

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**BIOCONVERSIÓN DE CRUDOS PESADOS EN CONDICIONES DE
ALTA PRESIÓN Y EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS ARENOSOS.**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por Moya B., Andru D.
Y Ortega A., Albert G.
Para optar por el título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

BIOCONVERSIÓN DE CRUDOS PESADOS EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN Y EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS ARENOSOS.

TUTORES ACADÉMICOS:

Prof. Luis García.

Prof. José Córdova.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por Moya B., Andru D.

Y Ortega A., Albert G.

Para optar por el título de

Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Diciembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilles Andru D. Moya B. y Albert G. Ortega A., titulado.

“BIOCONVERSIÓN DE CRUDOS PESADOS EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN Y EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS ARENOSOS”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Dr. Luis Luis
(Jurado)



Prof. Francisco Yáñez
(Jurado)



Prof. Luis García
(Tutor Académico)



Prof. José Cordova
(Tutor Académico)



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“BIOCONVERSIÓN DE CRUDOS PESADOS EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN Y EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS ARENOSOS**, realizada por los Bachilleres **Andru D. Moya B. y Albert G. Ortega A.**, bajo la tutoría de los Profesores José Córdova y Luis V. García B. de la Escuela de Ingeniería Química, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque el trabajo contribuye de manera significativa a la creación de conocimiento en el mejoramiento de crudos pesados a través de bioconversión, constituyendo una investigación pionera, de alto valor estratégico para la valorización de crudos pesados y extrapesados presentes en la Faja Petrolífera del Orinoco.

Adicionalmente, por la excelente presentación realizada, por la elevada calidad y nivel de su contenido.

Dado en Caracas al primer día del mes de Diciembre de 2008

Dr. Luis Luis
Jurado



Prof. Francisco Yáñez
Jurado

Prof. Luis V. García B
Tutor Académico

Prof. Jose Cordova
Tutor Académico

DEDICATORIA

A mis padres, mis hermanos y a toda mi Familia

Albert Ortega

Al buen Dios.

Al Pueblo de quien viene y va todo el conocimiento.

A mi madre y a mi padre.

A mi Hermana Audrey.

A mis abuelos Hercilia, Roberto y Ambrosio.

A ti, quien en mis pensamientos me acompañó
durante el desarrollo de todo este trabajo.

Andru Moya

Agradecimientos

En primer lugar a Dios, quien me ha regalado cada día para volver a empezar y dar lo mejor de mí, me ha guiado, me ha dado fuerza, y aunque el tiempo me siempre tate dudas y temores siempre he confiado en él.

A mis padres, Luis y Cora, quienes me trajeron acá y han hecho todo lo posible por hacer de mí un hombre de bien (hago lo mejor que puedo para que sientan que lo han logrado). Pido que siempre me acompañen y me bendigan.

A mis hermanos, Michael y Andre, quienes comparten mi vida y mi espacio. Lloro cuando lloran, río cuando ríen, y río más cuando los hago reír (Por eso es que hago tantas payasadas).

Al resto de mi familia, abuelos, tíos, primos. . . quienes siempre han estado pendiente de mí, apoyando y esperando que todo resulte bien. A todos muchas gracias.

A mis compañeros de ruta (Tupa, Tachis, Negro, Carlitos, Cocho, Nacho, Chico, Mon, Bambam), con quienes siempre, para cada momento, lugar, ocasión o situación ha habido espacio para la risa, y por supuesto, para una cerveza. Espero pueda seguir siendo así.

A mi Arle, Yari, Nora, Francis, Caro, Lizza. . . De que así como las hice reír, las hice llorar (o no Nora? ;)), fui causa de sus angustias y desesperos. . . Gracias por haber compartido esos momentos, y otros mejores, y sobre todo por suportarme y siempre recibirme de buena manera.

Al señor Armando, cuya disposición y ayuda fue vital para la terminación de este trabajo.

A Leudith, que puedo decir de ti, millones de besos, abrazos y agradecimientos no son suficientes. . . Sin tu apoyo, ánimo y esa palabra siempre oportuna, nada de esto hubiese sido igual.

Muy especialmente a quienes fueron pieza fundamental en todo este camino, Mickey (No le gusta que le digan calvin), Luis Arturo (pupy), Stefan (Orlando), y por supuesto a mi compañero Andru (Ermo), quien no sé porque razón se le ocurrió que trabajar conmigo sería fácil, pero lo hicimos.

Más especialmente a Adriana, Iní, Alba, Norymar y Fefa. . . Sin su belleza, sin su luz, sin su apoyo, sin sus halcos de oreja, sin su guía y fuerza que irradian en cada momento, de seguro no estaría escribiendo esto justo ahora.

Disculpas sinceras a quien no mencioné (saben que me la paso corriendo y soy demás de despistado. . . además, control de estudio trabaja hasta el viernes). . . Muchas cosas que agradecer, y muy pocas líneas y tiempo para decirlas. . . Pero sin duda, lo mejor que me ha pasado es haber culminado esta etapa de mi carrera al lado de todos ustedes. . . Gracias.

Albert

AGRADECIMIENTOS

A ti, quien desde el primer día que amaneció en mi vida estuvo a mi lado, a quien en efecto debo todo lo que he sido, lo que soy y lo que seré, a quien he encontrado siempre en los momentos de soledad, a quien he tenido a mi lado a cada instante de mi vida, quien siempre ríe en mis victorias y me acompaña cuando creo no haber ganado, al que diseñó y construyó todo lo que existe, al primero y mejor de los ingenieros, al buen Dios, por la fuerza que has inspirado a cada instante, por ser el mejor amigo, por la vida y por las muertes.

A aquellos que sirvieron para que esto fuera posible, aquellos que como Dios, dieron vida, quienes también están conmigo a cada momento, según las posibilidades de espacios, tiempos y vidas, ya saben lo ajetreada que me ha sido esta, mi vida, la que me dieron, infinitas gracias a mi Madre y a mi Padre, Magaly y Ambrosio, cada cosa que hago es por ustedes, cada paso que doy es para ustedes, cada ruta que sigo es hacia ustedes, les amo profundamente por cada cosa que hacen e incluso por las que en ocasiones dejan de hacer. Por haberme enseñado el camino, por haberme incluido en la Lucha. Madre gracias por dejarme luchar, gracias por enseñarme a soñar.

A la hermosa y augusta casa que vence las sombras, tal vez hoy sumida en una temporal oscuridad, un día te salvaremos y daremos la luz que siempre ha llevado tu nombre, un día volverá a vagar por tus calles la sabiduría, la cordura y el amor por el pueblo, un día tu reloj marcará el nuevo tiempo de nuestra era, tu aula magna volverá a ser para todos, un día te pintarás de pueblo, un día morirá el academicismo y brillará la inteligencia. Pero por siempre, aún en las tinieblas gracias a mi Universidad Central de Venezuela.

A mi hermana Audrey gracias, por a pesar de tu particular carácter estar también presente en cada momento importante, por entender que mis ausencias son por razones que debemos cumplir, por lo que es justo, Gracias por haber sido más que una hermana una amiga, por ser más que una amiga una compañera, por haber compartido trincheras

A mis tías, Yaelli, Dalia, María, Nerys, Nelly, Juliana, Trina y Mercedes, por su aprecio, por su amor, por su preocupación, por su interés en mis carreras por el mundo, por su interés en mi Lucha.

A ustedes que están sin que pueda verlos, que se que me dan su dulce mano a cada momento, que vigían mis sueños y cuidan mis despertares, Hercilia, Ambrosio y Roberto gracias por todo, por su bendición constante y sublime, por el dulce beso de sus vidas, por la entrega de su espíritu, por haberme dado el fusil y el caballo con los que ando por la vida. Joselyn te quiero como siempre te he querido, te recuerdo a cada día y a cada noche al ver tu estrella, al alimentar a nuestro perro imaginario, gracias por haber existido y haber dejado una huella. Sus vidas continúan entre nosotros los que esperamos la vida.

Andando por los caminos del Sur, pensando en la Lucha miré hacia una estrella, en ella vi la vida convertida en laureles de victoria, era esa una estefanía. A ti mi a veces dulce y otras amarga Estefanía, siempre cándida y amable. Gracias por haber entrado a mi historia, gracias por haber estado, por haber existido, por haber vivido, gracias por haberme permitido aprender tantas cosas a tu lado, por haber visto lo que no era posible ver antes, por aquel ángel en la playa, por aquella visión en el mundo austral. Gracias por tantas cosas, que aún no sé pero gracias, infinitas gracias, sublimes gracias, eternas gracias. Si llega, espero entender el tiempo de los silencios, estaré en este extremo esperando la vida.

Adriana tantas cosas podría decir de ti que podría escribir otra tesis para eso, gracias por siempre estar pendiente, por tanto amor, por tanta entrega, por haberte transformado en algo único y especial, algo que sólo podré describir con tu nombre, gracias infinitas a un ser tan especial y mágico como tú, gracias por abrir las puertas de tu corazón. Gracias por creer en la Lucha

Inocencia (alias Ini), gracias por tus regaños, por las peleas, por llevarme la contraría, eso me permitió saber que hay que pensar las cosas en detalle, gracias por la magia de tu personalidad, por ser un ser íntegro y correcto, gracias por acompañarme en tantas Luchas, muchas más nos quedan por librar, muchas por celebrar, bastante para triunfar.

Nory gracias por enseñarme que menos de un año basta para conocer la hermosura en un ser humano, por ser un ángel tan especial, por tu mirada de amor, por tu voz especial, por ser la que siempre diga la verdad aún cuando esté mintiendo, gracias por haberme permitido ser tu amigo.

Mi Jenny gracias por todos los momentos de vida, gracias por compartir un pedazo de tu vida, gracias por haber existido, gracias por habernos encontrado. Mile gracias por tu preocupación por tu interés, por tu amistad. Mayita gracias por ser siempre mi mayita linda, gracias por estos tantos años de verdadera amistad.

A mi siempre querida y adorada Leudith, gracias por tanto, gracias por lo que vendrá, por todo el apoyo, por tu interés desinteresado, por tu amor profundo, por tu calidez, por haberme brindado tu complejidad moral, espiritual y humana, por haber compartido conmigo tantos momentos, algunos agrios otros muy dulces, pero a su lado todos tolerables y con gran aprendizaje, gracias.

A Iraida, la mejor directora de la escuela, por haber sido un hada que me ayudó en todos los momentos, que me apoyó hasta el final, gracias por ser tan bella y especial. a Denisse desde esa oficina de control de estudios me apoyaste y ayudaste con todo tu amor, vocación de servicio, solidaridad y completa disposición, infinitas gracias.

A Albania, por tantos momentos juntos, por tantos disgustos, por tanto que aprendimos juntos, por tanto que vivimos, por haber sido en el tiempo que duró una buena compañera de Lucha, una gran colaboradora, y más que lo demás una buena amiga.

A los tutores, Profe Luis es un ejemplo de ciudadano, de hombre bueno y de una calidad humana excepcional, es un digno modelo a seguir, ha sido un guía inigualable, capaz de enseñar todo cuanto sabe, todo cuanto la vida le ha enseñado, gracias por su paciencia, por su entrega, por su infinita sabiduría. Profe Córdova, gracia por su visión de trabajo, por su apoyo, por tener siempre una idea para resolver, por permitirnos trabajar a su lado, por enseñarnos, por permitirnos habernos convertido no solo en sus tesisistas sino también en sus amigos, gracias por todo.

Luis Luis gracias por los microbichines que hicieron posible este trabajo, por darnos tu visión desde tu experiencia, por brindarnos tus conocimientos, gracias. A Francisco Yáñez por que al final nos mostraste todo un apoyo y un compromiso, por haber tomado las cosas siempre a broma, por tu humor, gracias.

Al señor Armando, por su paciencia y dedicación, por su calidez, por ser desde su sublime sencillez una pieza importante para el desarrollo de tantos trabajos, por sólo querer ayudar, por siempre tender una mano y una idea, gracias, me enorgullezco de graduarme en una promoción que lleve su nombre.

Profe José Hernández gracias por ser un sólido y buen bloque en esta construcción, gracias por haberme guiado tantas veces, por su ayuda, por su comprensión, gracias por haber sido para mí otro padre en la universidad, por su visión tan singular de las cosas, por su creatividad, por sus ideas, por las imágenes de su vida, por las imágenes que hemos compartido, por su sabiduría.

A Albert por haberme acompañado en esta aventura, por haber trabajado para hacer esto posible, por haber permitido que hubiese diciembre para nosotros, gracias, por todo el trabajo juntos.

A los tigres de la familia del Módulo II Miguel, Stefan, Siul Orutra (Luis Arturo) fueron más que compañeros de ese laboratorio, fueron unos verdaderos amigos, fueron hermanos que me acompañaron en tantos momentos difíciles, que con su solidaridad y entrega los hicieron todo posible, que con su hidalguía permitieron que todo fuera más sublime. Micky gracias por ser una mirada silenciosa, pero atenta, por hablar con el silencio, por ver más allá de lo común.

A mis compañeros en esta etapa de mi vida, por su comprensión, por su apoyo, por haber aprendido tantas cosas de ustedes, por haberme permitido vivir entre ustedes, a Tupa, Puchi, el Negro, Cocho, Mon, Chico, Carlitos, Nacho, Bambam, Toto, mi hermano Eze. Con ustedes las cervezas eran más frías, más agradables, con más alegría. A las muchachas que tanto corrieron por nosotros, que se preocuparon tanto y se disgustaron otro poco, se que todo eso fue muestra de su amor, el cual es completamente recíproco, a mi Arle, Norita, Yari, Lizza, Francis y Caro.

A todos aquellos y aquellas que moldearon mi existencia y forjaron mi vida, que calmaron mi sed, que me llenaron de alegría. Gracias.

Hasta siempre y por siempre

ssai Andru Moya

Moya B., Andru D.; Ortega A., Albert G.
BIOCONVERSIÓN DE CRUDOS PESADOS EN CONDICIONES DE ALTA PRESIÓN Y EN PRESENCIA DE SEDIMENTOS ARENOSOS.

Tutores Académicos: Prof. José Córdova, Prof. Luis García. Tesis. UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 117p.

Palabras Claves: Bioconversión, Crudos pesados, Mejoramiento de crudo, Biocatalizadores.

