide asfáltico, el cual origina dispersión de la radiación.
- **Zona III:** Las partículas floculadas comienzan a sedimentar, lo que trae como consecuencia que la intensidad de radiación se incremente por un efecto de dilución.

El máximo de la intensidad de la luz es definido como el punto de floculación.

En el año 2008 Vázquez y colaboradores<sup>[18]</sup>, en sus estudios sobre el efecto de la fracción ácida extraída de crudo sobre la floculación de los asfaltenos empleó el sistema desarrollado por Reyes en el 2002 (figura 17), y finalmente modificado por el Laboratorio de Láser y el Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos; este será el sistema empleado en este trabajo para evaluar la eficiencia de las fracciones de resinas I y resinas II como estabilizadores en la floculación de asfaltenos. El equipo se explicará a continuación:

El equipo posee dos sistemas; en el primero se encuentra la parte óptica por la cual se determina el umbral de floculación por dispersión de luz (S1) y el segundo contiene el agente precipitante y se encarga de su adición y agitación (S2).



**Figura 17.** Esquema del equipo empleado para la realización de los ensayos de dispersión de luz<sup>[18]</sup>.

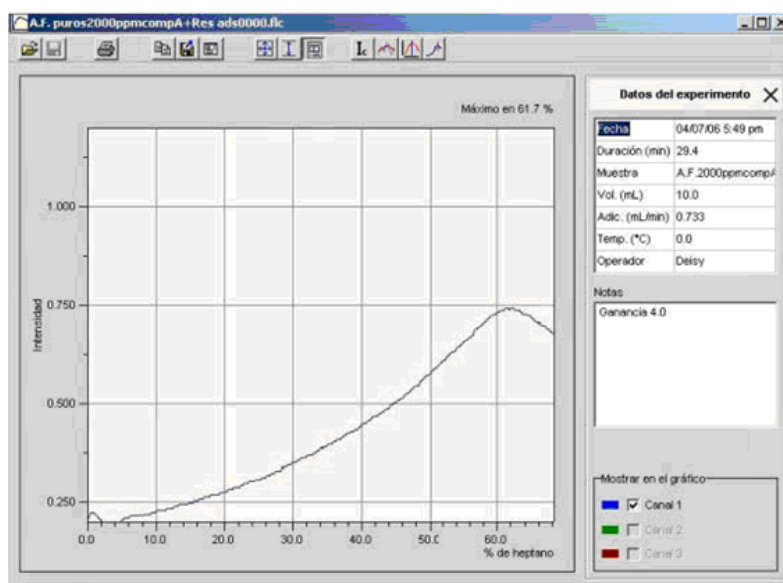
La adquisición de datos, a tiempo real, se lleva a cabo de manera automática, empleando el software FLOC RD®, el cual suministra un reporte (Figura 18), que muestra el perfil de intensidad de radiación transmitida en función del volumen de n-heptano añadido, bien sea en mL o en % v/v. La cantidad de n-heptano añadido

para alcanzar el máximo de intensidad del perfil registrado, lo obtiene directamente el software mediante ajustes matemáticos, lo cual lo hace independiente de la subjetividad del analista. El parámetro de respuesta empleado para la evaluación de los resultados obtenidos, perfiles de intensidad de radiación transmitida en los diferentes análisis llevados a cabo, fue definido como volumen de n-heptano (mL) por gramos de muestra, crudo o asfaltenos, en el máximo de intensidad de las señales registradas.

La capacidad desempeñada por los aditivos empleados, para modificar el punto de floculación, se determinó calculando la diferencia entre los parámetros de respuesta de soluciones, en presencia y ausencia de tales especies, por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Estabilización: } \frac{F_A - F_0}{F_0} \times 100 \quad (2)$$

Donde,  $F_A$  corresponde al punto de floculación de soluciones en presencia de modificador y,  $F_0$  el punto de floculación de las soluciones en ausencia de aditivos. En esta definición, un valor positivo indica que el aditivo estabiliza el sistema evaluado y, por el contrario, un valor negativo indica que el modificador desestabiliza tal sistema. La magnitud, representa el grado de estabilización o desestabilización.



**Figura 18.** Reporte en pantalla del software FLOC RD® empleado para la adquisición de datos. <sup>[18]</sup>

### **3.- OBJETIVOS**

#### **3.1.- Objetivo General.**

- ✓ Obtención de resinas I y resinas II y evaluar su efecto estabilizador sobre los sistemas coloidales de asfaltenos en solución de tolueno a través del umbral de floculación.

#### **3.2.- Objetivos específicos.**

- ✓ Obtener muestras de resinas I, resinas II y asfaltenos de crudos venezolanos de diferente estabilidad.
- ✓ Efecto de la concentración de resinas I y resinas II sobre el umbral de floculación.
- ✓ Establecer diferencias o semejanzas entre resinas I y resinas II sobre el efecto estabilizador de asfaltenos en solución con tolueno y su relación con la procedencia de las muestras.
- ✓ Correlación entre comportamiento modificador de floculación de asfaltenos y las características estructurales de resinas I y resinas II.

## 4.- PARTE EXPERIMENTAL.

### 4.1.- Materiales

#### ✓ Crudos

Las muestras empleadas en la realización de este trabajo consistieron en crudos venezolanos los cuales poseen características presentes en la tabla 2:

**Tabla 2.-** Características de los crudos estudiados <sup>[18,19]</sup>.

Crudos	Estabilidad operacional	°API	%Asfaltenos <sup>(a)</sup>	Procedencia
Furrial	Inestable	21	3,9	Cuenca Oriental, Monagas
Carabobo (Cerro Negro)	Estable	9	10,1	Faja Petrolífera del Orinoco

(a) Determinado por gravimetría.

#### ✓ Reactivos

- ✓ n-Heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), Grado HPLC, Allied Signal.
- ✓ Tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), Grado HPLC, Allied Signal.
- ✓ Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), Grado HPLC, Allied Signal.
- ✓ Metanol (CH<sub>3</sub>OH), Grado PA, Riedel-de Haën.
- ✓ Silica gel para cromatografía. 60A; 0,006-0,2mm, Sharlau.

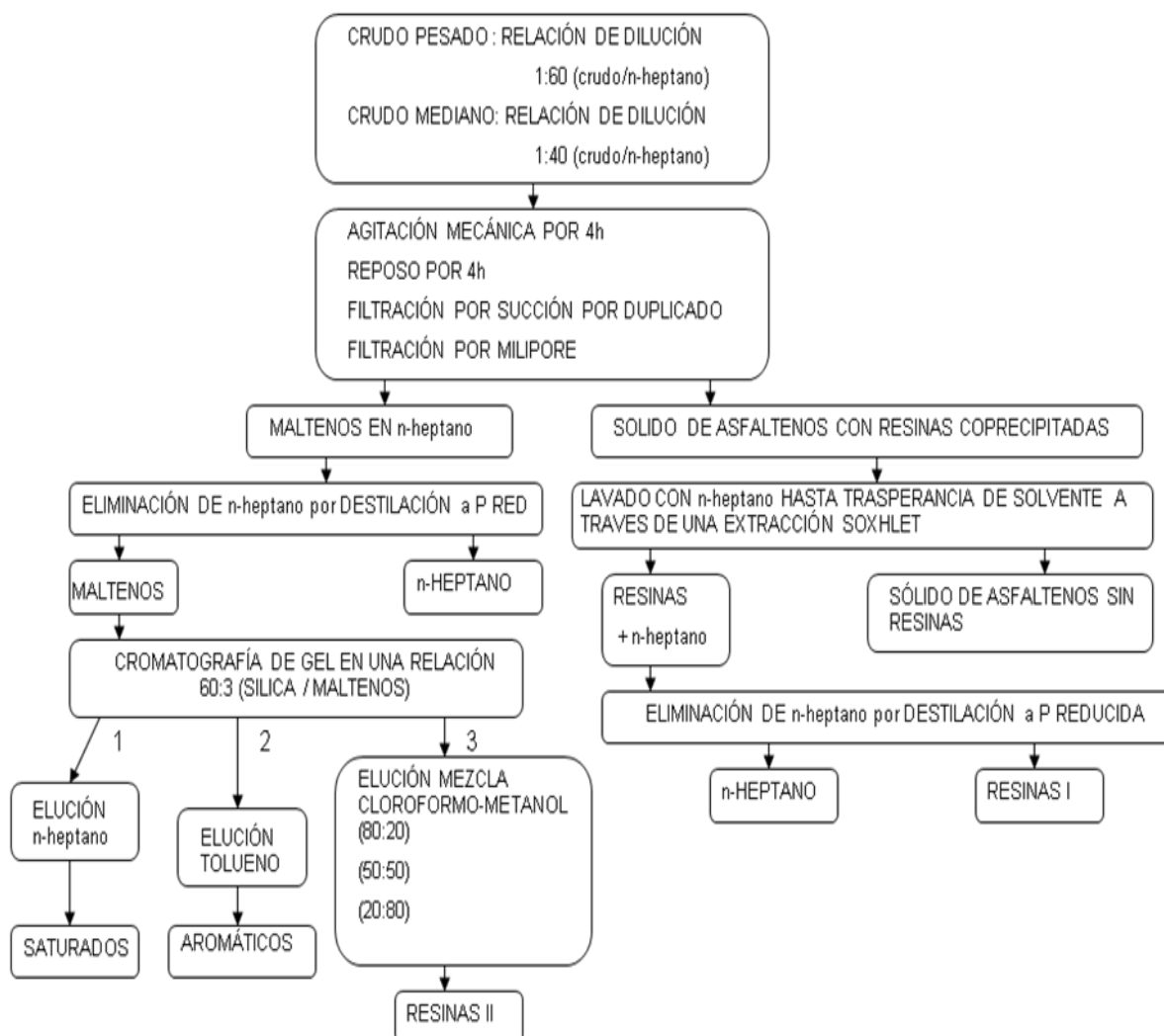
### 4.2.- Equipos.