Resumen. El objetivo de este Trabajo Especial de Grado fue estudiar el proceso de bioconversión de crudos pesados en condiciones de alta presión y en presencia de sedimentos arenosos como proceso alternativo o complementario para el mejoramiento de crudos, a las condiciones más próximas al yacimiento. El aumento de la presión de aire en el proceso de bioconversión busca aumentar la velocidad de conversión del crudo, así como también mejorar el rendimiento a combustible. Para esta investigación, se diseñó y se montó un sistema para la bioconversión de crudos en el cual se llevaron a cabo las pruebas, utilizando una emulsión de crudo en agua de composición 50/50, en la cual la fracción acuosa contenía el material biológico, compuesto de cinco (5) especies diferentes de bacterias a un título de 10^9 UFC/ml y una cantidad determinada de nutrientes para las mismas. Se realizaron dos grupos de pruebas a diferentes presiones, 1500 psi y 2000 psi, a tres diferentes temperaturas cada grupo, 30°C, 35 °C y 40°C, determinando que a 35°C y 2000 psi se obtuvieron mejores resultados de mejoramiento crudo, consiguiendo un aumento de hasta 3 °API, disminución de asfaltenos al menos en un 30% y aumento de fracciones livianas como Naftas. La presencia de sedimentos arenosos en las pruebas de bioconversión de crudos no afectaron los resultados, mostrando con esto que el proceso de bioconversión a alta presiones representa una alternativa factible como complemento para el mejoramiento de crudos aumentando su atractivo comercial, pudiendo además obtener corrientes secundarias de alto valor para su aprovechamiento en otros procesos.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xviii
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	1
Planteamiento del Problema	1
Objetivos	2
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	4
Petróleo y yacimientos (definiciones).....	4
Tipos de hidrocarburos	7
Parafinas	7
Olefinas.....	8
Naftenos	9
Aromáticos	9
Asfaltenos y Resinas	10
Propiedades de los hidrocarburos	11
Gravedad API	12
Viscosidad.....	13

Contenido de Azufre.....	14
Contenido de Nitrógeno.....	14
Contenido de metales	14
Residuo de carbón	15
Energía e hidrocarburos.....	15
Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)	17
Procesos de mejoramiento de Crudos Pesados.....	22
Tratamientos térmicos	22
Viscoreducción (Visbreaking).....	22
Coquificación (Coking)	23
Craqueo catalítico.....	24
Procesos catalíticos con presencia de hidrógeno	26
Hidrotratamiento (HDT).....	26
Hidrocraqueo (HCK)	30
Otros procesos de mejoramiento de crudos pesados	31
HDH® (Hidroconversión, Destilación, Hidrotratamiento)	31
Metanoconversión.....	31
Aquaconversión®	32
Catálisis dispersa no soportada	32
Caracterización de Crudos	33
Destilación Fraccionada de Crudos	34
Densidad y Gravedad Específica.....	39

Destilación Simulada	39
Análisis Elemental.....	40
Bacterias.....	41
Clasificación Taxonómica	41
Tamaño y Morfología	43
Metabolismo bacteriano	44
La fermentación	45
La respiración.....	45
Crecimiento Bacteriano.....	46
Fases del crecimiento	48
Condiciones de vida	50
Biotecnología del Petróleo.....	52
Definición.....	52
Agentes de la Biotecnología	52
Recuperación mejorada de Petróleo.....	53
Biodesulfuración (BDS).....	53
Biodesnitrogenación (BDN).....	56
Biodesmetalización (BDM)	57
Procesos de Biomejoramiento de crudos.....	57
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	61
Montaje y puesta a punto del sistema de Biotratamiento de crudo.....	61
Montaje del sistema de Bioconversión	61

Puesta a punto del sistema de Bioconversión	62
Pruebas de fugas del sistema y prueba de accesorios	62
Calibración del sistema de mantenimiento de la temperatura.....	63
Selección del sedimento	63
Elaboración de la emulsión catalítica para biotratamiento.....	64
Montaje de la fase de determinación de Temperatura y Presión óptima	64
Separación de las emulsiones	65
Extracción de aguas madres.....	65
Extracción de aguas de lavado	66
Deshidratación	66
Tratamiento térmico	67
Caracterización de las fracciones de crudo.....	68
Determinación de densidad API.....	68
Microdestilación.....	69
Preparación de la muestra.....	69
Montaje del sistema	70
Destilación	71
Desmontaje y limpieza.....	72
Determinación del contenido de asfaltenos.....	72
Biomejoramiento de crudo extrapesado	74
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
Montaje y Puesta a punto del sistema de biotratamiento de crudo.....	75

Montaje del sistema de biotratamiento.	75
Puesta a punto del sistema de biotratamiento.....	76
Comportamiento de las emulsiones después del proceso.....	77
Extracción de las aguas.....	79
Deshidratación.....	80
Tratamiento térmico.....	80
Determinación de las condiciones de Operación.....	81
Variación de la Gravedad API.....	82
Disminución del contenido de Asfaltenos.....	93
Aumento del rendimiento en nafta y destilados.....	97
Bioconversión de Crudos Pesados.....	100
Determinación de la gravedad API en el tiempo.....	101
Rendimiento en nafta y destilados.....	104
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	106
Conclusiones.....	106
Recomendaciones.....	108
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla Nº 1. Porcentaje en peso de los diferentes elementos en un crudo (Gary y Handerwerk 2001).	7
Tabla Nº 2. Clasificación UNITAR para hidrocarburos (Rojas 1995).	13
Tabla Nº 3. Cantidades probadas y reservas recuperables y adicionales de bitumen y petróleo extrapesado en Canadá, Estados Unidos y Venezuela (World Energy Council 2003).	20
Tabla Nº 4. Características de los Crudo Extrapesado de Campo Carabobo de Venezuela (Córdova, León y Muñoz 2004).	21
Tabla Nº 5. Principales reacciones más probables (espontáneas) según el tipo de hidrocarburo (García 2002).	23
Tabla Nº 6. Fracciones de cada uno de los cortes de destilación (Gary y Handerwerk 2001).	37
Tabla Nº 7. Variación de masa en el proceso de deshidratación	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura Nº 1. Localización de los yacimientos de hidrocarburos en el mundo (Oil Watch 2005).	5
Figura Nº 2. Modelos de moléculas de parafinas. (a) Butano, (b) Isobutano, (c) 2-Metilbutano.....	8
Figura Nº 3. Modelos de moléculas de olefinas. (a) Buteno, (b) Butadieno, (c) 2-Metil-3-buteno.	9
Figura Nº 4. Modelos de moléculas de naftenos. (a) Ciclohexano, (b) Metilciclohexano, (c) 1-Etil-3-metil-Ciclohexano.	9
Figura Nº 5. Modelos de moléculas de aromáticos. (a) Benceno, (b) Metilbenceno, (c) Naftaleno.	10
Figura Nº 6. Estructuras modelos de los asfaltenos.	11
Figura Nº 7. Crecimiento poblacional y consumo energético mundial a través del tiempo (proyecciones) (Organización de las Naciones Unidas 2007) (Agencia Internacional de Energía 2006)	15
Figura Nº 8. Demanda mundial estimada de los corte livianos de petróleo.....	17
Figura Nº 9. Ubicación, área y distribución de la Faja Petrolífera del Orinoco, con las cantidades de reservas probadas (POES: Petróleo original en sitio) (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).	18
Figura Nº 10. División de las cuatro regiones de la Faja Petrolífera del Orinoco en los bloques de producción (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).	19

Figura Nº 11. Comparación de las reservas probadas y potenciales de Venezuela con las probadas del resto del mundo (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).	20
Figura Nº 12. Moléculas típicas del petróleo que contienen átomos de azufre (Meyer s.f.).	27
Figura Nº 13. Reacciones típicas de hidrodesulfuración (Meyer s.f.).	28
Figura Nº 14. Moléculas típicas del petróleo que contienen átomos de Nitrógeno (Meyer s.f.).	29
Figura Nº 15. Reacciones típicas de hidrodesnitrogenación (Meyer s.f.).	29
Figura Nº 16. Esquema general de destilación de crudos (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).	35
Figura Nº 17. Alternativas viables de caracterización para el residuo no destilable de crudos pesados (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).	38
Figura Nº 18. Árbol filogenético con las divisiones de bacteria, archea y eucaria, clasificados en los 6 reinos taxonómicos.	43
Figura Nº 19. Diversos tipos de morfología bacteriana. 1. Cocos; 2. diplococos; 3. cocos en cadena; 4. cocos en racimos; 5. cocos en tetrada; 6. cocobacilos. 7. bacilos; 8. bacilos bordes redondeados; 9. bacilos bordes rectos; 10. bacilos fusiformes; 11,12. Bacilos; 13 al 15 espiroquetas (Pirez y Mota s.f.).	44
Figura Nº 20. Proceso de esporulación o división celular bacteriana (Pirez y Mota s.f.).	48
Figura Nº 21. Curva de crecimiento bacteriano (Varela y Grotiuz s.f.).	49
Figura Nº 22. Vía de degradación microbiana de DBT con división de los enlaces Carbono-Carbono (Ohshiro y Izumi 1999).	55

Figura N° 23. Vía específica de desulfuración bacteriana de DBT sin división de enlaces Carbono-Carbono (Ohshiro y Izumi 1999).	56
Figura N° 24. Esquema del sistema experimental de bioconversión de crudos pesados.....	62
Figura N° 25. Sistema de microdestilación Quickfit [®] utilizado.	71
Figura N° 26. Sistema de bioconversión utilizado para el proceso, con el baño térmico y los reactores parr.	76
Figura N° 27. Disposición de fases al terminar el proceso de bioconversión.	77
Figura N° 28. Reordenamiento de las fases en la emulsión luego del enfriamiento.	79
Figura N° 29. Sistema usado para el craqueo térmico. a) Vista del sistema completo. b) Acercamiento de los viales con muestras.....	81
Figura N° 30. Gráfica de la variación de la gravedad API del crudo Cerro Negro en función de la temperatura, para las dos presiones de operación experimental luego del proceso de bioconversión.....	82
Figura N° 31. Esquema de la composición espacial de una gota de crudo pesado en emulsión	84
Figura N° 32. Reacción modelo de hidroxilación de Naftaleno en presencia de epoxi naftaleno hidrogenasa, con craqueo térmico posterior.	86
Figura N° 33. Resultados experimentales de la gravedad API para cada temperatura de trabajo, comparado con craqueo térmico y sin craqueo térmico para una presión de 1500 psi.	88
Figura N° 34. Resultados experimentales de la gravedad API para cada temperatura de trabajo, comparado con craqueo térmico y sin craqueo térmico para una presión de 2000 psi.	88

Figura Nº 35. Propuesta de vía de biotransformación de crudo pesado usando nasftaleno como molécula modelo según la presencia de diversas enzimas.....	91
Figura Nº 36. Variación de la gravedad API para cada presión de operación, antes y luego del proceso de carqueo térmico en función de la temperatura.	92
Figura Nº 37. Evolución de la cantidad porcentual de asfaltenos presentes en las muestras bioconvertidas, luego del proceso de craqueo térmico para cada presión de operación en función de la temperatura.....	94
Figura Nº 38. Regiones susceptibles a la ruptura y bioconversión en la molécula hipotética de asfalteno (Pineda y Mesta, 2001).	95
Figura Nº 39. Porcentaje de disminución de asfaltenos para cada presión de operación en función de la temperatura, con respecto a la cantidad original en el crudo Cerro Negro.	96
Figura Nº 40. Porcentaje de destilados livianos recuperados en función de la temperatura para cada presión de operación.	97
Figura Nº 41. Cambio del contenido de destilados livianos presentes recuperados en función de la temperatura para cada presión de operación en el proceso de biotratamiento.....	99
Figura Nº 42. Evolución de la gravedad API en función del tiempo de tratamiento para la muestras bicatalíticas y blanco.....	101
Figura Nº 43. Variación total de la gravedad API en función del tiempo, para las muestras biocatalíticas y blanco.	103
Figura Nº 44. Porcentaje de recuperación de naftas y destilados livianos luego del proceso de bioconversión en función del tiempo de biotratamiento.	104

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Este capítulo presenta el planteamiento del problema y los objetivos tanto generales como específicos que se deberán alcanzar para llevar a cabo la investigación que plantea este Trabajo Especial de Grado.

Planteamiento del Problema

El consumo de petróleo como principal fuente de energía continuará en aumento al menos por los próximos 30 años, lo que se ve evidenciado en que el 90% de su producción se destina para uso como combustibles. A pesar de los pronósticos de aumento sostenido de la demanda mundial de petróleo, se tiene que, la producción mundial de este recurso está llegando a sus picos máximos, el cual en la mayoría de los países productores ya fue alcanzado e inicia una etapa de descenso (Bradley 1992).

A pesar de los grandes esfuerzos para el desarrollo de fuentes alternativas de energía, como lo son la nuclear, solar, eólica, entre otras, no se vislumbra ningún cambio significativo en un futuro cercano, con respecto a su competencia con el petróleo.

Por otra parte, se tiene que el crudo de mayor facilidad de transformación a combustibles por destilación es el petróleo liviano, cuya gravedad API oscila entre 30 y 40 grados, sin embargo es el tipo de este recurso fósil de menor existencia y del cual ya se ha alcanzado su pico de producción mundial, lo que indica que la mayoría de los yacimientos de los países productores han agotado este recurso o se encuentran muy cerca de su cenit; sumado a esto se encuentra que la tasa de descubrimientos de nuevos yacimientos ha estado reduciéndose desde hace 30 años (Brown 2007).

Un factor determinante en la producción es la capacidad para hacer fluir el hidrocarburo desde el fondo del pozo a la superficie, por lo que se requieren tecnologías que permitan el mejoramiento del crudo en el yacimiento, previo a su extracción, lo que permite aumentar la capacidad de producción y el óptimo aprovechamiento de muchos pozos, mejorando el factor de recobro de los mismos.

La mayoría de las fuentes de crudos pesados y extrapesados a nivel mundial no son económicamente explotables, teniendo como excepciones los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco y de las arenas bituminosas de Athabasca en Canadá. Las reservas probadas de Venezuela totalizan 70 mil millones de barriles de crudos livianos y medianos. En la Faja Petrolífera del Orinoco podrían existir de 1,2 a 1,7 billones de barriles de crudo pesado y extrapesado extraíble; de este total, está en los planes de desarrollo del país la consideración de 300 mil millones de barriles como reservas establecidas, lo que podrá convertir a Venezuela en el primer reservorio de crudo del mundo, por encima de Arabia Saudita y Canadá.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión en presencia de sedimentos arenosos para determinar el grado de mejoramiento.

Objetivos Específicos

- Caracterizar el crudo pesado proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco a fin de determinar sus propiedades, para fijar los parámetros iniciales del proceso de bioconversión.
- Montaje y puesta a punto de un sistema de laboratorio de biotratamiento de crudo pesado.

- Determinar la temperatura y presión óptima de operación del proceso de bioconversión de crudos pesados en presencia de sedimentos arenosos.
- Aplicar biotratamiento al crudo pesado en condiciones optimas de operación.
- Caracterizar el crudo después del proceso de bioconversión en condiciones de alta presión en presencia de sedimentos.
- Recuperar el material bacteriano residual del proceso de bioconversión para evaluar su viabilidad.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

Este capítulo presenta el marco teórico en el cual se basa este Trabajo de Especial de Grado, hace una revisión de las definiciones básicas del crudo, los procesos de mejoramiento, así como también de las bacterias, la biotecnología y los procesos de biomejoramiento de crudos.

Petróleo y yacimientos (definiciones)

El petróleo es un fluido aceitoso generalmente espeso, de coloración oscura y olor característico, el cual posee densidades que típicamente lo hacen más ligero que el agua. El mismo está constituido por una mezcla de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos naturales (Petróleos de Venezuela S.A. 2005). Se encuentra generalmente almacenado en yacimientos rocosos del interior de la corteza terrestre a diferentes profundidades, pudiéndose encontrar en un sitio a solo 15 metros de profundidad, como en otros a más de 1000 o 7000 metros.

Se denomina yacimiento a cualquier acumulación considerable de algún material que puede ser de utilidad para el hombre, bien sea este sólido, caso de los minerales, o fluido, como el petróleo y el gas natural (Petróleos de Venezuela S.A. 2005). En la terminología petrolera, y según el Glosario de Términos Petroleros de Schlumberger (Glossary Oilfield), un yacimiento es un cuerpo rocoso subterráneo que tiene permeabilidad y porosidad suficientes para almacenar y transmitir fluidos (Gillis 2004). Podría resumirse entonces que un yacimiento de petróleo es una formación rocosa subterránea, con características de permeabilidad y porosidad, en donde se encuentra una acumulación considerable de crudo y gases, tales que estos pueden ser almacenados y transmitidos hasta su extracción.

A partir de diversos estudios geológicos se ha encontrado que la ubicación de los yacimientos petrolíferos está circunscrita a zonas bien definidas, las cuales en tiempos muy remotos constituyeron enormes cuencas ocupadas por aguas de los mares. En el continente americano, la zona bañada por las aguas del Golfo de México y el Mar Caribe, es considerada como una de las más ricas del mundo, en esta se incluye a Colombia, Venezuela, Trinidad, Centroamérica, las Antillas, México y algunos estados de los Estados Unidos como Florida, Louisiana, Georgia, Alabama, Mississippi, Arkansas y Texas. Por su parte, en Europa y Asia, otra zona importante en cantidad de yacimientos es la que rodea al Golfo Pérsico, a los mares negro, caspio, rojo y mediterráneo; se cuentan en estas regiones los yacimientos de Irán, Rusia, Libia y Arabia. Otra zona que los geólogos clasifican como prometedora, es la que rodea al Océano Ártico, como el noreste de Canadá, Alaska y Siberia.

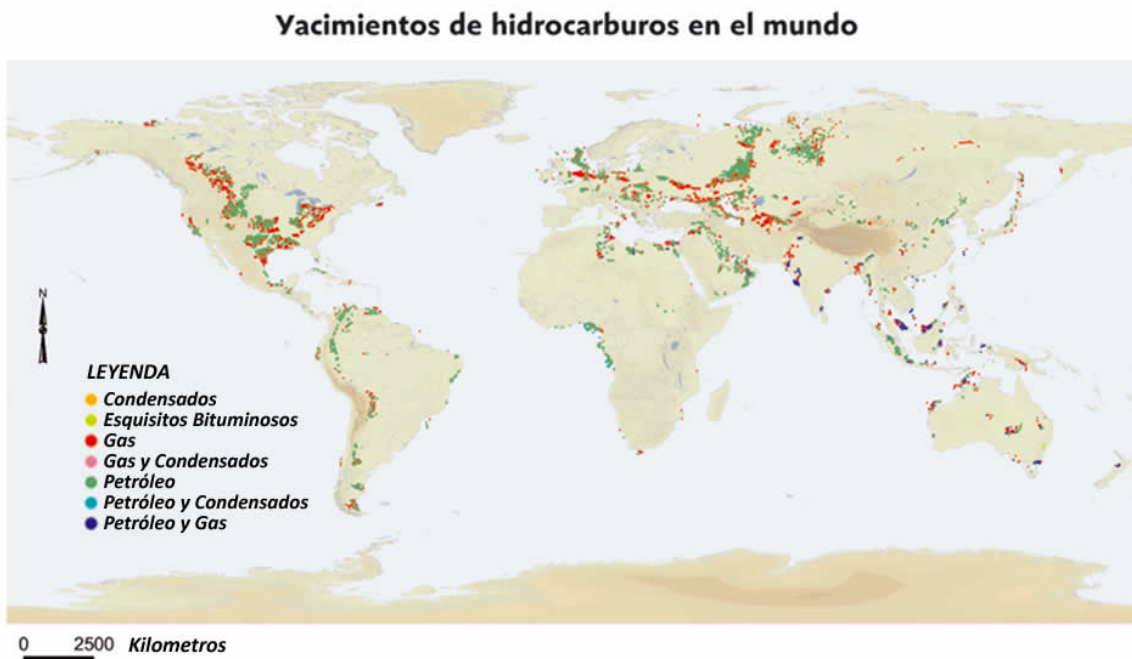


Figura Nº 1. Localización de los yacimientos de hidrocarburos en el mundo (Oil Watch 2005).

El petróleo, a diferencia de lo que se piensa, no se encuentra en forma de lagos subterráneos, sino dentro de formaciones rocosas debajo de la corteza terrestre.

Afortunadamente estas acumulaciones de hidrocarburos se dan en las porciones más permeables o porosas del lecho rocoso, como lo son areniscas, calizas, y dolomitas, en las aberturas intergranulares, o en los espacios porosos causados por articulaciones y fracturas (Craft y Hawkins 1991).

En un yacimiento puede conseguirse principalmente hidrocarburos de tipo gaseoso, hidrocarburos líquidos y/o hidrocarburos líquidos con gases disueltos, generalmente, acompañando a los hidrocarburos se consigue agua subterránea. Además, debido a la naturaleza y propiedades del lecho rocoso en donde se encuentra, puede extraerse crudo con sedimentos, los cuales provienen de lechos no consolidados, que son formaciones donde las rocas no están lo suficientemente compactas como para mantenerse en su estado original al momento de realizar extracción del crudo, sino que se desaglomeran y estos restos son arrastrados con la extracción. Estos crudos con sedimentos presentan propiedades disímiles a los crudos que están exentos de los mismos, por lo que son tratados de manera diferente. Una manera de estudiar el comportamiento de este tipo de crudos es utilizando materiales que simulen las características de los sedimentos que generalmente son arrastrados en la extracción, como por ejemplo la arena silboca.

En un yacimiento de petróleo coexiste una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, cuyo origen no es bien conocido aún. Las composiciones químicas de los crudos son sorprendentemente uniformes, a pesar de que sus características físicas varían de forma considerable (Gary y Handerwerk 2001), al punto que de más de 1500 campos petrolíferos conocidos, no se han encontrado aún dos crudos exactamente iguales. La composición elemental de los crudos usualmente se encuentra en los rangos observados en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1. Porcentaje en peso de los diferentes elementos en un crudo (Gary y Handerwerk 2001).

Elemento	% en peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-3
Nitrógeno	0,006

Tipos de hidrocarburos

El crudo es una mezcla de miles de compuestos hidrocarbonados, desde el más pequeño, metano, con sólo un átomo de carbono, hasta más grandes con 300 y más átomos de carbono (Jones y Pujadó 2006); los cuales, salvo los de bajo punto de ebullición, los que poseen siete o menos átomos de carbono, son imposibles de separar como compuestos puros. Sin embargo, en un crudo se pueden distinguir a los hidrocarburos por tipos; estos agrupan a varios compuestos que poseen semejanza en sus propiedades físicas y químicas debido a sus similares estructuras moleculares. Se clasifican estas familias o tipos, de hidrocarburos, en: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (Gary y Handerwerk 2001).

Parafinas

Presentan la fórmula general C_nH_{2n+2} . En este tipo de hidrocarburos, los átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces simples, y el resto de los enlaces son saturados con átomos de hidrógeno.

Las moléculas de parafinas pueden ir desde las más simples, metano, etano y propano, con uno, dos y tres átomos de carbono respectivamente, hasta moléculas con un número de átomos de carbono realmente grande. Las estructuras de las

parafinas pueden ser tanto lineales como ramificadas, esto hace que puedan existir moléculas con el mismo número de átomos, pero diferente estructura, esto sólo para hidrocarburos con más de tres átomos de carbono. Estas moléculas de diferentes estructuras con igual número de átomos se llaman isómeros, y pueden presentar propiedades muy diferentes, por ejemplo, el octanaje del n-octano es 17, mientras que el del iso-octano es 100 (Gary y Handewerk 2001).

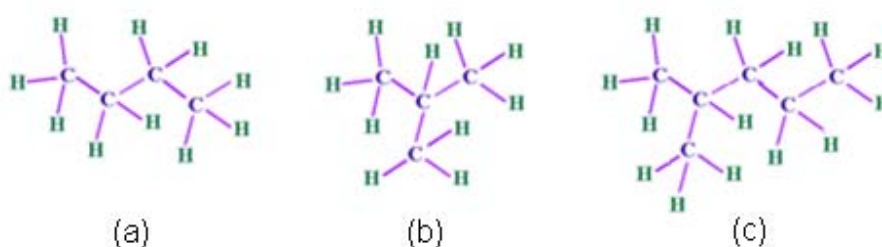


Figura N° 2. Modelos de moléculas de parafinas. (a) Butano, (b) Isobutano, (c) 2-Metilbutano.

Olefinas

Presentan la fórmula general C_nH_{2n} . Este tipo de hidrocarburos no se encuentra de manera natural en crudos, pero se forman en los diferentes procesos en los que se involucra el mismo. Poseen estructuras moleculares similares a las parafinas, con la excepción de que al menos un par de carbonos están unidos por un enlace doble. De manera general, los hidrocarburos de tipo olefínico no son deseados en los productos destilados, ya que los dobles enlaces son reactivos y más fácilmente oxidables y polimerizables. Sin embargo, en gasolinas, algunas olefinas son deseadas, ya que poseen un octanaje mayor con respecto a la correspondiente parafina con igual número de átomos de carbono; mientras otras son indeseadas ya que, a pesar de su mayor octanaje, poseen una alta reactividad con compuestos en la atmósfera, lo que genera contaminantes.

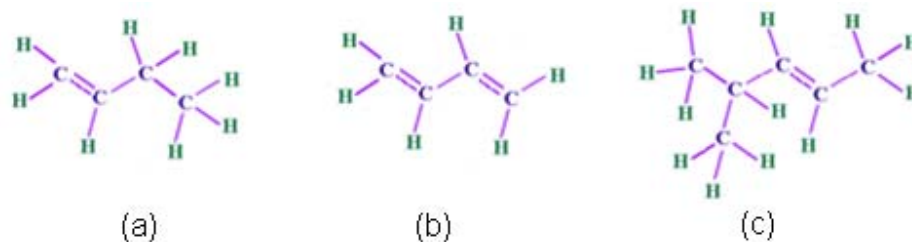


Figura N° 3. Modelos de moléculas de olefinas. (a) Buteno, (b) Butadieno, (c) 2-Metil-3-buteno.

Naftenos

Son hidrocarburos cíclicos, donde los átomos de carbono están unidos entre si por enlaces simples, y el resto de los enlaces son saturados por átomos de hidrógeno, por lo que son llamados también cicloparafinas. Pueden existir naftenos simples, como el ciclohexano y el ciclohexano, o también moléculas formadas por varios ciclos conjugados; además, en lugar de algún hidrógeno, enlazado a uno o más carbonos del ciclo puede existir una cadena parafínica.

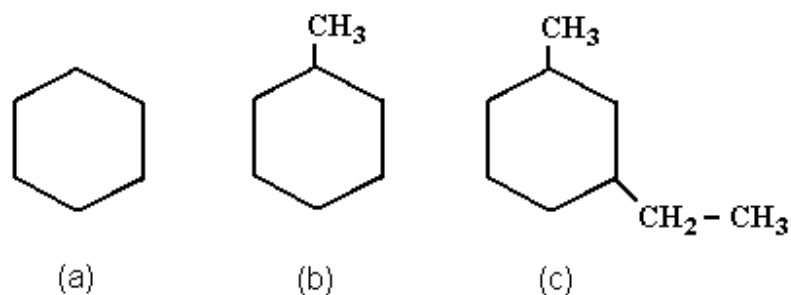


Figura N° 4. Modelos de moléculas de naftenos. (a) Ciclohexano, (b) Metilciclohexano, (c) 1-Etil-3-metil-Ciclohexano.

Aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos de propiedades físicas y químicas muy diferentes a los otros tipos de hidrocarburos, donde su molécula base es el benceno, anillo de seis átomos de carbono con tres enlaces dobles conjugados. Existen compuestos aromáticos sencillos, que consisten en un anillo bencénico, que pudiese tener como

sustituyente de uno o varios átomos de hidrógeno una cadena parafínica; y aromáticos complejos, que consisten en varios anillos bencénicos unidos.

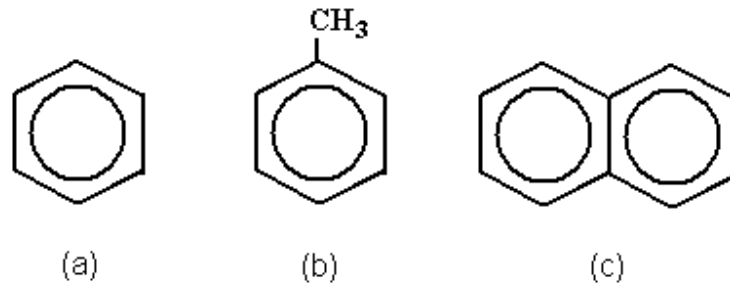


Figura N° 5. Modelos de moléculas de aromáticos. (a) Benceno, (b) Metilbenceno, (c) Naftaleno.

Asfaltenos y Resinas

En el caso de fracciones pesadas de crudos no hay capacidad para aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes; dada esta imposibilidad, se separan las fracciones más pesadas en diferentes clases, generando definiciones puramente operativas, y no en términos de estructuras bien determinadas. Estas fracciones son los asfaltenos y las resinas (Wauquier 2007).

Se denominan asfaltenos a los compuestos formados por una agregación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas. Se puede representar su estructura como láminas de aromáticos apiladas, unidas entre sí por los electrones π de los enlaces dobles de los anillos bencénicos. Son sólidos de color negro brillante, su peso molecular varía desde 1000 a 3000, y tienden a contener gran cantidad de heteroátomos (Wauquier 2007).

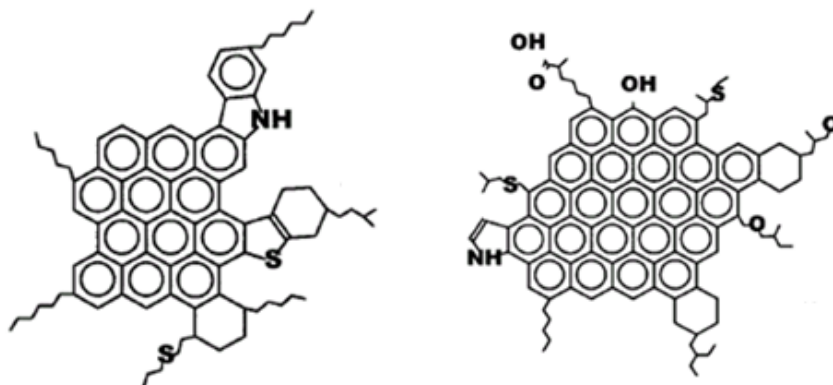


Figura Nº 6. Estructuras modelos de los asfaltenos.

Las resinas son compuestos más pequeños que los asfaltenos, de peso molecular entre 500 y 1000, son igualmente de carácter fuertemente aromático y con alto contenido de heteroátomos como Nitrógeno (N), Oxígeno (O), Azufre (S), y a veces Níquel (Ni) y Vanadio (V). Se presume que se encuentran rodeando a los asfaltenos haciendo que estos permanezcan en forma de suspensión coloidal en el crudo (Wauquier 2007).

Generalmente se habla de PONA, contenido de Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos, en productos ya terminados del proceso de refinación, mientras para la composición de crudos se habla de SARA, contenidos de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

Propiedades de los hidrocarburos

Según la cantidad de cada uno de los tipos de hidrocarburos en un crudo, este posee determinadas características, las cuales determinan los procesos a los cuales debe ser sometido el mismo para su máximo aprovechamiento, así como los diferentes cortes o fracciones que se pueden extraer de él. Entonces, es de importancia reconocer que tipo de hidrocarburos forman un determinado crudo. Existe una serie de propiedades que sirven para identificar el tipo de crudo, lo cual, como se

mencionó, es de mucha importancia para todo el proceso de producción y refinación. Las principales propiedades utilizadas para identificar un crudo son:

Gravedad API

La densidad y la gravedad específica de un crudo son las propiedades que encuentran mayor uso en la industria como evaluación preliminar para caracterizar un crudo. La densidad se define como la masa por unidad de volumen de un material a una temperatura específica y tiene dimensiones de gramo por centímetro cúbico. Por otra parte la gravedad específica es el cociente de la masa de un volumen de sustancia entre la masa del mismo volumen de agua a una temperatura, a la cual la muestra y el agua son medidas. La temperatura estándar para la medición de la gravedad específica en la industria del petróleo por convención es 15,6 °C (60 °F) (Speight y Özüm 2002).

Es la forma en que se expresa la densidad del crudo, relacionada a la gravedad específica del mismo. Un incremento en la gravedad API representa una disminución de la gravedad específica, y viceversa. La misma se calcula de la siguiente manera:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{g.especifica} - 131.5 \tag{1}$$

La relación entre la gravedad específica y a gravedad API fue ya presentada en la ecuación (1). La gravedad específica del petróleo usualmente se encuentra en rangos desde alrededor de 0,8 (45,3 °API) para crudos livianos, hasta 1,0 (10 °API) para crudos pesados, llegando en casos extremos como el caso de la Faja Petrolífera del Orinoco y de las Arenas Bituminosas de Athabasca hasta 6 °API (Speight y Özüm 2002).

Esta propiedad no varía de manera lineal, por tanto, no puede ser promediada. Por ejemplo, cuando son mezclados un galón de crudo 30 °API con otro galón de 40 °API

no se generan 2 galones de crudo 35 °API. Por su parte, la gravedad específica si es una propiedad que puede ser promediada.