Para evaluar el efecto peptizante de las resinas I y las resinas II sobre la floculación de los asfaltenos de crudos con diferentes estabilidad se utilizo el equipo

descrito de manera detallada en la revisión bibliográfica, el cual fue diseñado por Reyes en el 2002<sup>[18]</sup> y modificado posteriormente por el Laboratorio de Laser y el Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, UCV.

#### **4.3.- Obtención de asfaltenos, resinas I y resinas II:**

Es importante recordar en este punto, que las resinas I son aquellas que coprecipitan con los asfaltenos y las resinas II son las que están remanentes en los maltenos. Para la obtención de cada una de estas resinas como la de asfaltenos se utilizó el esquema general de separación presente en la figura 19.



**Figura 19.** Esquema para la obtención de las fracciones de Asfaltenos, Resinas I y Resinas II a partir del crudo.

Es importante destacar:

- ✓ Las resinas I antes de la eliminación del solvente (n-heptano) fueron filtradas por gravedad con la finalidad de eliminar las trazas de asfaltenos que pudieran haber contaminado el balón al momento de la obtención.
- ✓ Las resinas II que se encontraban en una mezcla de cloroformo-metanol fueron filtradas por milipore mediante una membrana de teflón para eliminar los restos de sílica que

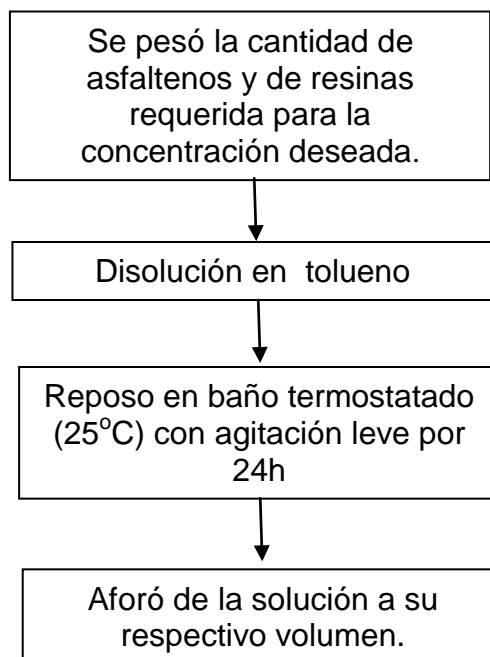
podieron ser arrastrados de la columna cromatográfica; al igual se hizo con las muestras de saturados y aromáticos.

- ✓ La elución de los distintos solventes a través de la columna cromatográfica fue en caliente
- ✓ La eliminación del solvente de ambas muestras de resinas se realizó mediante destilación a presión reducida y seguido a esto se sometieron a un proceso de secado en una estufa de vacío a 50°C.

#### **4.4.- Preparación de soluciones de asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas.**

Para la realización del estudio sobre si existen o no diferencias sobre el efecto de estabilización de las resinas I y resinas II sobre asfaltenos provenientes de los crudos empleados en este trabajo; se procedió a realizar estudios de floculación de asfaltenos en solución de tolueno en presencia de ambos tipos de resinas; estas soluciones se prepararon manteniendo una concentración aproximada de 2000 mg/L de asfaltenos y variando la concentración de resinas en el rango de 0 a 9000 mg/L. Las concentraciones empleadas en estos análisis, fueron optimizadas de tal manera que su densidad óptica fuese adecuada para el registro de señal de transmisión de radiación, en la realización de experimentos de dispersión de luz.

La preparación de soluciones en presencia de ambos tipos de resinas, se llevó a cabo según el esquema presente en la figura 20:



**Figura 20.** Esquema para la preparación de soluciones de asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas.

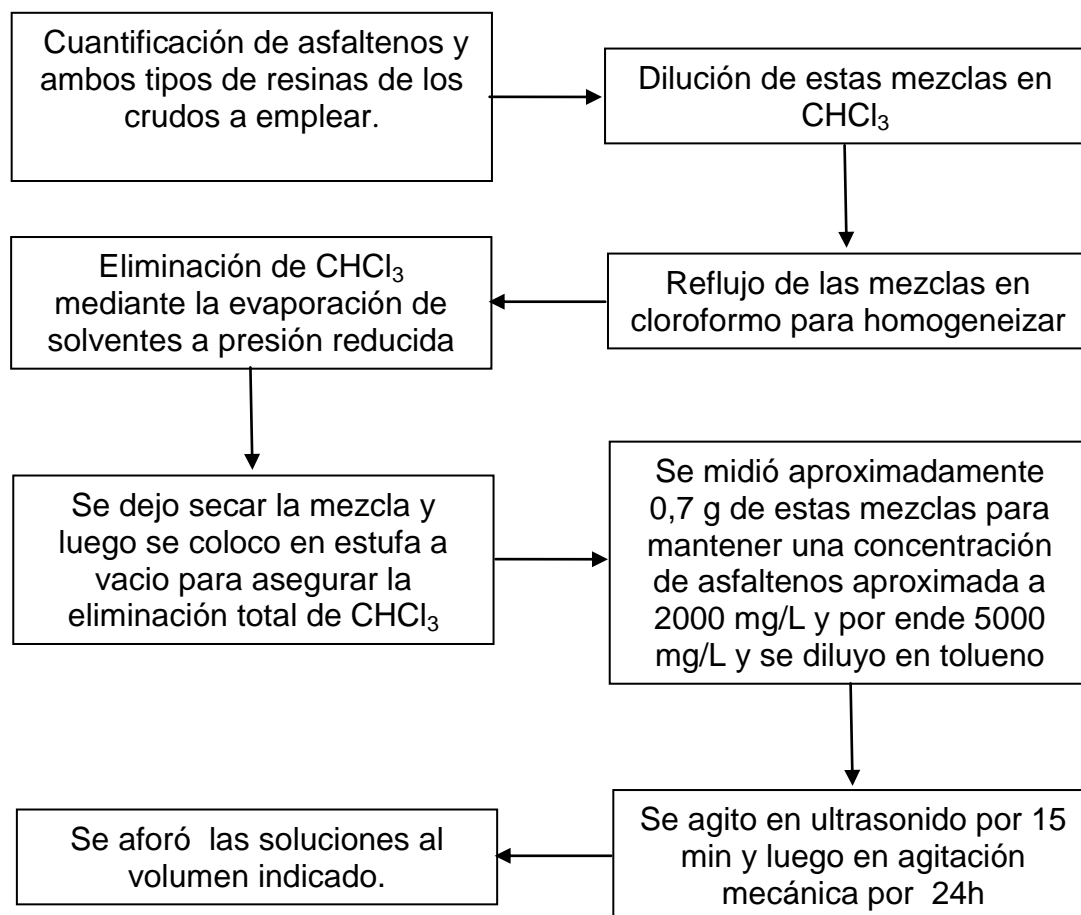
Cabe denotar que todas las soluciones se prepararon por pesada.

Los sistemas evaluados fueron resinas I y resinas II de Furrial sobre asfaltenos de Furrial; resinas I y resinas II de crudo Carabobo sobre asfaltenos Carabobo y Resinas I y Resinas II de Carabobo sobre asfaltenos de Furrial. Este último sistema permitió evaluar el efecto de estabilización de resinas provenientes de crudo estable sobre asfaltenos de crudo inestable..