Este es una de las propiedades más importantes al momento de caracterizar y evaluar un crudo. Según la gravedad °API de un crudo este posee una distinción como liviano, mediano, pesado o extrapesado.

Tabla N° 2. Clasificación UNITAR para hidrocarburos (Rojas 1995).

Gravedad API	Tipo de crudo
°API > 30	Liviano
20 < °API < 30	Mediano
10 < °API < 20	Pesado
°API < 10	Extrapesado

Viscosidad

La viscosidad es la fuerza en dinas requerida para mover un plano de 1 cm² de fluido una distancia de 1cm desde otro plano de 1 cm² a través de una distancia de 1cm en 1 s y se interpreta como la medida de la resistencia interna de un fluido a moverse por razón de las fuerzas de cohesión entre las moléculas o grupos de moléculas. La unidad de la viscosidad es el Poise (P) o el centipoise (cP). En cuanto a la viscosidad cinemática se dirá que es la viscosidad en centipoise dividida entre la gravedad específica y su unidad es el Stokes (1St = 1 cm²/s), sin embargo es más común el uso del centistokes (cSt) (Speight y Özüm 2002).

Es una propiedad que mide la resistencia a fluir del crudo. Es fuertemente dependiente de la temperatura, por lo que para caracterización del crudo se utilizan

valores de esta propiedad a temperaturas estándar, generalmente 37,8 °C (100 °F), 54,4 °C (130 °F) o 98,9 °C (210 °F) (Jones y Pujadó 2006).

Contenido de Azufre

Junto a la gravedad °API es una de las propiedades que tiene más influencia en la valorización de un crudo. Se expresa como porcentaje en peso de azufre en el crudo, y varía generalmente desde menos de 0,1 a más de 5%. Mientras mayor es el contenido de azufre en un crudo, este requiere de procesos de tratamiento más extensivos, lo que hace que este tipo de crudos sean menos atractivos y requieran procesos adicionales de tratamiento para su utilización como materia en obtención de combustibles (Gary y Handerwerk 2001).

Contenido de Nitrógeno

Se expresa como el porcentaje en peso de nitrógeno en el crudo. Contenidos altos de nitrógeno en un crudo disminuyen la valorización del mismo, ya que los compuestos orgánicos nitrogenados causan envenenamiento de los catalizadores usados en los diferentes procesos. Crudos con contenido de nitrógeno mayor a 0,25% requieren de tratamientos extensivos para la eliminación del mismo (Gary y Handerwerk 2001).

Contenido de metales

El contenido de metales de un crudo puede ir desde unas cuantas partes por millón hasta 1000 ppm y, a pesar de sus relativamente bajas concentraciones, son de considerable importancia. Pequeñas cantidades de algunos de estos metales (Níquel, Vanadio y Hierro) pueden afectar severamente las actividades de los catalizadores, resultando en daños al proceso, y obteniéndose productos de bajo valor comercial (Gary y Handerwerk 2001).

Residuo de carbón

Se determina por destilación hasta formación de coque, en ausencia de aire. El residuo de carbón es relacionado a un aproximado contenido de asfalto en el crudo y a la cantidad de la fracción de aceite lubricante que puede ser recuperada del mismo. Se expresa como porcentaje de carbón residual, y mientras este sea más bajo, generalmente, el crudo posee más valor (Gary y Handewerk 2001).

Energía e hidrocarburos

Según proyecciones de la Agencia Internacional de Energía (AIE), la demanda mundial de energía crecerá en un 50% hasta el año 2030, lo que hace considerar la importancia a todas las fuentes de generación. Si bien se han venido desarrollando una serie de investigaciones y tecnologías, como la energía solar, nuclear, el uso de hidrógeno, entre otras, la mayor parte de la energía consumida en el mundo es obtenida de los combustibles fósiles como el petróleo.

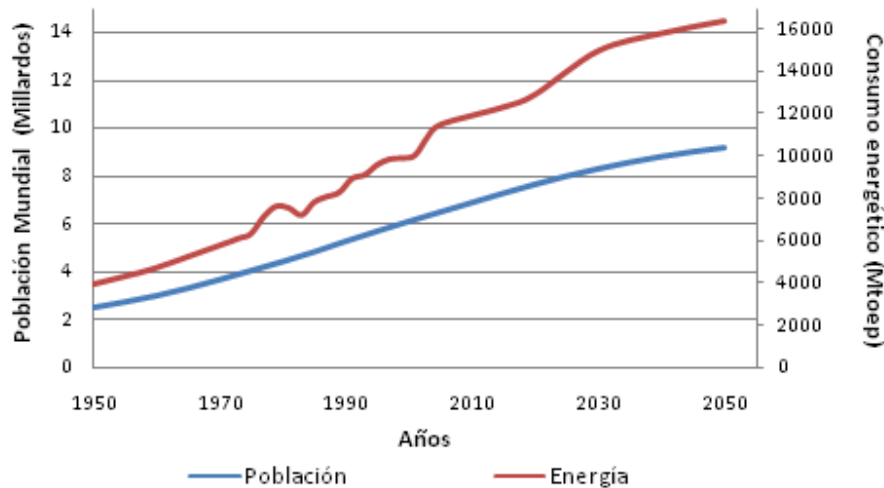


Figura Nº 7. Crecimiento poblacional y consumo energético mundial a través del tiempo (proyecciones) (Organización de las Naciones Unidas 2007) (Agencia Internacional de Energía 2006)

De la gama de productos que se obtienen del crudo después de sus diferentes procesamientos, la gran mayoría son utilizados como combustibles y una parte es destinada a la industria petroquímica. Ahora, la demanda de cortes pesados de hidrocarburos, como los residuales, ha descendido debido al desarrollo de sistemas de conservación de energía y energía nuclear, mientras la demanda de cortes livianos, como gasolina y diesel, se ha incrementado debido a su consumo como combustibles de motores. Esto ha causado que el consumo de crudos livianos y medianos, de los cuales es mayor el aprovechamiento en cortes para combustibles, haya sido muy alto en los últimos años.

Este consumo cada vez mayor de crudos livianos y medianos ha ocasionado una disminución considerable de este recurso en las reservas mundiales, alcanzándose ya en muchos países un tope en la producción del mismo, por lo que se ha empezado a considerar en los últimos años el consumo de los llamados crudos no convencionales, que son crudos de tipo pesado y extrapesado, y bitúmenes, hidrocarburos tipo alquitrán. Aunque en el presente muchas fuentes de crudos no convencionales no pueden producirse económicamente, se conocen como excepciones los crudos extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco, en Venezuela, y el bitumen de las arenas bituminosas de Athabasca, en Canadá.

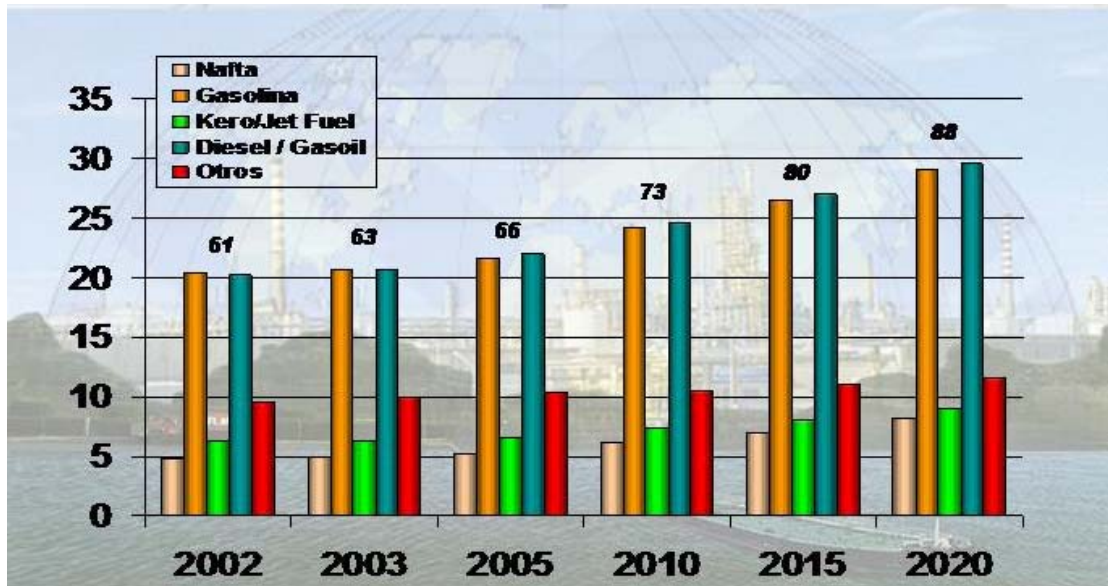


Figura Nº 8. Demanda mundial estimada de los corte livianos de petróleo.

Faja Petrolífera del Orinoco (FPO)

Mientras el crudo bituminoso de Canadá está atrapado en capas sedimentarias pegajosas, llamadas arenas bituminosas, los crudos extra-pesados de Venezuela se encuentran en depósitos que contienen al petróleo en forma líquida, lo que facilita sin duda alguna su extracción y aprovechamiento, poniendo así la atención sobre Venezuela como una de las fuentes de energía más importantes para el mundo. En la Faja petrolífera del Orinoco se encuentra la mayor concentración de reservas de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP) del mundo, sólo comparable con las reservas de crudos medianos y livianos en el Golfo Pérsico (Siachoque y Conde 2003).

La Faja Petrolífera del Orinoco es una franja de depósitos de crudo ubicada al norte del Río Orinoco, donde podrían existir 1,2 y hasta 1,7 billones de barriles de crudo. La existencia de esta es conocida desde 1930, pero, debido a la abundancia de crudos livianos y medianos en otras regiones de Venezuela, era poco atractivo para

las empresas transnacionales acometer proyectos de envergadura en dicha zona. Sólo hasta la actualidad, con el surgimiento de los crudos pesados y extrapesados como fuentes de energía, y gracias a las tecnologías desarrolladas, se ha realizado la explotación de recursos en esa área. Actualmente PDVSA ha dividido la Faja en 27 bloques, que se encuentran dentro de 4 grandes campos, Boyacá (Machete), Junín (Zuata), Ayacucho (Hamaca), y Carabobo (Cerro Negro), ver Figura N° 9 y Figura N° 10

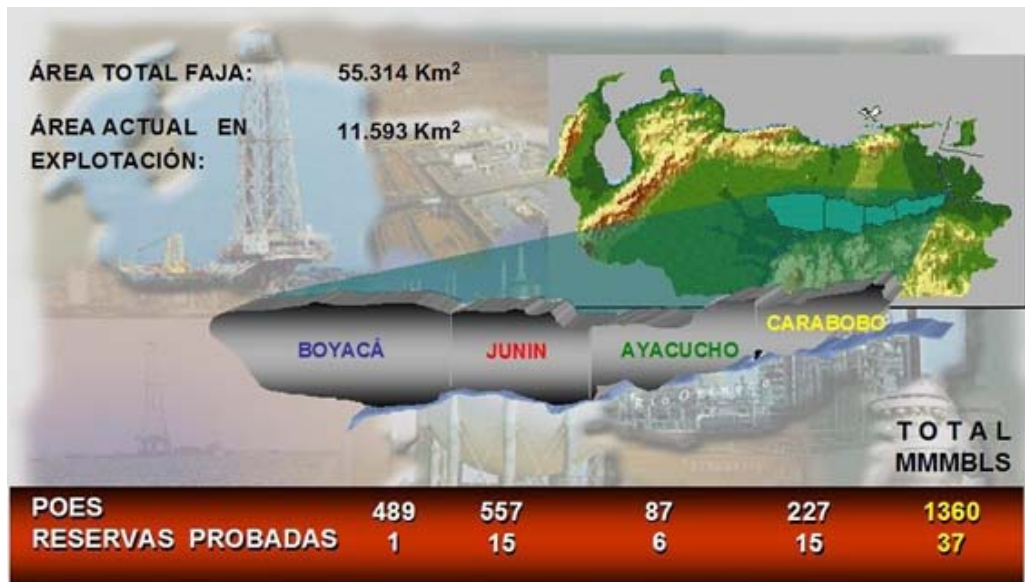


Figura N° 9. Ubicación, área y distribución de la Faja Petrolífera del Orinoco, con las cantidades de reservas probadas (POES: Petróleo original en sitio) (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).



Figura N° 10. División de las cuatro regiones de la Faja Petrolífera del Orinoco en los bloques de producción (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).

Venezuela, país reconocido tradicionalmente por sus grandes reservas de crudo convencional (livianos y medianos), y único país occidental perteneciente a la OPEP, posee en la actualidad unas reservas probadas de 70 mil millones de barriles de crudos livianos y medianos y aproximadamente 300 mil millones de barriles de crudos pesados y extrapesados, si sólo se considera recuperar un 20% del crudo de la FPO. Esta cifra pudiese llegar a un 60% si continúan los desarrollos tecnológicos requeridos, con lo que se podría llegar a la exorbitante cantidad de 800 mil millones de barriles.

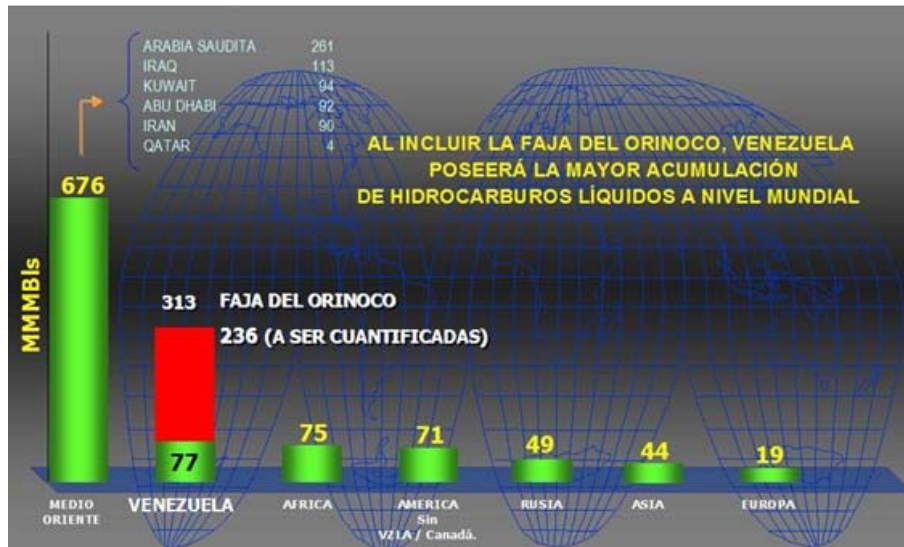


Figura Nº 11. Comparación de las reservas probadas y potenciales de Venezuela con las probadas del resto del mundo (Petroleos de Venezuela S.A. 2005).

En la actualidad, el líder mundial en reservas es Arabia Saudita con 260 mil millones de barriles, seguido de Canadá con 179.200 millones de barriles en reservas probadas. Con la certificación de la posible extracción de 20% de crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela pasaría a ocupar el primer puesto de los países con mayores reservas a nivel mundial.

Tabla Nº 3. Cantidades probadas y reservas recuperables y adicionales de bitumen y petróleo extrapesado en Canadá, Estados Unidos y Venezuela (World Energy Council 2003).

País	Cantidad Probada en sitio	Reservas Recuperables	Reservas Adicionales
Canadá	45300	979	
Estados Unidos			4231
Venezuela	3880	373	118

Los CP y XP, principal tipo de recursos existentes en Venezuela, se caracterizan por una baja relación Hidrógeno/Carbono, alta viscosidad y baja gravedad API, además

de poseer un considerable contenido de heteroátomos y contaminantes como Azufre, Nitrógeno y metales como Níquel y Vanadio; lo que se traduce en problemas para extracción, transporte y procesamiento en general, logrando de estos un bajo rendimiento en productos destilados.

Tabla Nº 4. Características de los Crudo Extrapesado de Campo Carabobo de Venezuela (Córdova, León y Muñoz 2004).

Característica	Crudo Campo Carabobo (Cerro Negro)
°API	8,9
Carbono (%)	80,3
Hidrógeno (%)	9,9
Azufre (%p)	3,99
Nitrógeno (%p)	0,76
Vanadio (ppm)	430
Níquel (ppm)	96
Saturados (%)	13,0
Aromático (%)	45,5
Resinas (%)	30
Asfaltenos (%p)	11,5
Carbón Conradson (%p)	15,2

El esquema tradicional de explotación de crudos pesados y extrapesados en el país se caracteriza por un elevado consumo de los crudos medianos y livianos, los cuales son utilizados como diluentes, con los cuales se realizan mezclas, o “blends”, con los CP y/o XP logrando aumentar la gravedad API del crudo, y bajar su viscosidad, para

facilitar las operaciones de transporte y la posterior refinación del mismo (Siachoque y Conde 2003). De este tipo de crudos, pesados y extrapesados, se obtienen rendimientos bajos en cuanto a la producción de destilados deseados, cortes ligeros para producción de combustibles, por lo que son necesarias técnicas de mejoramiento de hidrocarburos.

Procesos de mejoramiento de Crudos Pesados

El mejoramiento de un crudo pesado puede entenderse como el procesamiento de éste con el objeto de eliminar contaminantes y aumentar la relación H/C a fin de incrementar la cantidad y calidad de destilados y reducir la cantidad de residuos

Tratamientos térmicos

Son aquellos procesos donde se logra mejoramiento del crudo sólo por acción de elevadas temperaturas.

Viscoreducción (Visbreaking)

Es un proceso térmico relativamente suave cuyo principal objetivo es reducir la viscosidad del residuo de vacío, de manera que minimiza la producción de fuel oil pesado. Las refinerías sin unidad de viscoreducción producen fuel oil pesado mezclando el residuo de vacío con gas oil, buscando una mezcla de viscosidad adecuada (IFP s.f.). La conversión en este proceso es limitada para prevenir la formación de coque, y evitar la inestabilidad del fuel oil producido. Los productos obtenidos son generalmente ricos en Azufre, Nitrógeno y compuestos insaturados, de relativa baja calidad.

Generalmente en este proceso se utilizan residuos de vacío 500 °C +, con gravedades API entre 4 y 6, y contenido de Azufre entre 1 y 5%.

Coquificación (Coking)

Los procesos de coquificación son utilizados para conversión profunda de residuos de vacío 500 °C+, en fracciones ligeras, con la destrucción total del fuel oil pesado, obteniendo como subproducto coque sólido.

Existen varias modalidades o tecnologías que utilizan este proceso, delayed coking, fluid coking y flexicoking, todos estos procesos de coquificación son realizados a presiones relativamente bajas, entre 7 y 290 psi, y altas temperaturas, de 460 a 850 °C. Las fracciones líquidas y gaseosas que resultan del craqueo de fracciones pesadas son ricas en aromáticos y especialmente en olefinas. Todos los procesos son endotérmicos y ocurren por el mecanismo de radicales libres (IFP s.f.).

Tabla N° 5. Principales reacciones más probables (espontáneas) según el tipo de hidrocarburo (García 2002).

Tipo de compuesto	Reacciones térmicas más probables según relaciones termodinámicas
Parafinas	Descomposición, formando otra parafina y una olefina Deshidrogenación, formando una olefina de la misma longitud de cadena Alquilación, ciclización e isomerización pueden ocurrir a altas temperaturas y presiones.
Olefinas	Descomposición parcial con formación de otras olefinas, parafinas y dienos. Deshidrogenación, produciendo dienos Polimerización Reacciones secundarias entre olefinas y dienos, pueden generar olefinas cíclicas Isomerización para producir naftenos Deshidrogenación de naftenos, para generar aromáticos
Naftenos	Desalquilación, perdiendo cadenas parafínicas laterales y formando parafinas, olefinas y naftenos desalquilados con o sin sustituciones más pequeñas. Deshidrogenación, produciendo aromáticos.

Aromáticos	<p>Desalquilación, generando parafinas, olefinas y aromáticos con cadenas laterales pequeñas.</p> <p>Condensación, entre aromáticos solos o entre aromáticos e insaturados, para formar hidrocarburos aromáticos polinucleares, los cuales pueden seguir condensando en etapas avanzadas del craqueo térmico para generar compuestos carbonáceos tipo coque.</p>
-------------------	--

Craqueo catalítico.

Además de la presión y la temperatura, factores aplicados en los procesos térmicos como viscoreducción y coquificación, este proceso involucra la acción de catalizadores. Los catalizadores de craqueo son generalmente sólidos del tipo aluminosilicatos con propiedades ácidas, como zeolitas, que modifican el mecanismo de reacción y aceleran selectivamente las reacciones, de manera que reducen el nivel de temperatura requerido en los procesos y mejoran la calidad de los productos que propician las reacciones de craqueo. Los procesos de craqueo catalítico de gasóleos de vacío (GOV) ocurren a temperaturas entre 500 – 530 °C, y presiones bajas de 30 a 45 psi (IFP s.f.).

Contrario a los procesos térmicos, capaces de convertir cualquier alimentación pesada, para craqueo catalítico se necesitan cortes que no envenenen los catalizadores; por tanto, el craqueo catalítico es posible solo para alimentaciones con contenido limitado de metales, los cuales son los principales venenos de los catalizadores. Así mismo, la producción de coque, inherente a los procesos de craqueo, requiere regeneración continua de los mismos. En la regeneración de los catalizadores, la remoción de coque se realiza por combustión utilizando aire, generando así Dióxido de Carbono (CO₂) y agua (H₂O) (proceso FCC) (Tajbl 1986).

Los productos ligeros obtenidos de este proceso, como gas, LPG y naftas, poseen alto contenido de olefinas, y los productos pesados son de carácter aromático. Entre

las reacciones principales que ocurren en los procesos de craqueo catalítico se pueden mencionar:

- Craqueo primario

Parafina → Olefina + Parafina más ligera



Naftenos → Olefinas

Aromáticos → Aromáticos + Olefinas.

- Craqueo secundario

Parafina → Olefina + Parafina más ligera



- Conversión de olefinas en olefinas más pequeñas



- Olefinas a diolefinas con liberación de hidrógeno



- Olefinas a parafinas y aromáticos



Procesos catalíticos con presencia de hidrógeno

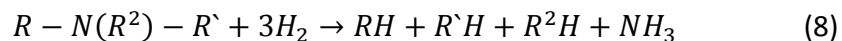
Hidrotratamiento (HDT)

Los procesos de hidrotratamiento hacen uso del principio de que la presencia de hidrógeno durante tratamientos térmicos leves reacciona con los hidrocarburos removiendo heteroátomos y metales. En estos procesos, los hidrocarburos reaccionan en atmósfera de hidrógeno a temperaturas entre 300 y 450 °C, y elevadas presiones, entre 120 y 2200 psi, en presencia catalizadores de hidrogenación, típicamente Cobalto-Molibdeno (Co-Mo) o Níquel-Molibdeno (Ni-Mo) soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Sílica (SiO_2) u otros materiales. A pesar de los logros técnicos considerables, los procesos de hidrogenación no eran económicamente posibles hasta la disposición de hidrógeno a bajo precio a consecuencia del reformado catalítico de gas natural (Speight y Özüm 2002).

Los heteroátomos S, N y O, durante las reacciones de hidrotratamiento son removidos en la forma de Sulfuro de Hidrógeno (H_2S), Amoníaco (NH_3) y H_2O , siendo uno de los problemas en el procesamiento de alimentaciones con alto contenido de Azufre y Nitrógeno la producción de altas cantidades de H_2S y NH_3 ; y los metales como Vanadio y Níquel son removidos simultáneamente por reacciones de hidrodeshmetalización. La desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento por deposición de metales y por deposición de coque ocurre de forma inevitable, y puede causar costosas paradas de plantas para el reemplazo de los catalizadores, por lo que estos procesos deben contar con unidades regeneradoras.

Los hidroprocesos para conversión de fracciones y productos de petróleo pueden clasificarse en hidrodeshsulfuración (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN), hidrodeshoxigenación (HDO), entre otros.





Los átomos de Azufre tienden a estar enlazados en el hidrocarburo formando “puentes de Azufre” entre dos átomos de Carbono o a estar contenidos en estructuras cíclicas saturadas. La remoción de estos átomos de Azufre usualmente requiere solo el rompimiento de dos enlaces Carbono-Azufre, y la subsecuente adición de cuatro átomos de Hidrógeno para ocupar el lugar en los enlaces rotos.

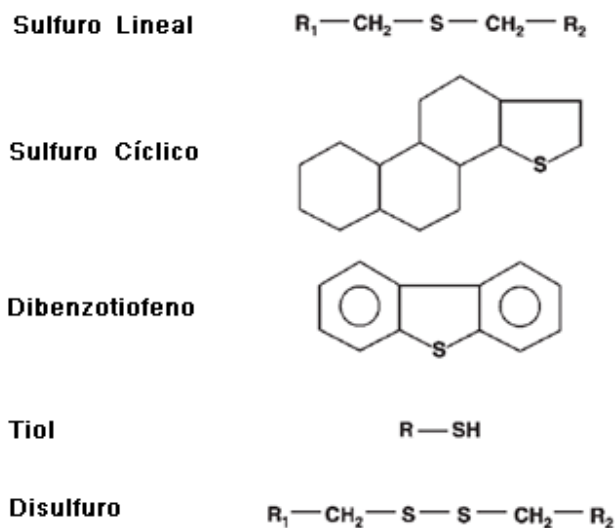


Figura N° 12. Moléculas típicas del petróleo que contienen átomos de azufre (Meyer s.f.).

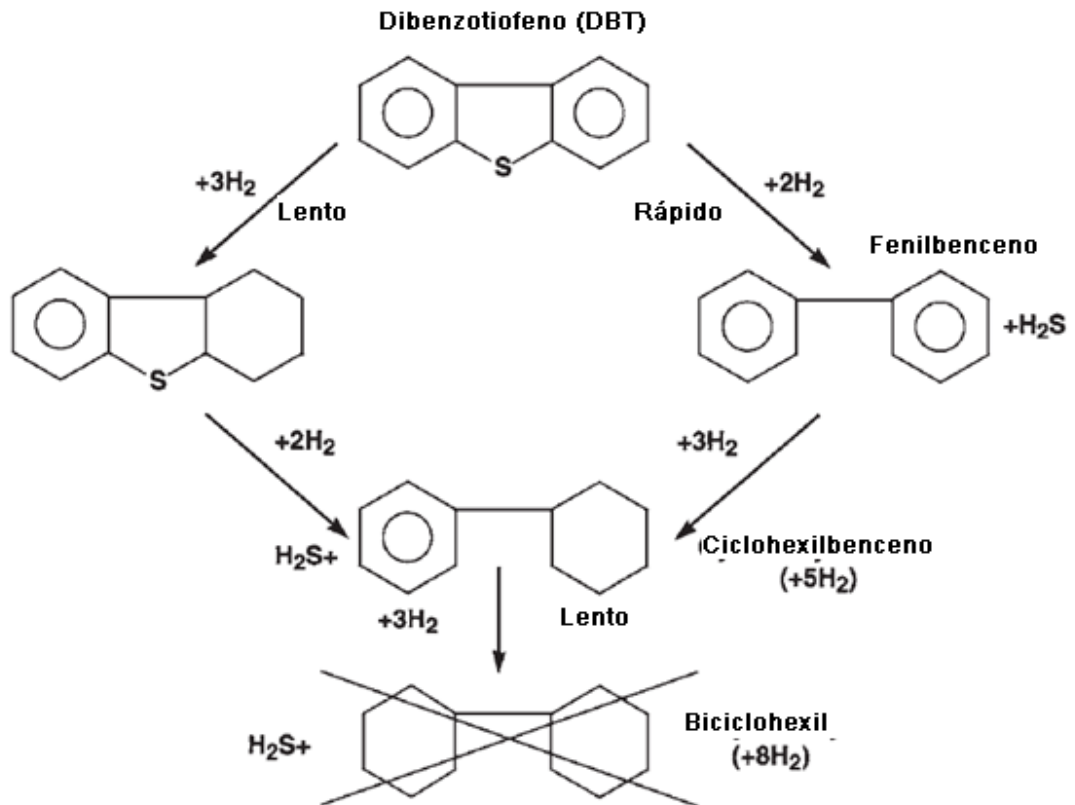


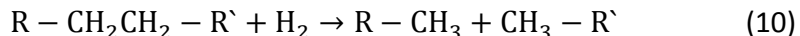
Figura Nº 13. Reacciones típicas de hidrosulfuración (Meyer s.f.).

Por su parte, los átomos de Nitrógeno tienden a formar enlaces en anillos aromáticos. Usualmente es necesario saturar la molécula que contiene al átomo de Nitrógeno con Hidrógeno antes de que ocurra el rompimiento de enlaces y la posterior remoción del Nitrógeno. Esto hace que su remoción sea más difícil que la del Azufre, por tanto, las cantidades removidas de este son menores (Meyer s.f.).

Las condiciones de operación de hidrotratamiento ocurren entre 1000 y 2000 psi, y alrededor de 370 °C, tales que no ocurre hidrogenación de aromáticos de manera considerable. Por lo que el HDT es usado generalmente para aumentar la calidad de productos sin alterar de manera apreciable su punto de ebullición.

Los productos de coquificación presentan mayor contenido de aromáticos y olefinas, además de altos niveles de Azufre y Nitrógeno. Pero con el hidrotratamiento, estas mismas impurezas son eliminadas, y las moléculas son saturadas con Hidrógeno, aumentando la producción de parafinas y naftenos, lo que resulta en productos de mayor calidad (IFP s.f.).

El hidro craqueo (HCK), se caracteriza por el rompimiento de enlaces Carbono-Carbono acompañado por saturación con Hidrógeno de los fragmentos, arrojando productos de menor punto de ebullición.



La mayor diferencia entre las reacciones de hidrotratamiento e hidro craqueo es el tiempo que la alimentación permanece a la temperatura de reacción.

Hidro craqueo (HCK)

El hidro craqueo es un proceso desarrollado más reciente al craqueo térmico, viscoreducción y coquificación. Es llevado en condiciones más severas que el hidrotratamiento, y se logra la disminución del punto de ebullición de los productos ya que ocurre ruptura de enlaces Carbono-Carbono produciendo moléculas más pequeñas. En este proceso a pesar de que ocurre remoción de heteroátomos y metales, aumenta la producción de coque (Speight y Özüm 2002).

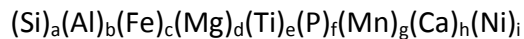
Las condiciones para este proceso son temperaturas entre 350 y 460 °C y presiones entre 2100 y 2900 psi. Utilizando este tipo de procesos se logra una conversión casi

completa de la alimentación y se obtiene productos de una alta calidad, consumiendo una alta cantidad de Hidrógeno, necesitando así una unidad de producción de Hidrógeno (Gary y Handerwerk 2001).

Otros procesos de mejoramiento de crudos pesados

HDH® (Hidroconversión, Destilación, Hidrotratamiento)

Este proceso de hidroconversión profunda de residuos de vacío 500 °C + consiste en un tratamiento para mejoramiento de crudos pesados (menos de 20 °API), caracterizados por alto contenido de metales, no menos de 200 ppm, Azufre, más de 2%, Carbón Conradson, más de 8%, y elevado contenido de asfaltenos, como los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco y las arenas de Athabasca, los cuales por su viscosidad y densidad dificultan su transporte, y sus características hacen imposible su procesamiento en refinerías convencionales. En este proceso la alimentación (crudos pesados o residuales), se pone en contacto con hidrógeno en presencia de catalizadores naturales del tipo:



Logrando disminuir el contenido de Azufre y metales, y aumentar la gravedad API del mismo, así como la cantidad de destilados luego de su procesamiento. Cuando un crudo de 12 °API, 10% Carbón Conradson, 3,2% de azufre y 350 ppm en metales es sometido a este proceso, se obtiene una fracción de más de 90% (v/v) de crudo sintético 25 °API, 0,17 % de azufre y sólo 13,8% (v/v) de fracción 500 °C+ (Krasuk, y otros 1986).