#### **4.5.- Preparación de soluciones para estudios de cinética de floculación.**

Con el propósito de complementar la información acerca del papel de la resinas sobre la estabilización de asfaltenos, así como las posibles diferencias que puedan presentar la llamadas resinas I y resinas II, se realizó un estudio cinético de floculación de asfaltenos en presencia de resinas en una relación resinas/asfaltenos

de 2,5. Para esto se prepararon mezclas asfaltenos – resinas para ambos tipos de resinas con sus correspondientes asfaltenos, de acuerdo al esquema presentado en la figura 21:

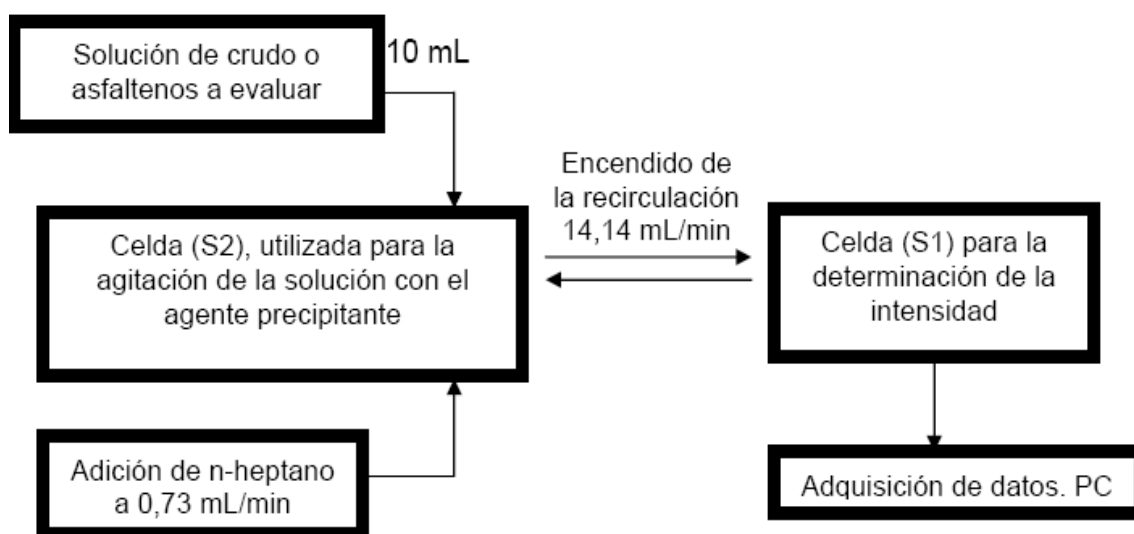


**Figura 21.** Esquema para la preparación de soluciones a las que se les realizó estudios cinéticos.

#### 4.6.- Determinación del umbral de floculación y adquisición de datos empleando el equipo de dispersión de luz.

Debido a las características del equipo se utilizaron para cada determinación de umbral de floculación 10 mL de la solución inicial. La figura 22 presenta el esquema en el cual se realizó el ensayo de floculación de asfaltenos. La solución de

asfaltenos se coloca en la celda de mezcla y se recircula a través del sistema óptico; al mismo tiempo que se adiciona n-heptano a la solución a velocidad controlada. La intensidad transmitida es adquirida por el fotodiodo y se registra en un computador como mL de n-heptano añadido, obteniendo así el perfil de intensidad para la floculación de los asfaltenos en solución.



**Figura 22.** Procedimiento para la determinación del perfil de intensidad para la floculación de asfaltenos en solución <sup>[19]</sup>.

Para el estudio cinético de las soluciones con una relación de resinas/asfaltenos aproximada de 2,5; y con una concentración de 5000 mg/L de resinas, se tomaron 10 mL de la solución a la cual se le adicionaron volúmenes correspondientes al 50 y 75 % de n-heptano necesario para alcanzar el punto de floculación. La transmisión de luz se registra en función del tiempo por un espacio de 2 horas.

## 5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Con el fin de determinar si existen diferencias entre el efecto estabilizador de las resinas tipo I y las resinas tipo II sobre los asfaltenos de los crudos utilizados en este trabajo, se procedió a evaluar el efecto de la concentración de ambos tipos de resinas sobre el umbral de floculación de asfaltenos y correlacionar este comportamiento con las características estructurales de ambos tipos de resinas encontradas en trabajos anteriores.

Para iniciar la presentación de resultados se partirá de la obtención y cuantificación de las muestras:

### 5.1.- Contenido de Saturados, Aromáticos, Resina I y II y Asfaltenos de las muestras de crudos empleadas.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2 empleado para la obtención de las distintas muestras utilizadas en este trabajo, se reporta en la Tabla 3 la composición SARA, en porcentaje, de las muestras de crudo Furrial y de crudo Carabobo.

**Tabla 3.-** Composición SARA determinada por medidas gravimétricas de los crudos Furrial y Carabobo.

Crudos	%Saturados	%Aromáticos	%Resinas		%Asfaltenos
			I	II	
<b>Furrial</b>	69,2±0,1	10,9±0,1	1,4±0,1	13,0±0,1	5,3±0,1
<b>Carabobo</b>	35,3±0,1	30,4±0,1	1,0±0,1	22,9±0,1	10,5±0,1

Ver apéndice 7 y 8 para los valores de masa empleados para el cálculo de los porcentajes presentados aquí.

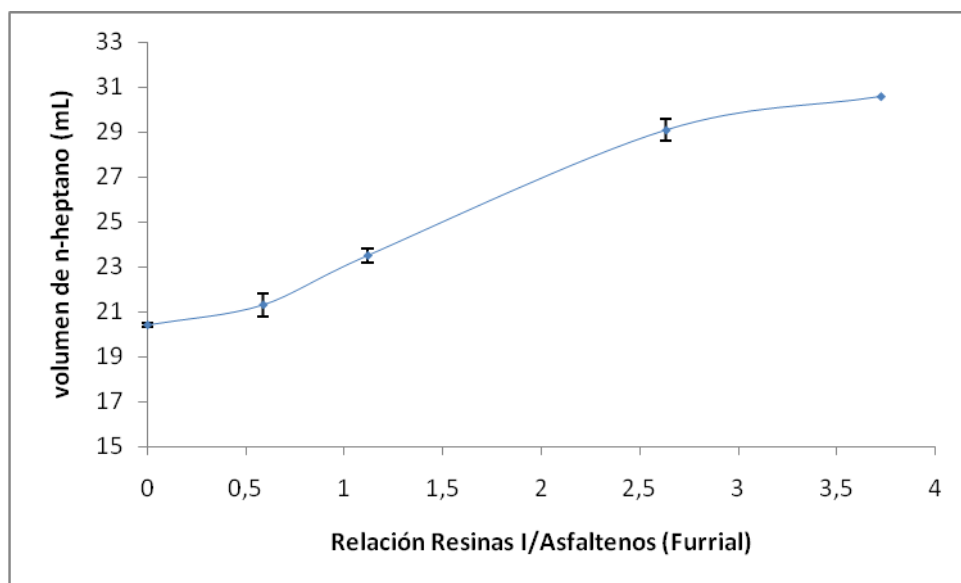
A partir de la composición SARA reportada, se destaca la diferencia en composición de resinas entre los crudos utilizados, siendo para el caso del crudo

estable (Carabobo) en mayor proporción que para el inestable. Es interesante destacar que el % de Resinas I (aquellas que coprecipitan con los asfaltenos), para ambos crudos, resultó ser muy similar e independiente del tipo de muestra. Esta similitud puede estar asociado al propio proceso de obtención de asfaltenos, el cuál ocurre por saturación de la solución con un solvente no apropiado para la separación de resinas, como lo es el n-heptano. Todo proceso de precipitación involucra un cambio de fases brusco y no selectivo que podría simplemente arrastrar una cantidad de resinas, sin que éstas estén asociadas selectivamente con la fracción asfáltica. Este razonamiento solo debe considerarse de manera especulativa y será objeto de estudios posteriores en el Laboratorio de Fisicoquímica de hidrocarburos.

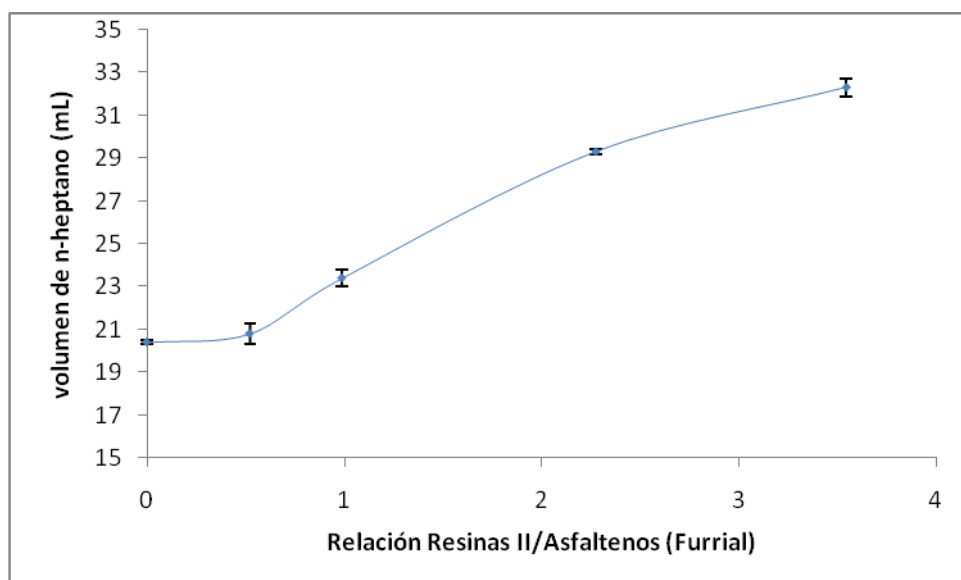
Seguido a la obtención de las muestras de resinas y de asfaltenos, se procedió a evaluar el efecto de la concentración de las resinas I y las resinas II sobre el umbral de floculación de los asfaltenos en solución; con el fin de conocer las diferencias o semejanzas de estas dos fracciones de resinas.

## **5.2.- Estudios del efecto estabilizador en la floculación de asfaltenos en solución por parte de las resinas tipo I y tipo II.**

En la literatura se encuentran trabajos en los que se afirma el efecto estabilizador que poseen las resinas sobre los asfaltenos <sup>[9,13]</sup>, por lo que resultó interesante evaluar el umbral de floculación de los asfaltenos en presencia y ausencia de ambos tipos de resinas. En las figuras 23 y 24 se muestran los resultados obtenidos al evaluar los sistemas resinas - asfaltenos provenientes de crudo Furrial.



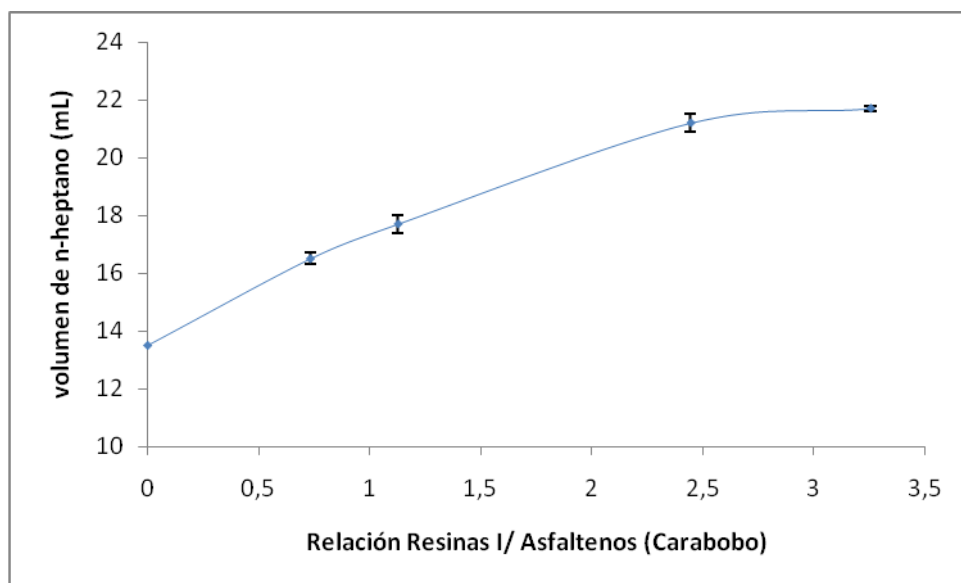
**Figura 23.** Efecto de la relación resinas I /asfaltenos de crudo Furril sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos en el apéndice 10).



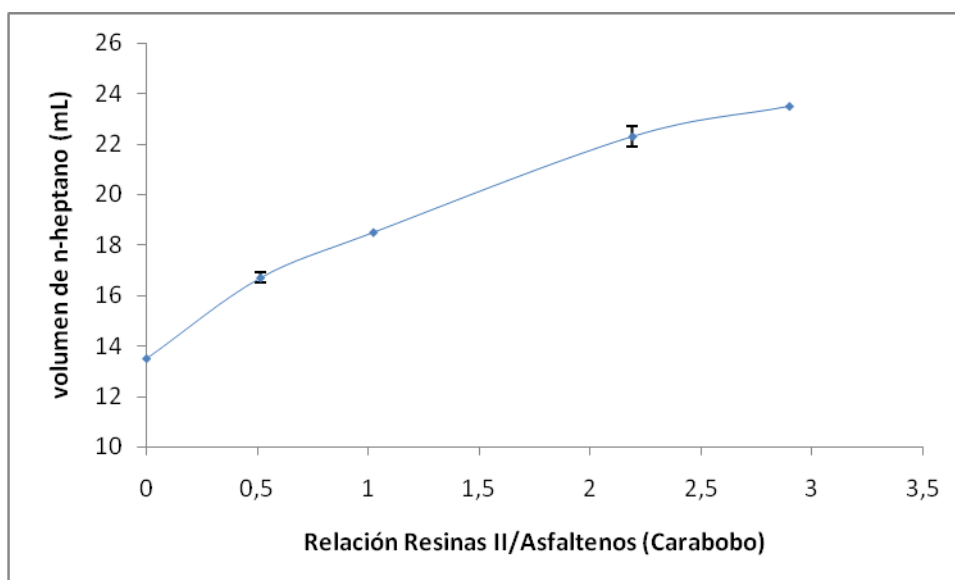
**Figura 24.** Efecto de la relación resinas II /asfaltenos de crudo Furril sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 12).

Como se observa en las figuras anteriores, las resinas I y las resinas II de crudo Furrial mostraron un aumento del umbral de floculación con la cantidad de resinas presentes, para el intervalo correspondiente 0 y 2,5 en términos de relación resinas/asfaltenos. Este resultado coincide con lo reportado por Murzacov en el año 1981<sup>[9]</sup>, en el cual afirma que el poder estabilizante de las resinas sobre los asfaltenos aumenta con su concentración en solución. Al calcular el efecto estabilizante proporcionado por las resinas I y las resinas II en función de la diferencia entre el volumen de n-heptano requerido para la floculación en ausencia y presencia de resinas, resultó en 10 mL, siendo este valor muy significativo si se recuerda que se trata de una muestra de asfaltenos proveniente de un crudo con problemas de precipitación de asfaltenos.

Con el fin de evaluar el comportamiento de floculación de asfaltenos obtenidos a partir de crudos estables en presencia de resinas provenientes del mismo crudo, se realizó el estudio empleando muestras obtenidas a partir de crudo Carabobo, el cual es un crudo estable. En las figuras 25 y 26 se muestran los resultados obtenidos.



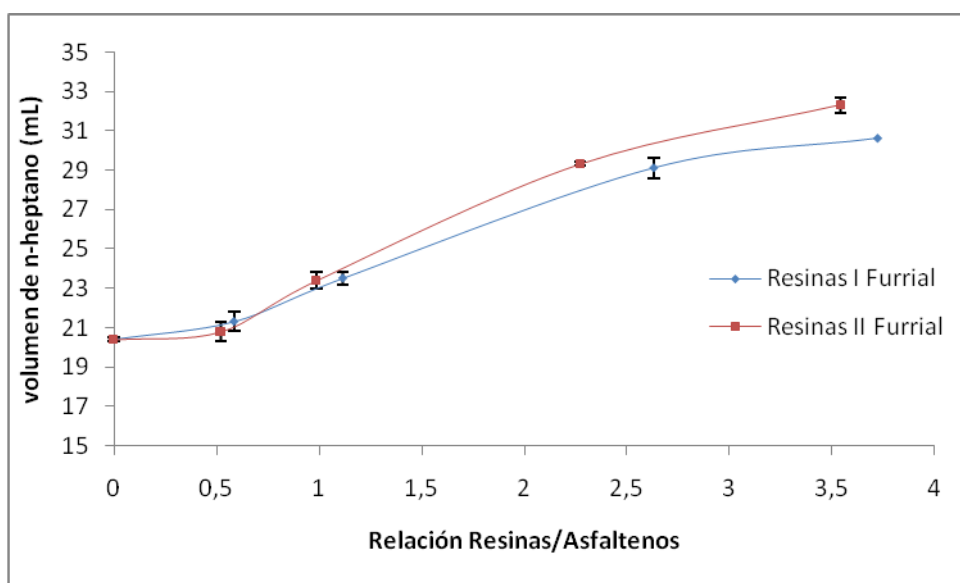
**Figura 25.** Efecto de la relación resinas I /asfaltenos de crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 14).



**Figura 26.-** Efecto de la relación resinas II /asfaltenos de crudo Carabobo sobre el umbral de floculación de asfaltenos. (Datos del apéndice tabla 16).