Metanoconversión

Una serie de investigaciones han sido desarrolladas con el objeto de utilizar metano como fuente de Hidrógeno para el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados, fundamentados en que la fuerza del enlace C-H en el metano es aproximadamente

igual a la fuerza del enlace en el Hidrógeno (104 Kcal/mol), y en vista de la mayor disponibilidad y bajo costo del metano, comparado con el Hidrógeno (Ovalles, Hamana, y otros 1995), (Ovalles, Rodríguez y Morales 1996), (Ovalles, Rojas, y otros s.f.). Ovalles y Col (1995) reportaron un estudio en donde se logró el mejoramiento de un crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco en ausencia de catalizadores, utilizando metano y agua como aditivos (Ovalles, Hamana, y otros 1995).

Aquaconversión®

Esta tecnología, basada en el uso de catalizadores y presencia de vapor de agua, a temperaturas entre 400 – 430 °C y presiones de 100 a 200 psi, ya ha sido probada en una refinería del Caribe, y puede ser incorporada en dos modalidades: “A boca de pozo”, que permite convertir crudos pesados y extrapesados en crudos sintéticos mejorados, los cuales presentan mayor facilidad de transporte, lo que hace innecesario el uso de diluentes; y para modificación de unidades de viscoreducción, promoviendo el aumento de producción de destilados, reduciendo así los residuos.

Los catalizadores ultradispersos, en presencia de vapor de agua, promueven la transferencia de Hidrógeno desde el agua al crudo o residuo, mejorando la gravedad API y la viscosidad del hidrocarburo (Pereira, y otros 1999).

Catálisis dispersa no soportada

Es una nueva tecnología donde se usan catalizadores metálicos dispersos, con lo que se evitan problemas como envenenamiento y/o desactivación por deposición de sólidos. Se puede lograr además una alta dispersión de las especies metálicas activas, facilitando el contacto de estas con los reactantes, lo que lleva a una mayor conversión de hidrocarburos pesados a livianos.

En estos procesos, un precursor metálico del catalizador, soluble en agua o en hidrocarburo, se introduce en el crudo y es descompuesto por tratamiento térmico para dar un sólido particulado muy fino de tamaño nanométrico. El catalizador sulfurado o no, es subsecuentemente producido por la reacción in situ con la mezcla de reacción que posee cierto contenido de Azufre (Córdova, y otros 2000).

Caracterización de Crudos

El conocimiento pleno de las características químicas del crudo es de invaluable importancia, ya que permite su clasificación y por tanto su valorización, debido a que tal como se presentó en la sección anterior, aporta información del tipo de petróleo que se está tratando, dando la oportunidad de una mejor planificación de su uso, transformación y comercialización. Si se conociera en detalle la composición química de un crudo y de sus productos de procesamiento, se podría hacer un mejor uso del mismo y de las instalaciones de procesamiento, estableciendo mejores procesos. (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

Cabe destacar que para clasificar un crudo según su tipo no hace falta determinar cada uno de los hidrocarburos presentes de forma individual, solo basta con determinar las familias que lo componen y la composición de las mismas (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999). También, cabe destacar que industrialmente cobra importancia las técnicas de caracterización que permitan establecer los rendimientos de los cortes de mayor valor comercial, que será lo que le dará al crudo su valor, por lo que inicia con un proceso de destilación de subfracciones (Gary y Handerwerk 2001).

Entonces se puede definir el proceso de caracterización de crudo como:

Un proceso dinámico que permite obtener información química detallada del crudo y de sus fracciones tanto químicas como físicamente

representativas, sin emplear procedimientos normalizados sino más bien desarrollados para propósitos específicos de la caracterización. En este proceso se puede, en principio, llegar tan al detalle cómo se desee y las limitaciones de las técnicas de análisis así lo permitan (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

Por esto, se describen diversos procesos de caracterización de crudo, presentando primero aquellos que se basan en separaciones físicas.

Destilación Fraccionada de Crudos

Como se ha mencionado, todo proceso industrial de caracterización requiere el conocimiento previo de los rendimientos de los cortes de mayor valor, por lo que el proceso de destilación permite separar los grupos de hidrocarburos según sus puntos ebullición, lo que los divide entre fracciones más livianas. En la sección de las características de los crudos se presentó cuales son las propiedades de los crudos livianos, pesados y extrapesados, en general los crudos livianos y medios generan destilados con puntos de ebullición menores a 550 °C, con rendimientos superiores al 80%, por otra parte los crudos pesados presentan rendimientos de estas fracciones no mayores del 40% (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

A continuación se presenta un esquema típico de destilación de crudos, en el cual se incluyen desde la destilación atmosférica, la destilación al vacío hasta la destilación no convencional.

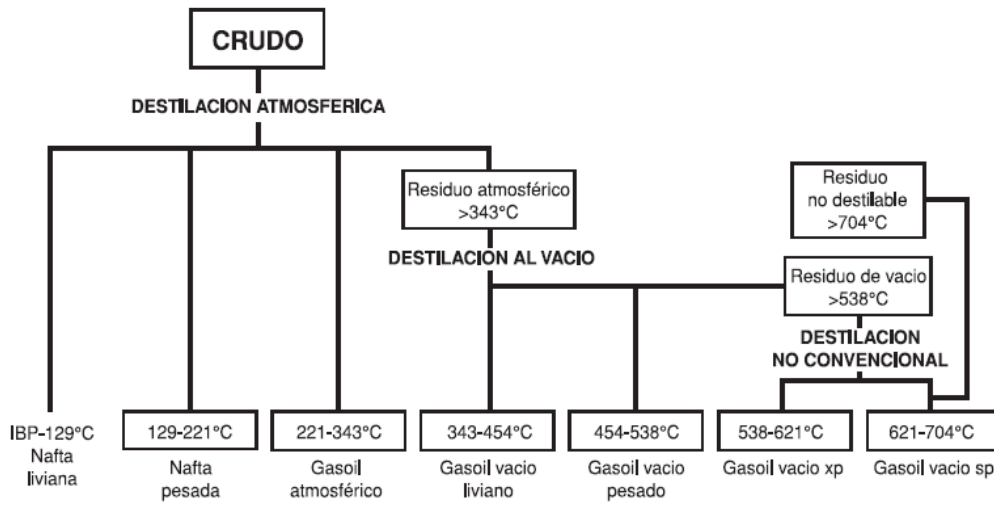


Figura Nº 16. Esquema general de destilación de crudos (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

En la figura anterior se observa la variación de los cortes de destilación según la temperatura de ebullición del destilado, de esta se aprecia que la destilación atmosférica comprende hasta temperaturas de 343 °C pudiendo obtener cortes livianos, medianos y gasóleo atmosférico. Posteriormente se observa el proceso de destilación al vacío que comprende desde los residuos atmosféricos (> 343 °C), hasta los destilados de temperaturas menores a 538 °C, obteniendo gasóleos de vacío liviano y pesado. Los residuos de la destilación al vacío pasan a procesos de destilación no convencionales que operan a temperaturas elevadas y presiones bajas. De lo expresado en la figura, entonces, se aprecia la separación del crudo en hidrocarburos de la misma familia o similares, los cuales comparten propiedades físicas similares.

Los productos del petróleo tales como, naftas, querosén, diesels, gasóleos, fuel oils y aceites lubricantes, son cada uno una mezcla de cientos de hidrocarburos, por lo que su identidad y cantidad real no pueden ser fácilmente establecida. Sin embargo, lo que se requiere no son las propiedades específicas de cada uno de estos

productos, más bien pueden ser expresadas como intervalos del punto de ebullición, viscosidad, densidad entre otras. Para la determinación de las fracciones de cada una de estas familias se procede industrialmente a realizar los ensayos de destilación, los cuales se basan para el estudio de una muestra de crudo, en hacerlo pasar por un intercambio calórico en donde parte del crudo se evapora en una cantidad algo mayor de la que resulta como destilado final. La mezcla líquido vapor entra a la torre en la que se encuentran los platos en los que se dan diferentes etapas de equilibrio. En el fondo de la torre se introduce vapor sobrecalentado abierto para separar las últimas trazas de sustancias volátiles de los productos residuales.

Se condensan el vapor y las sustancias más volátiles (nafta cruda) que abandonan la bandeja superior, se separa y se envía para su almacenaje. En la bandeja superior se proporciona un reflujo que permite separar una parte de líquido y lo retorna a la columna luego de enfriarlo. El líquido frío condensa parte de los vapores que se elevan, suministrando reflujo interno. En las bandejas intermedias se pueden separar corrientes laterales que contienen los hidrocarburos diferentes ubicados en la torre según su punto de ebullición, separando los diferentes cortes (Treybal 1990).

En la columna de destilación, se obtienen según los diferentes cortes productos de valor comercial lo cuales son especificados en la siguiente tabla.

Tabla Nº 6. Fracciones de cada uno de los cortes de destilación (Gary y Handerwerk 2001).

Fracción	Número de Carbonos	Intervalo de puntos de ebullición	Usos
Gas	C1 – C4	0 a 30 °C	Gas combustible
Naftas	C5 – C12	30 a 204 °C	Combustible para automóviles
Querosén (Jet Fuel)	C12 – C16	204 a 282 °C	Combustible para aviones a reacción y motores diesel
Diesel	C16 – C18	282 a 350 °C	Combustibles para motores diesel.
Gasóleo de Vacío	C18 – C20	350 a 282 °C	Combustibles pesados
Residuos de Vacío	Más de C40	Más de 500 °C	Carga para Viscoreducción, Coquificación retardada, Aquaconversión®, etc

La caracterización de los cortes de destilación se ve complicada por la presencia de las diferentes fuerzas de atracción intermoleculares, tales como las fuerzas del tipo Van der Waals y los puentes de hidrógeno, las cuales actúan entre las diversas familias de compuestos del crudo (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999). Por esto se han buscado formas de alcanzar una caracterización más específica que la separación física no permite, recurriendo a esquemas basados en caracterización de separaciones químicas para el fraccionamiento cromatográfico del residuo no destilable, tal como se presenta en la figura siguiente.

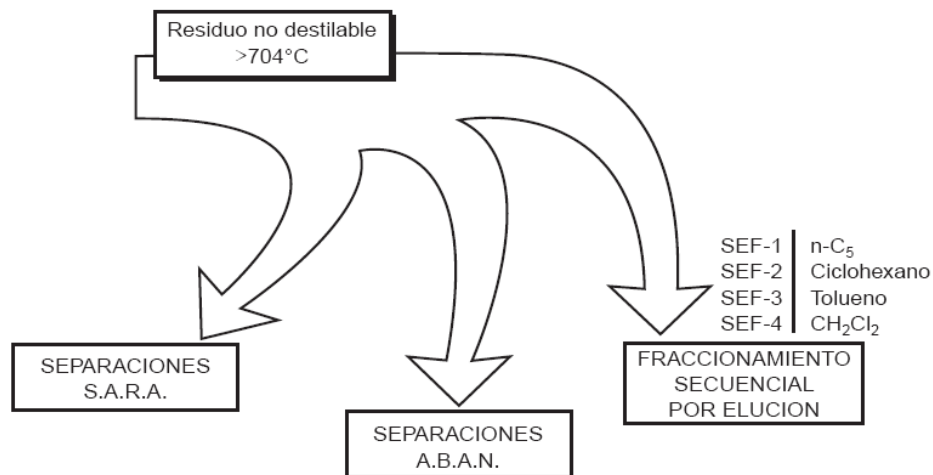


Figura Nº 17. Alternativas viables de caracterización para el residuo no destilable de crudos pesados (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

La figura anterior muestra las tres opciones de fraccionamiento para los residuos no condensables; de esta se observa la separación de grupos de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, conocido como SARA, esta técnica presenta alta aplicabilidad para los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, aplicando sistemas de cromatografía líquida multidimensional. Otra forma de separación es por solubilidad la cual es descrita en el método SEF de sus siglas en inglés de Solvent Eluted Fractionation, esta técnica se basa en que los fenómenos de solubilidad pueden ser vistos como una extensión de las interacciones moleculares presentes en el proceso de destilación. Por último se tiene una técnica basada en el intercambio iónico en resinas, la cual genera grupos de hidrocarburos Ácidos, Básicos, Anfotéricos y Neutros a lo que se le debe las siglas de ABAN, esta distinción de los hidrocarburos en estos grupos ha permitido explicar diversas características de los crudos (Carbognani, Méndez y Sánchez 1999).

Densidad y Gravedad Específica

Para realizar las mediciones de la densidad o de la gravedad específica del petróleo, sus productos, crudos pesados y bitúmenes se utilizan las técnicas e instrumentos estandarizados por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM de sus siglas en inglés de “American Society for Testing and Materials), para esto se tienen los hidrómetros y los picnómetros, aplicando el método de desplazamiento o por mediciones en un densímetro digital o un analizador digital de densidad. No todos estos métodos son adecuados para medir la densidad de petróleo pesado y bitumen, aunque algunos se prestan a adaptaciones, mientras que se apliquen los principios que fueron presentados anteriormente en este trabajo (ASTM 1998).

Destilación Simulada

La destilación simulada es una técnica de cromatografía de gases que permite identificar los componentes de los hidrocarburos, clasificándolos según sus puntos de ebullición tal como ocurriría en un proceso de destilación convencional. El cromatógrafo utilizado para la destilación simulada posee una válvula que inyecta micro volúmenes y columnas cromatográficas tubulares de sílice fundida, la cual permite la separación de la mezcla de hidrocarburos en fracciones.

Para los crudos pesados y extrapesados la práctica de la destilación simulada presenta aplicaciones limitadas, ya que para estos tipos de crudos se encuentran presentes moléculas muy grandes, las cuales con el efecto de la temperatura experimentan degradación química, presentando los fenómenos de craqueo, el cual se evidencia a partir de los 350 °C aproximadamente (Alboudwarej, Félix y Taylor 2006).

Análisis Elemental.

El análisis del petróleo para la determinación de los porcentajes en peso de elementos tales como el Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre es probablemente el método más general para evaluar y examinar las corrientes de materias primas. Las relaciones atómicas de varios elementos con respecto al Carbono, son frecuentemente utilizados para indicar las características promedio de un crudo analizado, siendo también importante la determinación de las cantidades de trazas de elementos como Vanadio, Níquel, Hierro y otros metales en los crudos extraídos.

Al igual que las otras técnicas de caracterización, el análisis elemental cuenta con normas ASTM para los procedimientos estándar a seguir para la determinación de cada uno de los elementos que pueden estar presentes en el crudo (ASTM 1998).

En cuanto a la calidad del crudo es de vital importancia la determinación de los contenidos de Azufre y metales, ya que son determinantes para los procesos de transformación de crudos, lo que afecta o puede afectar el atractivo comercial de un crudo extraído.

Los contenidos de Azufre varían entre 0,1 y 3% en peso para los crudos convencionales y entre 5 y 6% en peso para crudos pesados y bitúmenes. Los crudos con contenidos de Azufre mayores a 0,5%, generalmente requieren procesos más extensos de mejoramiento que los de menores contenidos, sin embargo, el término crudo “ácido” inicialmente se refiere a aquellos que contienen disuelto sulfuro de Hidrógeno, independientemente del total del contenido de Azufre, esto significa, como se enunció, que crudos con contenidos altos de Azufre requieren de procesos especiales para su remoción. Esto no significa una marcada diferencia entre los crudos “ácidos” y los denominados “dulces” (bajos o nulos contenidos de sulfuro de Hidrógeno), pero es común que en la industria se utilice con frecuencia el valor de

0,5% como un criterio de contenidos de Azufre en el crudo (Gary y Handerwerk 2001).