Como puede observarse, el umbral de floculación de los asfaltenos Carabobo también aumenta en presencia de sus resinas, con la diferencia que este aumento está de manifiesto desde relaciones resinas/asfaltenos cercanas a 0,5. En cuanto al aporte en estabilización por parte de las resinas, resultó ser muy similar al encontrado para la serie de Furrial, es decir 10mL, sin embargo hay que destacar la tendencia al aumento que parecen exhibir las muestras de resinas del crudo estable, sobre todo para el caso de las resinas II, aun para relación mayor a 2,5.

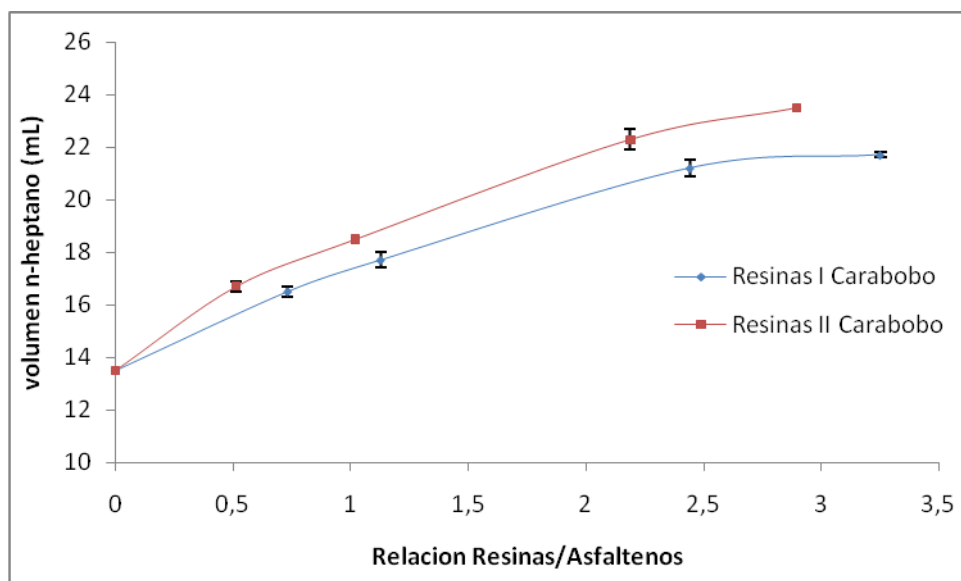
A fin de cumplir con uno de los objetivos propuestos, el cual consiste en evaluar las diferencias entre los 2 tipos de resinas, I y II sobre la floculación de asfaltenos, se realizaron gráficos comparativos para cada sistema estudiado los cuales son mostrados en las figuras 27 y 28.



**Figura 27.** Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II, sobre asfaltenos de Furrial. (Datos del apéndice tablas 10 y 12).

Como se puede observar del comportamiento para ambos tipos de resinas de Furrial sobre la floculación de asfaltenos, las resinas tipo II resultan ser mas

eficientes que las tipo I como estabilizadoras o retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución para relación resinas/asfaltenos superior a 1,5. Resultado similar fue el mostrado por el sistema proveniente del crudo Carabobo, los cuales se muestran de forma comparativa en la figura 28.



**Figura 28.** Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos provenientes del mismo crudo. (Datos del apéndice tabla 14 y 16).

Tal y como puede apreciarse, la diferencia en estabilización entre las resinas tipo I y tipo II de Carabobo sobre los asfaltenos del mismo crudo, es ligeramente mas marcada en este sistema. Las resinas tipo II, las cuales quedan remanentes en los maltenos luego de la precipitación de los asfaltenos, resultan más eficientes como retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución.

Con la finalidad de hacer un poco más explicito con las diferencias encontradas en las figuras 27 y 28, se realizaron cálculos del porcentaje de estabilización de resinas, para las distintas relaciones resinas/asfaltenos a partir de

la ecuación 2 presente en la sección 2.5; a continuación en la tabla 4 se encuentran los valores arrojados por estos cálculos.

**Tabla 4.-** Estabilización resinas I y resinas II de Furrial y de Carabobo sobre sus asfaltenos en solución.

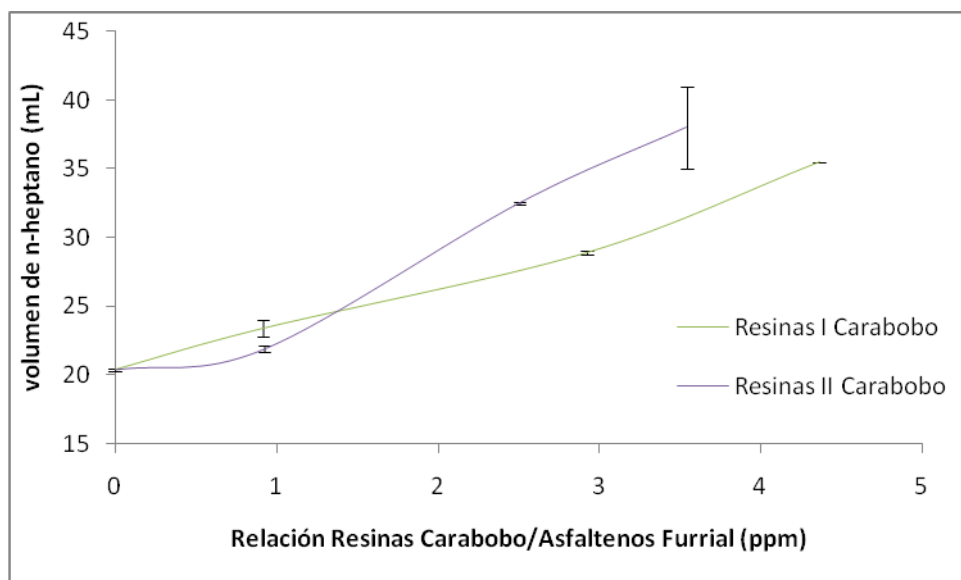
Relación resinas/asfaltenos	Estabilización en función de la relación			
	Resinas/Asfaltenos *			
	RI Furrial (%)	RII Furrial (%)	RI Carabobo (%)	RII Carabobo (%)
0	0	0	0	0
0,5	4	2	22	24
1,0	15	15	31	37
2,4	43	44	57	65
3,6	50	58	61	74

\* El porcentaje de estabilización se calculo empleando la ecuación 2 mostrada en la revisión bibliográfica, empleando los valores del punto de floculación, reportados como volumen de n-heptano, que se muestran en el apéndice 10, 12, 14 y 16.

Los valores dados en la tabla 4 indican que tanto las resinas Furrial como las resinas Carabobo estabilizan a sus asfaltenos; si se compara el efecto estabilizador de las resinas I y las resinas II de Furrial sobre sus asfaltenos se encuentra que ésta comienza a ser mayor por parte de las resinas II a partir de una relación cercana a 1,5; mientras que la estabilización por parte de las resinas I y las resinas II de Carabobo sobre asfaltenos Carabobo comienza a ser importante a partir de relación resinas/asfaltenos inferior a 0,5.

Los resultados demuestran un mayor poder estabilizante de las resinas provenientes de un crudo estable. En base a esto se planteó el estudio de floculación de asfaltenos de Furrial en presencia de resinas de Carabobo. En la

figura 29 se muestra el umbral de floculación de asfaltenos de Furrial en presencia de ambos tipos de resinas de Carabobo.



**Figura 29.** Gráfico comparativo del efecto de las resinas I y II del crudo Carabobo sobre asfaltenos Furrial. (Datos del apéndice tabla 18 y 20).

Las resinas provenientes de crudo Carabobo producen la estabilización de asfaltenos Furrial para relación resinas/asfaltenos mayor a 1, siendo las resinas II más eficientes en la estabilización. Igualmente se realizaron los cálculos de estabilización, los cuales se presentan en la tabla 5.

**Tabla 5.-** Estabilización de resinas de Carabobo sobre asfaltenos Furrial en solución.

Relación aproximada Resinas/Asfaltenos	Estabilización en función de la relación Resinas/Asfaltenos	
	RI Carabobo	RII Carabobo
	0	0
1,0	15	7
2,5	42	59
4,0	74	86

\* El porcentaje de estabilización se calculo empleando la ecuación 2 mostrada en la revisión bibliográfica, empleando los valores del punto de floculación, reportados como volumen de n-heptano, que se muestran en la tablas 16 y 18.

Los resultados mostrados en la tabla 5 indican de forma clara la estabilización que aportan las resinas de Carabobo sobre los asfaltenos de Furrial, siendo inclusive mayor a la estabilización mostrada por parte de las resinas de mismo crudo Furrial.

Al comparar los resultados hasta ahora presentados con los reportados en la literatura por León y colaboradores en el 2002<sup>[15]</sup> y por Carnahan en el año 1999<sup>[13]</sup> se encuentra una gran correspondencia entre ellos, ya que ambos trabajos reportan mejor estabilización por parte de las resinas provenientes de crudo estable sobre la floculación de asfaltenos en solución. En otras palabras, a mayor contenido de resinas en solución, mayor es el volumen de agente precipitante requerido para la floculación de asfaltenos.

Con el objeto de complementar la información sobre la estabilización de las resinas tipo I y resinas tipo II sobre la floculación de asfaltenos, se planteó realizar estudios cinéticos de floculación a fin de conocer las posibles diferencias entre las constantes calculadas a partir de las medidas de transmisión en función del tiempo.

### **5.3.- Cinética de floculación de asfaltenos en solución, en presencia de resinas I y resinas II.**

Para evaluar la cinética de formación de flóculos de asfaltenos en solución se procedió a preparar soluciones siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.5 y relación resinas/asfaltenos cercana a 2,5, ya que es la relación en la cual se observó la mejor estabilización para todos los sistemas estudiados. Para un volumen correspondiente al 50 y 75 % del volumen de n-heptano requerido para alcanzar el umbral de floculación de asfaltenos, se midió la transmisión de luz en función del tiempo, para así conocer el comportamiento de la solución y a partir de los datos calcular la constante de velocidad de floculación, que no es más que la pendiente de la curva de transmisión en función del tiempo. En este punto es necesario recordar que la transmisión de luz a través de la solución dependerá de los cambios en absorbancia y dispersión, a medida que se forman los flóculos la transmisión de luz aumenta hasta un punto tal que el tamaño de éstos es comparable a la longitud de onda de la luz incidente, produciéndose la dispersión de la misma. Una vez alcanzada esta situación los flóculos comienzan a sedimentar ocasionando un nuevo incremento de la señal de transmisión. El ejemplo de cálculo de la pendiente a partir de las curvas de cinética de floculación se describe en la sección 9.1 del apéndice. Los resultados de la constante de velocidad de floculación calculada se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.-** Constante de velocidad de floculación calculada para las soluciones resinas/asfaltenos 2,5 ([Resinas]≅ 5000 ppm y [Asfaltenos]≅ 2000 ppm) provenientes de los crudos Furrial y Carabobo.

% volumen de n-C7 para alcanzar el P.F.	Constantes de velocidad de Floculación para las distintas mezclas resinas-asfaltenos			
	RI/Asf Furrial	RII/Asf Furrial	RI/Asf Carabobo	RII/Asf Carabobo
50%	$-2,60 \times 10^{-4}$	$-2,50 \times 10^{-4}$	$-8,00 \times 10^{-4}$	$-1,50 \times 10^{-4}$
75%	$-3,15 \times 10^{-3}$	$-2,10 \times 10^{-3}$	$-3,55 \times 10^{-3}$	$-2,85 \times 10^{-3}$

De los resultados reportados es evidente que para volumen de heptano correspondiente al 50% del requerido para alcanzar el umbral de floculación de asfaltenos, la pendiente es muy pequeña, prácticamente cero, lo que no resultó de utilidad para fines comparativos, ya que la velocidad de formación de flóculos es casi nula.

Para el sistema con 75 % de volumen de heptano añadido, se encontró para ambos asfaltenos, que la constante aparente de la velocidad de floculación en presencia de resinas I es menor que la calculada en presencia de resinas II. Esta diferencia pone de manifiesto que el mecanismo de participación de las resinas sobre la agregación-floculación de asfaltenos, podría depender de las características estructurales de las resinas.

Al revisar en conjunto los resultados obtenidos en este trabajo, en cuanto al poder estabilizante de las resinas sobre los asfaltenos se encontró que las resinas II resultaron ser mejor estabilizantes de asfaltenos, ya que el volumen requerido para alcanzar el umbral de floculación fue superior. En cuanto a la velocidad de floculación, la cinética mostró ser más lenta para el sistema en presencia de resinas I. Esta diferencia en el comportamiento se puede atribuir a lo siguiente:

- ✓ El estudio del poder estabilizante de las resinas I y II sobre la floculación de asfaltenos debe considerarse un sistema **dinámico**, en el cual el poder de las resinas sobre la formación de flóculos de asfaltenos se hace de manera continua y aditiva del agente precipitante.
- ✓ El estudio cinético debe considerarse en este trabajo como un sistema **estático**, ya que se adiciona de una sola vez el volumen de precipitante y se evalúa el efecto de las resinas mediante la formación de flóculos de asfaltenos en el tiempo.

En base a lo señalado anteriormente se puede justificar esa diferencia en el comportamiento teniendo presente que existen 2 efectos, que no necesariamente actúan en el mismo sentido. En otras palabras, existen 2 grupos de resinas que modifican la floculación de asfaltenos. Uno de ellos modificando el mecanismo de agregación, quizás inhibiendo la formación de flóculos de mayor tamaño con el tiempo y otro grupo de resinas, que interactúan con los asfaltenos produciendo sobre sus agregados un efecto estérico, estabilizando a los asfaltenos aún en presencia de mayor proporción de agente precipitante. Lo que si queda en evidencia a partir de los resultados de este trabajo es que existen diferencias en el comportamiento de estabilización de asfaltenos frente a su floculación con n-heptano, entre lo que se conocen como resinas tipo I y resinas tipo II, siendo las resinas provenientes de crudos estables las mas útiles en la estabilización de asfaltenos.

Como objetivo final propuesto en este trabajo se encuentra la correlación entre las características moleculares de las resinas I y resinas II y su comportamiento sobre la floculación de asfaltenos en solución. Para esto se cuenta con resultados del TEG que se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos en paralelo con este trabajo <sup>[21]</sup>.

#### 5.4.- Correlación entre comportamiento y características estructurales de resinas I y resinas II.

Trabajos preliminares realizados en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Universidad Central de Venezuela realizados por la Bachiller Valbuena Virginia en el 2009, sobre la caracterización molecular de las resinas tipo I y resinas tipo II mostraron como características fundamentales entre resinas I y resinas II lo siguiente:

- ✓ La cantidad de carbonos alifáticos presente en las resinas tipo II es mayor que en las resinas tipo I, siendo mayoritariamente del tipo metilos, metilenos y metinos presente tanto en cadenas alquílicas como en anillos nafténicos, así como de isoparafinas terminales ( $\text{CH}_{3n}$ ).
- ✓ La relación C/H en los sustituyentes alquílicos es menor en las resinas tipo I que en las resinas tipo II, es decir, que las cadenas alquílicas presentes en las resinas tipo I son menos ramificadas o más saturadas que las presentes en las respectivas resinas tipo II.
- ✓ Las resinas tipo I de todos los crudos son más aromáticas que las resinas tipo II, a pesar de presentar más o menos la misma cantidad de anillos aromáticos por molécula promedio.
- ✓ El patrón de sustitución de los anillos aromáticos es mayor en las resinas tipo II que en las resinas tipo I.
- ✓ En cuanto a los grupos funcionales presentes en ambos tipos de muestras, se reporta que para el caso de las resinas de crudos estables, éstas presentan grupos carbonilos principalmente del tipo

ácido carboxílicos. En cambio en las resinas de crudos inestables los carbonilos resultan ser del tipo cetona.

A partir de las diferencias señaladas entre las resinas tipo I y tipo II, es posible establecer que las moléculas de resinas tipo II poseen estructuras menos aromáticas con mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y nafténicos, y cadenas alquílicas más largas que las estructuras correspondientes a moléculas de resinas tipo I. (tomado del manuscrito a presentar por la Br. Valbuena para su TEG). Además las resinas II presentan como característica adicional la presencia de oxígenos bajo formas de ácidos carboxílicos.

De acuerdo a las características estructurales resulta lógico justificar su comportamiento dentro de la matriz del crudo asumiendo que las resinas tipo I, por ser más pequeñas y presentar estructuras más aromáticas y menos sustituidas, son capaces de establecer interacciones más efectivas con los asfaltenos, penetrando en sus microporos, lo cual justifica que coprecipiten con los mismos, al tratar al crudo con un exceso de n-heptano, siendo posiblemente menos solubles en la matriz del crudo y por tanto menos eficientes como estabilizantes de asfaltenos, que las resinas II.

Por otro parte, las resinas tipo II resultan ser moléculas más grandes, presentan estructuras menos aromáticas y mayor cantidad de sustituyentes alquílicos, es decir esqueletos más largos, los cuales tienden a establecer interacciones mas eficientes con la matriz del crudo cuando éste es tratado con altos volúmenes de parafina de bajo peso molecular y que al interaccionar con los asfaltenos le proporcionan una barrera estérica frente a la floculación en presencia de parafinas de bajo peso molecular. Esta característica estructural de las resinas tipo II las convierte tentativamente en dispersantes de las partículas asfálténicas, ya que la longitud y cantidad de cadenas alquílicas representan un impedimento estérico para el acercamiento de otras partículas de asfaltenos una vez que éstas

logran ubicarse en la periferia de las partículas coloidales de asfaltenos, retardando su floculación, como es el caso encontrado en este trabajo.