Otro de los elementos señalados para el análisis es el Nitrógeno, los contenidos de este elemento en el crudo son indeseables, porque los compuestos orgánicos nitrogenados suelen causar envenenamiento en los catalizadores usados en los procesos de mejoramiento y transformación, así como también intervienen en los procesos de corrosión. Los crudos que contienen cantidades de 0,25% en peso requieren de procesos especiales para la remoción del Nitrógeno o compuestos nitrogenados (Gary y Handerwerk 2001).

En cuanto al contenido de Níquel y Vanadio, estos varían desde pocas partes por millón, hasta 1000 ppm, sin embargo, a pesar de su relativamente baja concentración, son de considerable importancia. Pequeñas cantidades de algunos de los metales mencionados pueden afectar severamente la actividad catalítica de los procesos de transformación, generando productos de bajo valor (Gruse y Stevens 1960).

El contenido metálico puede ser reducido por extracción con solventes como el propano o similares los cuales se precipitan con los asfaltenos y resinas (Gary y Handerwerk 2001).

Bacterias

Clasificación Taxonómica

Las bacterias conforman el reino procariotas, ya que son organismos celulares primitivos, siendo entonces organismos unicelulares. Estos microorganismos se reproducen por fisión binaria, la mayoría es de vida libre, aunque existen un pequeño grupo que son de vida intracelular obligada. (Pirez y Mota s.f.).

Los organismos procariotas poseen diversas cualidades similares a las células eucariotas (las que existen en los organismos multicelulares), tales como la membrana celular, los ribosomas para la síntesis proteica y el ácido desoxirribonucleico (ADN) que porta la información genética, sin embargo, a diferencia de las eucariotas no poseen compartimientos intracelulares delimitados por membranas y su ADN es circular y cerrado. (Pirez y Mota s.f.).

El reino procariota se sub-divide en dos grandes grupos, según su estado evolutivo, en las eubacterias y las arqueobacterias. Las arqueobacterias son aquellas que no poseen peptidoglicano, lo cual es característico de las bacterias anaerobias y de aquellas que toleran condiciones extremas, de alta temperaturas, condiciones ácidas, condiciones salinas y las que pueden reducir el anhídrido carbónico a metano; las bacterias de este grupo habitan en las profundidades del mar y en las fuentes ácidas. Por otra parte, las eubacterias son aquellas que viven en el suelo, agua y los organismos vivos (Pirez y Mota s.f.). En este trabajo sólo se toman en cuenta a las bacterias que pertenecen a este grupo, por lo que durante su desarrollo se hablarán únicamente de las bacterias del grupo de las eubacterias.

La descripción y ubicación del reino de las procariotas, así como del grupo de las eubacterias puede ser visto en la figura siguiente.

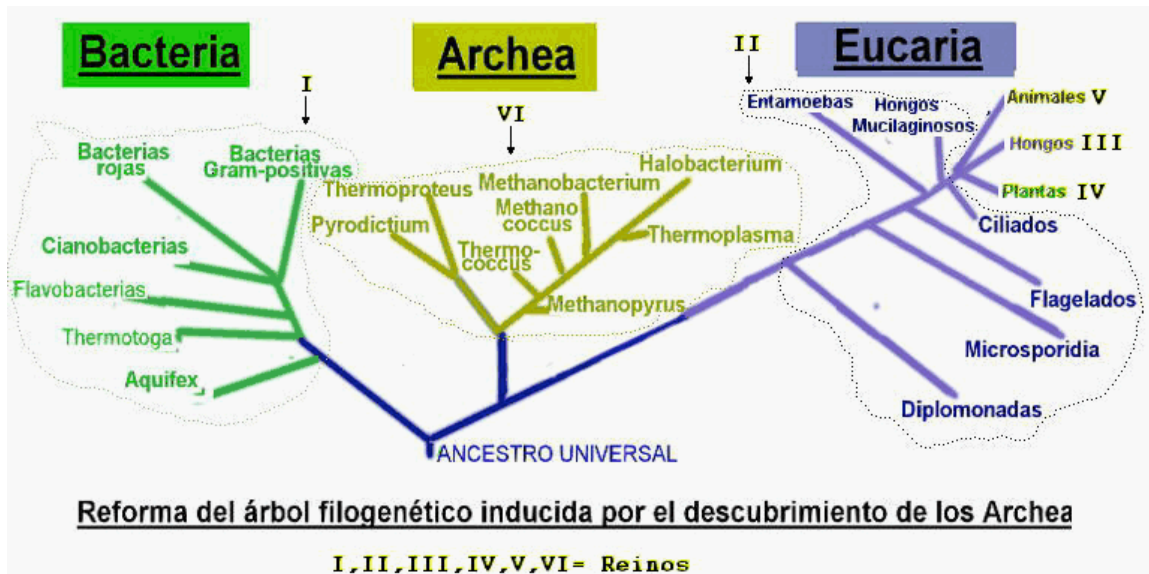


Figura Nº 18. Árbol filogenético con las divisiones de bacteria, archea y eucaria, clasificados en los 6 reinos taxonómicos.

Tamaño y Morfología

El tamaño promedio de las bacterias oscila entre las 0,5 y 3 μm , sin embargo, algunos tipos de bacterias pueden llegar a medir hasta 10 μm , su tamaño pequeño determina una relación entre la superficie y el volumen elevado con una alta tasa metabólica. En cuanto a su morfología, ésta se ve determinada por la rigidez de su pared celular. En la figura siguiente se pueden observar las diversas formas de bacterias que han sido reportadas, en ésta se detallan los tipos según su forma (Pirez y Mota s.f.).

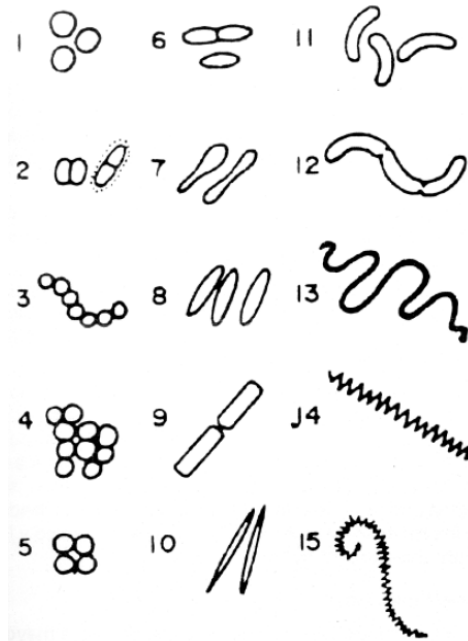


Figura Nº 19. Diversos tipos de morfología bacteriana. 1. Cocos; 2. diplococos; 3. cocos en cadena; 4. cocos en racimos; 5. cocos en tetrada; 6. cocobacilos. 7. bacilos; 8. bacilos bordes redondeados; 9. bacilos bordes rectos; 10. bacilos fusiformes; 11,12. Bacilos; 13 al 15 espiroquetas (Pirez y Mota s.f.).

Según se puede ver en la figura anterior, las bacterias se diferencian según su forma en cocos (esféricas u ovaladas) las denotadas del 1 al 6; bacilos (cilíndricas o bastones; rectas o curvas) del 7 al 12 y en espirilos (espirales) del 13 al 15. Las bacterias pueden mantenerse unidas después de su reproducción, pero siempre mantienen su independencia celular (Pirez y Mota s.f.).

Metabolismo bacteriano

En todos los seres vivos la energía potencial que existe en los nutrientes es transformada por reacciones de óxido-reducción, la cual se puede definir como la pérdida de electrones durante un proceso de oxidación y la ganancia de los mismos en la reducción. En bioquímica estas reacciones pueden incluir la transferencia de átomos de hidrógeno y se les denominan reacciones de deshidrogenación, en este

tipo de reacciones intervienen sustancias que son capaces de donar o dar electrones y otras capaces de recibirlos o aceptarlos.

En las bacterias el sistema de oxido-reducción da la transformación de la energía química de los nutrientes en formas biológicamente útil, este proceso incluyen la fermentación y la respiración. En el primero de estos, ambas moléculas, la que acepta y la que dona electrones son compuestos orgánicos, y en la respiración, si el agente presente es el oxígeno se denomina aerobia y si el agente presente es un compuesto inorgánico, se trata de una respiración anaerobia (Varela y Grotiuz s.f.).

La fermentación

En este fenómeno tal como se enunció, los electrones del dador, que es un intermediario que se forma durante la degradación del substrato, se dirigen hacia un aceptor que es un intermediario orgánico, que es también generado durante el catabolismo del substrato inicial, es por esto que este proceso no requiere el aporte exógeno de un aceptor final de electrones. En las bacterias se tienen tres vías centrales de metabolismo intermediario de los hidratos de carbono: la glucolítica o de Embden Meyerhof Parnas, la de pentosa fosfato o shunt de las pentosas y la de Entner-Doudoroff. En estos procesos sólo una pequeña cantidad de energía potencial contenida en el substrato es liberada, ya que la diferencia entre los potenciales de oxidación reducción entre la molécula dadora inicial y la aceptor final es muy pequeña (Varela y Grotiuz s.f.).

La respiración

En este proceso el substrato es oxidado completamente a CO₂ y agua, con la participación de una cadena de electrones que residen en la membrana plasmática, en esta el aceptor final es el oxígeno u otro compuesto orgánico tales como nitratos, sulfatos, anhídrido carbónico, entre otros. Cuando se trata de oxígeno se está en

presencia de una respiración aeróbica, en el caso de otro compuesto inorgánico se denomina respiración anaeróbica (Varela y Grotiuz s.f.).

Crecimiento Bacteriano

El crecimiento bacteriano es el aumento ordenado de todos los componentes bioquímicos que constituyen el cuerpo celular de un organismo. En las bacterias puede ser apreciado como el aumento en el número de células y su multiplicación. Las bacterias como grupo, son extremadamente versátiles y tienen la capacidad de utilizar un gran número de nutrientes que van desde compuestos inorgánicos simples, hasta compuestos orgánicos muy complejos. Estos nutrientes se pueden dividir en dos clases: los esenciales sin los cuales las células no pueden vivir ni crecer y los no esenciales que se usan cuando están presentes, pero que pueden ser sustituidos por otros ya que no son indispensables. Algunos de estos nutrientes son usados como precursores de macromoléculas celulares, otros como fuentes de energía sin que sean estos incorporados directamente al material celular y otros cumplen las dos funciones simultáneamente (Varela y Grotiuz s.f.).

Los nutrientes también pueden ser clasificados según la cantidad requerida de estos por la célula, siendo: los macronutrientes tales como el carbono que es el mayor constituyente de la célula bacteriana, el cual según la forma en la que es usado se pueden diferenciar las bacterias entre autótrofas y heterótrofas, las primeras son capaces de sintetizar todos sus componentes orgánicos a partir de compuestos inorgánicos tales como el CO₂, por otra parte las heterótrofas usan las sustancias orgánicas contenidas en el petróleo, la glucosa y otros compuestos hidrocarbonados como fuente de carbono y energía, entre este tipo de bacterias se pueden citar las del género *Pseudomonas*. El elemento más abundante en las bacterias, luego del carbono, es el nitrógeno que representa entre el 12 y 15% del peso seco de la misma, el cual es el componente principal de las proteínas y los ácidos nucleicos, algunas bacterias pueden usar el amonio como fuente de nitrógeno mientras otras

pueden usar los nitratos. Por último el fósforo es usado para la síntesis de ácidos nucleicos y de fosfolípidos, la mayoría de las bacterias lo usan en forma inorgánica como fosfato (Varela y Grotiuz s.f.).

El potasio, calcio, hierro y magnesio, son elementos requeridos para diversas funciones tales como la actividad enzimática, cofactores enzimáticos, formación de complejos con el ATP, estabilización de ribosomas e integrantes de citocromos. En cuanto a los micronutrientes, como se enunció son los requeridos en cantidades muy pequeñas y son importantes también para la nutrición de la bacteria, entre estos se tiene el cobalto, cobre, manganeso, cinc, molibdeno y níquel los cuales participan como cofactores en la actividad enzimática o en reacciones catalíticas o para el mantenimiento de la estructura de las proteínas (Varela y Grotiuz s.f.).

Además de los nutrientes se tienen los denominados factores de crecimiento que son sustancias que deben ser aportadas preformadas, ya que las bacterias que los requieren no pueden sintetizarlos a partir de los nutrientes. Entre estas sustancias se tienen las vitaminas del complejo B, aminoácidos, purinas y pirimidinas. Aquellas bacterias que no requieren de estas sustancias se denominan prototróficas y las que sí son las auxotróficas (Varela y Grotiuz s.f.).

Ahora bien, para detallar el proceso de crecimiento bacteriano se reafirma el concepto de crecimiento como el aumento del número de bacterias en una población determinada; además se destaca que para que este crecimiento se lleve a cabo, es importante que las bacterias se encuentren a condiciones necesarias para su evolución, con los nutrientes requeridos según su tipo de actividad metabólica.

También resulta importante diferenciar entre el concepto de crecimiento celular y de una población, el primero se refiere al aumento del tamaño de la célula, seguido de su división, tal como se muestra en la Figura Nº 20, el segundo se refiere a aumento en el número total de células y es resultado del primero, éste puede ser

cuantificado directamente (contando el número de miembros de una colonia) o indirectamente (por diferencia de masa celular) (Varela y Grotiuz s.f.).

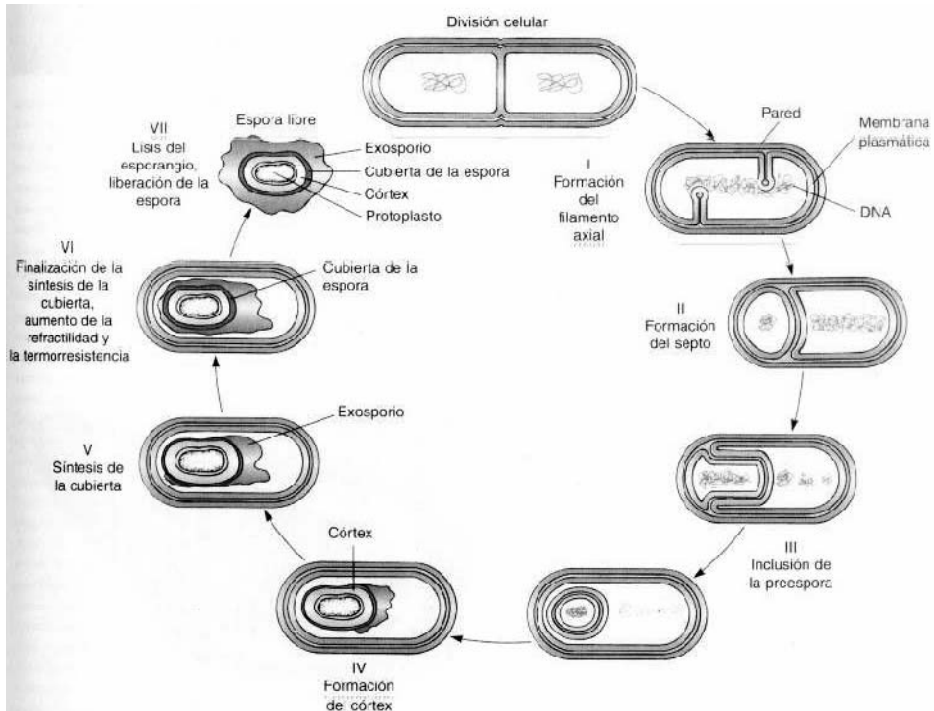


Figura Nº 20. Proceso de esporulación o división celular bacteriana (Pirez y Mota s.f.).