## 6.- CONCLUSIONES

- ✓ Las resinas I y las resinas II son eficientes como estabilizadoras o retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución.
- ✓ Las resinas II resultaron ser más eficientes que las resinas I como estabilizadoras o retardadoras de la floculación de asfaltenos en solución.
- ✓ Las resinas II provenientes de crudos estables resultaron mas eficientes como dispersantes de asfaltenos en solución, ya que se requiere de mayor volumen de n-heptano para alcanzar su umbral de floculación.
- ✓ Las diferencias encontradas en la velocidad de floculación de los asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas están relacionadas con diferencias en el mecanismo de estabilización por parte de ambos tipos de resinas, hecho que debe su justificación a las diferencias moleculares que existen entre estos dos tipos de muestras.
- ✓ Al ser la velocidad aparente de floculación de asfaltenos mayor en presencia de resinas I que en resinas II pareciera indicar que las primeras actúen inhibiendo la formación de flóculos de mayor tamaño con el tiempo.
- ✓ El comportamiento de las resinas tipo I y tipo II sobre el umbral de floculación de asfaltenos en solución se correlacionan con las características estructurales evaluadas en trabajos realizados en simultáneo con el presentado.

## 7. - RECOMENDACIONES.

- ✓ Estudio del efecto de resinas I y resinas II sobre la floculación de asfaltenos en el crudo.
  
- ✓ Estudio cinéticos de floculación de asfaltenos en presencia de ambos tipos de resinas manteniendo una relación resinas/asfaltenos de 2,5 y variando el porcentaje entre 75% y 100% de volumen de n-heptano necesario para alcanzar el punto de floculación.

## 8. - BIBLIOGRAFÍA

[1] Oliver C, Mullins.; Eric Y, Sheu.; Ahmed, Hamami,; Alan G, Marshall., "Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics", 2007, 23, 617.

[2] Alayon, M. "Asfaltenos, Ocurrencia y Floculación". Cuaderno FIRP S369-PP. ULA. Mérida, Venezuela. 2004.

[3] Delgado, J. G. "Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369-A. ULA. Mérida, Venezuela. 2006.

[4] Acevedo S., Gutiérrez L., Escobar G. "Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco". Acta Científica Venezolana. 1982; 33; 440-444.

[5] León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Espidel, J. and Torres, G. "Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior". Energy & Fuels. 2000; 14; 6.

[6] Murgich, J.; Merino-Garcia, D.; Andersen, S.; Del Río, J. M. and Galena, C. "Molecular mechanics and microcalorimetric investigations of the effects of molecular water on the aggregation of asphaltenes in solutions". Langmuir. 2002; 18; 9080.

[7] Acevedo, S.; Gutierrez, L. B.; Negrín, G.; Pereira, J. C; Mendez, B.; Delolme, F.; Dessalces, G. and Broseta, D. "Molecular weight of petroleum asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry". Energy & Fuels. 2005; 19; 1548-1560.

- [8] Pfeifer J. P. and SAAL R. N. "Asphaltic bitumen as colloid system". *J. Phys. Chem.* 1940; 44; 139-149.
- [9] Murzakov, R., Sabanenkov, S. "Influence of Petroleum Resins on Colloidal Stability of Asphaltene-Containing Disperse Systems". Plenum Publishing Corporation. 1981, 674-677.
- [10] Acevedo S., Escobar G., Ranaudo M., Piñate J. and Amorín A. "Observations about the structure and dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization". *Energy & Fuels.* 1997; 11; 774-778.
- [11] Hung, J.; Castillo, J. and Reyes, A. "Kinetics of asphaltene aggregation in toluene-heptane mixtures studied by confocal microscopy". *Energy & Fuel.* 2004; 19; 898-904.
- [12] Rogel E. "Thermodynamic modeling of asphaltene aggregation". *Langmuir,* 2004; 20; 1003-1012.
- [13] Carnahan, N. F.; Salager, J. L.; Antón, R. and Dávila, A. "Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils". *Energy & Fuels.* 1999; 13; 309-314.
- [14] Al-Sahhaf, T.; Fahim, M.; Elkilani A. "Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants". *Fluid Phase Equilibria.* 2002; 194-197; 1045-1057.
- [15] León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Dambakli, G.; Acevedo, S.; Carbognani, L. and Espidel, J. "Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity". *Langmuir.* 2002; 18, 5106.

[16] Peña, D. "Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. U.C.V.

[17] Horst, L, Iradj, R., Thorsten, B., "Thermodynamics and mechanism of stabilization and precipitation of petroleum colloids". Fuel Processing Technology. 1997; 53; 69-79.

[18] Vásquez, E. "Efecto de la fracción ácida extraída de crudos sobre la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. U.C.V., 2008.

[19] Marcano F. "Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de Asfaltenos provenientes de crudos venezolanos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, mayo 2007.

[20] Peña D. "Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, mayo 2007.

[21] Valbuena, V. "Estudios de la caracterización molecular de las resinas tipo I y resinas tipo II". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, octubre 2009.

## 9.- APÉNDICE

**Tabla 7.-** Datos del contenido de saturados y aromáticos de los diferentes crudos estudiados.

<b>Crudo</b>	<b>Crudo (g) (±0,0002g)</b>	<b>Saturados(g) (±0,0002g)</b>	<b>Aromáticos(g) (±0,0002g)</b>
<b>Furrial</b>	107.9883	74.7763	11,8776
<b>Carabobo</b>	108.6805	38,3273	33,0617

**Tabla 8.-** Datos del contenido de resinas I, resinas II y asfaltenos de los diferentes crudos estudiados.

<b>Crudo</b>	<b>Crudo (g) (±0,0002g)</b>	<b>Resinas I (g) (±0,0002g)</b>	<b>Resinas II (g) (±0,0002g)</b>	<b>Asfaltenos (g) (±0,0002g)</b>
<b>Furrial</b>	107.9883	1.6118	14.0385	5,6844
<b>Carabobo</b>	108.6805	1,0371	24,8900	11.3650

**Tabla 9.-** Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Furrial con asfaltenos Furrial.

<b>Solución</b>	<b>Resinas I (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Asfaltenos (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	0	108.4	50
<b>2</b>	30.3	50.1	25
<b>3</b>	58.3	52.2	25
<b>4</b>	131.3	49.9	25
<b>5</b>	229.2	61.6	25

**Tabla 10.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas I Furrial a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas I/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (±SD) <sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	0	20.4±0.1
<b>2</b>	0.605	21.3±0.5
<b>3</b>	1.117	23.5±0.3
<b>4</b>	2.631	29.1±0.5
<b>5</b>	3.721	30.6±0

<sup>(a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 11.-** Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Furrial con asfaltenos Furrial.

<b>Solución</b>	<b>Resinas II (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Asfaltenos (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	0	108.4	50
<b>2</b>	27.8	53.4	25
<b>3</b>	52.9	53.5	25
<b>4</b>	122.8	54.0	25
<b>5</b>	223.9	63.2	25

**Tabla 12.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas II Furrial a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas II/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (±SD) <sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	0	20.4±0.1
<b>2</b>	0,521	20.8±0.5
<b>3</b>	0,988	23.4±0.4
<b>4</b>	2,274	29.3±0.1
<b>5</b>	3,543	32.3±0.4

<sup>(a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 13.-** Cantidad en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Carabobo con asfaltenos Carabobo.

<b>Solución</b>	<b>Resinas I (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Asfaltenos (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	0	51.2	25
<b>2</b>	29.6	50.7	25
<b>3</b>	57.6	51.1	25
<b>4</b>	135.1	51.6	25
<b>5</b>	201.3	61.9	25

**Tabla 14.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Carabobo en presencia de resinas I Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas I/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (±SD) <sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	0	13.5±0
<b>2</b>	0.732	16.5±0.2
<b>3</b>	1.127	17.7±0.3
<b>4</b>	2.443	21.2±0.3
<b>5</b>	3.252	21.7±0.1

<sup>a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 15.-** Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Carabobo con asfaltenos Carabobo.

<b>Solución</b>	<b>Resinas II (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Asfaltenos (mg) (±0,2mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
1	0	51.2	25
2	27.0	52.6	25
3	59.3	58.1	25
4	128.2	58.6	25
5	193.0	66.7	25

**Tabla 16.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Carabobo en presencia de resinas II Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas II/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (±SD) <sup>(a)</sup></b>
1	0	13.5±0
2	0.513	16.7±0.2
3	1.021	18.5±0
4	2.188	22.3±0.4
5	3.894	23.5±0

<sup>(a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 17.-** Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas I Carabobo con asfaltenos Furrial.

<b>Solución</b>	<b>Resinas I (mg) (<math>\pm 0,2</math>mg)</b>	<b>Asfaltenos (mg) (<math>\pm 0,2</math>mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	0	108.4	50
<b>2</b>	47.0	56.0	25
<b>3</b>	148.2	52.5	25
<b>4</b>	223	64.5	25

**Tabla 18.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas I Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas I/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (<math>\pm</math>SD) <sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	0	20.4 $\pm$ 0.1
<b>2</b>	0.839	23.4 $\pm$ 0.6
<b>3</b>	2.823	28.9 $\pm$ 0.1
<b>4</b>	3.457	35.5 $\pm$ 0

<sup>(a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 19.-** Cantidades en gramos y volumen de tolueno para la preparación de soluciones de resinas II Carabobo con asfaltenos Furrial.

<b>Solución</b>	<b>Resinas II (mg) (<math>\pm 0,2</math>mg)</b>	<b>Asfaltenos (g) (<math>\pm 0,2</math>mg)</b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	0	108.4	50
<b>2</b>	49.0	53.1	25
<b>3</b>	124.0	49.5	25
<b>4</b>	199.5	56.3	25

**Tabla 20.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos Furrial en presencia de resinas II Carabobo a 24 h de preparadas las soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Relación Resinas II/Asfaltenos</b>	<b>Promedio en Vol de n- heptano (mL) (<math>\pm</math>SD) <sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	0	20.4 $\pm$ 0.1
<b>2</b>	1.084	21.9 $\pm$ 0.2
<b>3</b>	2.505	32.5 $\pm$ 0.1
<b>4</b>	3.544	38 $\pm$ 3

<sup>(a)</sup>Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replicas.

**Tabla 21.-** Masa para la preparación de mezclas resinas-asfaltenos para estudios cinéticos.

<b>Mezclas</b>	<b>Resinas (g) (±0,0002)</b>	<b>Asfaltenos (g) (±0,0002)</b>	<b>Relación Resinas/Asfaltenos</b>
<b>Resinas I Furrial Asfaltenos Furrial</b>	1.2086	0.4738	2.551
<b>Resinas II Furrial Asfaltenos Furrial</b>	1.4818	0.5870	2.524
<b>Resinas I Carabobo Asfaltenos Carabobo</b>	2.2278	0.9722	2.292
<b>Resinas II Carabobo Asfaltenos Carabobo</b>	2.5233	1.0810	2.334

**Tabla 22.-** Gramos de las mezclas resinas-asfaltenos para la preparación de soluciones.

<b>Solución</b>	<b>Mezcla</b>	<b>Mezcla (g) (<math>\pm 0.0002</math>)<sup>(a)</sup></b>	<b>Vol (mL) de tolueno para el enrase</b>
<b>1</b>	(Resinas I/Asfaltenos) Furrial	0.7457	100
<b>2</b>	(Resinas II/Asfaltenos) Furrial	0.7851	100
<b>3</b>	(Resinas I/Asfaltenos) Carabobo	0.7055	100
<b>4</b>	(Resinas II/Asfaltenos) Carabobo	0.7529	100

(a) Cantidad de mezcla aproximado para obtener en la solución una [Asfaltenos]  $\cong$  2000 mg/L y por ende una [Resinas]  $\cong$  5000 mg/L.

**Tabla 23.-** Datos correspondientes al punto de floculación de asfaltenos provenientes de los crudos estudiados presentes en la tabla 21.

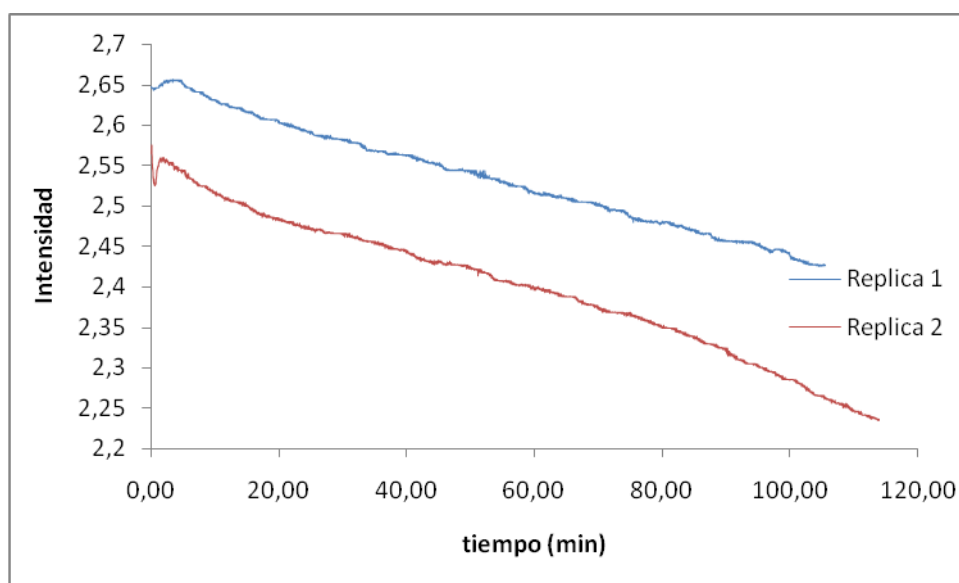
<b>Solución</b>	<b>Promedio en Vol de n-heptano (mL) (<math>\pm SD</math>)<sup>(a)</sup></b>
<b>1</b>	29.0 $\pm$ 0.1
<b>2</b>	33.5 $\pm$ 0.6
<b>3</b>	17.6 $\pm$ 0.1
<b>4</b>	21.5 $\pm$ 0.1

(a) Cantidad (mL) de n-heptano añadido en el máximo de la curva de intensidad de radiación transmitida del perfil registrado; el promedio y la desviación es para dos replica.

### 9.1.- Cálculos de constantes de velocidad de floculación.

El ejemplo a tomar es el de las replicas hechas para la solución de resinas II Furrial a un 75% del volumen de n-heptano para alcanzar el punto de floculación.

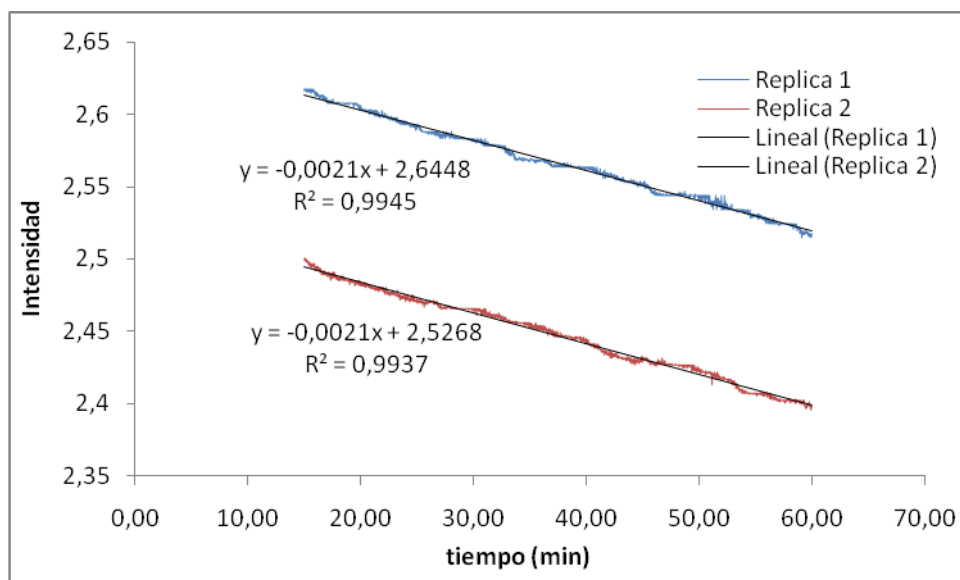
- ✓ **Paso 1.-** Variación de intensidad en función del tiempo.



**Figura 30.** Variación de intensidad en función del tiempo para las soluciones de resinas II Furrial con asfaltenos Furrial de la tabla 24 y con un 75% de volumen de n-heptano necesario para alcanzar el punto de floculación de la solución ver tabla 23.

- ✓ **Paso 2.-** Luego se procedió a tomar el intervalo del gráfico donde el ruido y la variación entre las pendientes de las replicas es menor; rango que definimos desde 15 a 60 min.

- ✓ **Paso 3.-** A ese intervalo elegido, se le agregó una línea de tendencia a la cual se le calculó su pendiente, la cual nos indica la velocidad de floculación para los asfaltenos presentes en las soluciones estudiadas.



**Figura 31.** Cálculo de las pendientes del gráfico presente en la figura 30.

Nota: Debido a la cantidad de puntos tomados por el equipo para la variación de la intensidad de la solución en el tiempo en el intervalo de 15 a 60 min, por lo que parece engorroso mostrar las tablas de las cuales fueron extraídos estos gráficos ya que estamos hablando de más de 2700 casillas de Intensidad con tiempo.