Fases del crecimiento

En un sistema cerrado, como el utilizado en un cultivo bacteriano, se encuentra limitado por el consumo de los nutrientes o por la acumulación de productos tóxicos del metabolismo. Cuando las bacterias son sembradas en un medio líquido en un laboratorio, se tiene un sistema cerrado, en este se observa una evolución del número de células vivas presentes, que da como resultado una curva característica como la mostrada a continuación Figura Nº 20, en la cual se observan cuatro fases bien marcadas.

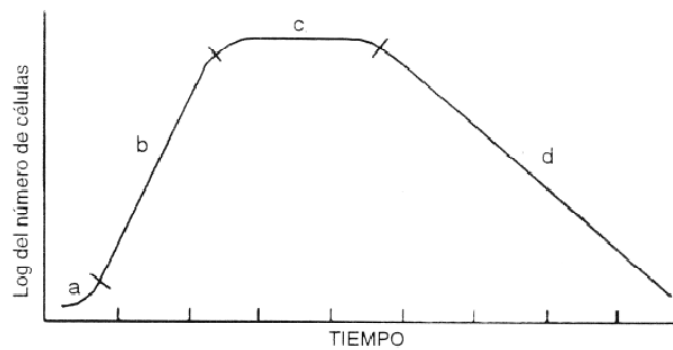


Figura Nº 21. Curva de crecimiento bacteriano (Varela y Grotiuz s.f.).

De la figura anterior se observan las fases del crecimiento bacteriano que se presenta en un medio de cultivo, las cuales son descritas a continuación.

- a. Fase de latencia: es una fase de intensa actividad metabólica provocada por el cambio de medio que sufren las bacterias desde una fase estacionaria en la que se encuentran a un medio fresco, en la que hay gran cantidad de componente macromoleculares y un aumento de la actividad metabólica, casi sin división celular, lo que se relaciona con un incremento en la susceptibilidad a los agentes físicos y químicos.
- b. Fase exponencial: se da una actividad de división celular constante, la cual depende de la naturaleza de la bacteria y de las condiciones del medio. En esta fase se da un gran aumento del número de células vivas, la cual puede ser expresado en forma exponencial. Cercano al final de la fase se liberan exotoxinas por las bacterias que la producen.
- c. Fase estacionaria: debido al agotamiento de nutrientes o a la acumulación de componentes tóxicos producidos, se da un cese en el crecimiento de la población, existen también pérdidas por muerte, cuya velocidad es similar a

la de formación de nuevas células. Hacia el final de la fase puede ocurrir esporulación en las bacterias que poseen este mecanismo de resistencia.

- d. Fase de muerte: en esta fase la tasa de muerte de las células se ha incrementado lo suficiente con respecto a la velocidad de formación de nuevas células, es por esto que la curva empieza a declinar hasta eventualmente llegar a cero.

Condiciones de vida

Para que la actividad bacteriana se mantenga es necesario que ciertos valores del medio permanezcan en condiciones óptimas. Entre estos parámetros se mencionaran al oxígeno, anhídrido carbónico, potencial de oxidación-reducción, concentración de hidrógeno (pH) y la temperatura, las cuales se detallan a continuación.

- Oxígeno: incide en la actividad bacteriana según su metabolismo productor de energía, pudiendo existir bacterias anaerobias obligadas, anaerobias facultativas y microaerófilas, de la concentración de oxígeno en el medio en donde se desarrollen las bacterias dependerá la velocidad de crecimiento de población y evolución. Si las bacterias son del tipo aerobio y no poseen una concentración cómoda de oxígeno, estas empezaran a reducir su actividad hasta perecer, disminuyendo tanto el crecimiento celular como el de la población
- Potencial de oxidación-reducción: es un requerimiento físico del medio de cultivo, de este depende si se desarrollará o no un inóculo sembrado. En la mayoría de los medios de cultivo en contacto con el aire el potencial se encuentra entre un valor de +0,2 a +0,4 V a pH neutro, sin embargo las bacterias anaerobias obligadas son incapaces de crecer a menos que el valor de este potencial sea a lo sumo +0,2 V (Varela y Grotiuz s.f.). Las bacterias presentan un buen comportamiento bajo las condiciones de potencial

oxidación-reducción señaladas, ya que son capaces de obtener energía metabólica a partir de reacciones en las que las moléculas orgánicas son oxidadas a niveles superiores sin la participación de oxígeno molecular (Cobeñas y Hogg 1998).

- pH: el rango óptimo de crecimiento se encuentra muy cercano de los valores de neutralidad. El rango de pH en el que se encuentra el petróleo a condiciones de reservorio varía entre valores de 3 y 10, estos valores extremos presentan condiciones de difícil subsistencia para este tipo de microorganismo (Cobeñas y Hogg 1998).
- Salinidad: los niveles de salinidad del medio acuoso en el cual se contienen las bacterias puede generar problemas de inhibición en el crecimiento bacterial, ya que, a excepción de las bacterias halófilicas, que pueden tolerar altas concentraciones de salinidad, las bacterias por lo general sólo pueden tolerar concentraciones muy bajas de sal. Además, se ha reportado que las bacterias sulfato-reductoras crecen y aumentan la producción de óxidos de azufre sólo cuando el agua que contiene una alta salinidad es diluida con agua fresca (Cobeñas y Hogg 1998).
- Temperatura: es conocido que las bacterias pueden sobrevivir hasta temperaturas de 90 °C a 121 °C, sin embargo, el límite de temperatura que puede proporcionar un óptimo crecimiento no debe exceder de 55 °C. Las bacterias termófilas pueden resistir condiciones extremas de temperaturas, mientras que las comunes deben ser cultivadas en condiciones térmicas más suaves (25 °C a 50 °C) (Cobeñas y Hogg 1998).
- Presión: los efectos de la presión en las células bacterianas resultan importantes cuando se opera a varios cientos de atmósferas, ya que, con frecuencia la alta presión puede cambiar la morfología de las células. El efecto de la presión hidrostática sobre diferentes especies de bacterias varía en gran medida, sin embargo, algunas se adaptan a ambientes de alta

presión con buenos resultados. En general la alta presión tiene una menor influencia en la actividad metabólica de las bacterias que el efecto de la temperatura (Cobeñas y Hogg 1998).

Biología del Petróleo

Definición

Es la aplicación de sistemas biológicos u organismos vivos, haciendo uso de los procesos biológicos naturales para la producción de algún bien, entre los cuales pueden contarse productos químicos, combustibles, alimentos y medicamentos. Entre otras actividades desarrolladas por la biología se tiene la descomposición de elementos contaminantes de la naturaleza (Departamento de Educación y Ciencia 2005).

La biología se compone de una variedad de técnicas que se derivan de la investigación en el campo de la biología celular y molecular, que puedan ser usadas en la industria. También puede ser vista como la aplicación comercial de organismos vivos o sus productos metabólicos (enzimas, gases, solventes, surfactantes, etc.), lo que involucra desde los procesos tradicionales de fermentación de alimentos como también las modernas de ingeniería genética, anticuerpos y cultivos de células y tejidos (Iáñez 2005).

Agentes de la Biología

Como se ha enunciado la biología se vale de organismos biológicos o sus productos, entre estos se pueden enumerar como principales o más comúnmente utilizados agentes a: las bacterias, los hongos, las levaduras, las plantas, las algas o directamente las enzimas de estos que realizan o intervienen en la actividad biológica deseada para el proceso que se realiza.

Recuperación mejorada de Petróleo

La técnica que utiliza microorganismos y sus productos metabólicos para la estimulación de la producción de petróleo en los yacimientos se conoce como recuperación asistida por bacterias o MEOR por sus siglas en inglés de “microbial enhanced oil recovery”. Los productos bacterianos actúan como agentes mobilizantes de petróleo residual o agentes tapón para aislar selectivamente las zonas no deseadas del reservorio (Cobeñas y Hogg 1998).

Este tipo de práctica se realizó en Venezuela en 1997 por PDVSA en 33 pozos de 3 reservorios en la región occidental de país, los cuales producen un crudo de una gravedad API entre 10 a 19, estos con un tratamiento microbiano se alcanzaron un incremento de 50% a 200% en la producción del crudo; estos resultados indican que los microorganismos representan una alternativa adicional a los tratamientos tradicionales (Partidas, Trebbau y Caira 2001).

Se han identificado varios mecanismos por medio de los cuales los microorganismos y sus metabolitos pueden mejorar el recobro de crudo, la tecnología microbial emplea ácidos orgánicos, gases, biosurfactantes in situ para limpiar y estimular los pozos, debido a que por medio de estas sustancias se puede eliminar la deposición de materia orgánica, que corresponde a la fracción pesada del crudo, y además inhibe la deposición de materia en el pozo cerca del área de producción (Partidas, Trebbau y Caira 2001).

Biodesulfuración (BDS)

El proceso de biodesulfuración consiste en la captación por medio de microorganismos del azufre o compuestos sulfurados, tales como el tiofeno (TH), benzotiofenos (BT), dibenzotiofeno (DBT), entre otros contenidos en un crudo a comercializar. Este proceso no es nuevo ya que la primera patente sobre este tipo de mejoramiento de crudo fue presentada a principio de los años 50 por ZoBell.

Desde aquella época se han realizado diversas investigaciones al respecto (Cobeñas y Hogg 1998).

El auge de estos tipos de procesos han sido provocado por la ampliación en las restricciones ambientales impuestas sobre los combustibles, con respecto emisiones de óxidos de azufre producto de la combustión. La eliminación selectiva de estos contaminantes (compuestos sulfurados) manteniendo el contenido energético del crudo, resulta difícil por los métodos convencionales, por lo que las técnicas biológicas de eliminación representan una alternativa más específica y en cierto modo más eficiente (Monticello 2000).

Se han encontrado varios microorganismos capaces de desulfurar el dibenzotiofeno (DBT) el cual puede representar un compuesto modelo de los compuestos orgánicos con azufre contenidos en el petróleo. En el proceso de biodesulfuración se forman compuestos libres de azufre, tales como el 2-hidroxibifenil, los microorganismos pueden actuar como biocatalizadores, asimilando el contenido de carbono, permitiendo así la remoción del azufre de los compuestos heterocíclicos (Rhee, y otros 1998).

La mayoría de los trabajos sobre BDS se ha realizado por medio de fracciones de destilación. Estos resultados pueden servir como antecedentes para la desulfuración de otras corrientes. Recientemente, el Departamento de energía de los Estados Unidos de América anunció que la investigación también puso en marcha la producción de una gasolina biodesulfuradas (Le Borgne y Quintero 2002).

Se ha demostrado que el DBT es metabolizado por microorganismos a condiciones aeróbicas o anaeróbicas. Las bacterias eliminan el azufre del petróleo utilizando los electrones suministrados electroquímicamente. Se ha demostrado que algunas bacterias sulfato-reductoras también tienen la habilidad de convertir el DBT en bifenilo anaeróticamente. Un proceso anaerobio de remoción de azufre resulta

atractivo porque no liberara sulfato como subproducto que pueda ser eliminado por alguno tratamiento adecuado. Sin embargo, microorganismos anaerobios suficientemente eficaces para la práctica de la desulfuración del petróleo no se han encontrado aún (Ohshiro y Izumi 1999)

Las vías metabólicas en las que se da el proceso de BDS se muestran en las Figuras N° 21 y N° 22, en estas se puede observar que la molécula modelo utilizada es el dibenzotiofeno.

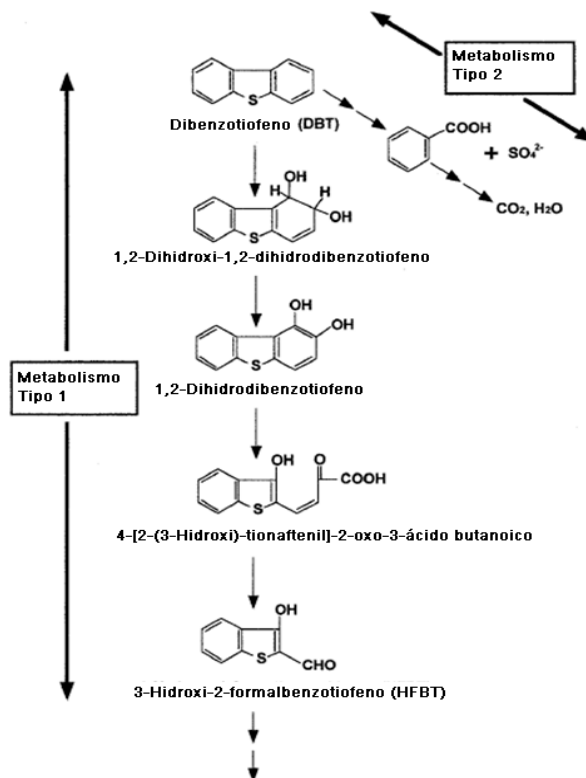


Figura N° 22. Vía de degradación microbiana de DBT con división de los enlaces Carbono-Carbono (Ohshiro y Izumi 1999).

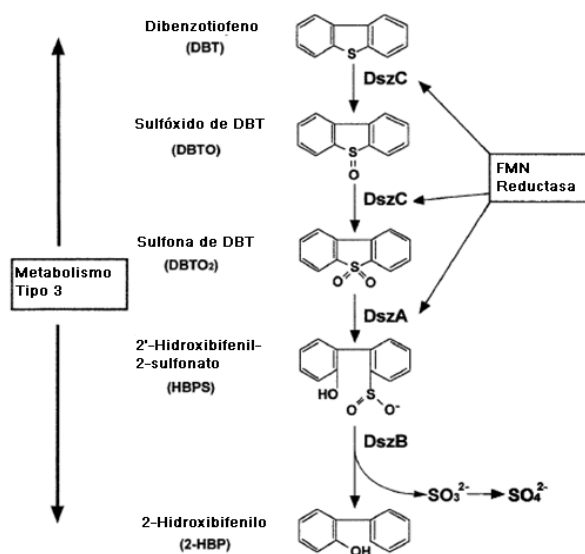


Figura Nº 23. Vía específica de desulfuración bacteriana de DBT sin división de enlaces Carbono-Carbono (Ohshiro y Izumi 1999).

De las figuras anteriores se tiene el modelo del proceso metabólico para la remoción del azufre de los compuestos del petróleo, en las cuales se toma, como se ha enunciado, el DBT como molécula modelo. Cada una de las vías presentadas son aeróbicas y además tienen en común que el compuesto resultante es de más fácil remoción que el compuesto original.

Biodesnitrogenación (BDN)

Al igual que el azufre, el nitrógeno es uno de los contaminantes del petróleo involucrados en la generación de la lluvia ácida y la contaminación atmosférica, de igual manera interfiere en los procesos de refinación, por problemas de corrosión y envenenamiento catalítico. La BDN de las fracciones de crudo puede ayudar a facilitar el proceso de HDS (Min, y otros 2001).

El nitrógeno es encontrado en compuestos heterocíclicos tales como las quinolinas y carbazoles, causantes del envenenamiento de catalizadores. Se han encontrado

varios tipos de bacterias capaces de remover selectivamente los contenidos de nitrógeno presentes en el crudo (Kilbane, y otros 2000).

Biodesmetalización (BDM)

El petróleo también contiene metales en forma de sales, petroporfirinas y otros complejos en los asfaltenos (Yen 1998). Los primeros son removidos con cierta facilidad en los procesos de desalación en los cuales se concentran en una fase acuosa. Los metales contenidos en los compuestos como las petroporfirinas y los complejos son de mayor complejidad para su remoción, ya que se encuentran mucho más enlazados en las estructuras complejas de los asfaltenos. Los metales como el níquel y el vanadio, como se señaló en secciones anteriores, presentes en el petróleo envenenan los catalizadores de los procesos de refinería y son liberados a la atmósfera en forma de óxidos, altamente tóxicos, durante el proceso de combustión (Fedorak, y otros 1993).

Otro problema industrial relacionado a los elementos metálicos presentes en el petróleo, es que en la combustión de fracciones pesadas de crudo se da la formación de desechos como cenizas que contienen óxidos metálicos tóxicos. Además las fracciones de crudo no destilables que se someten a procesos de coquificación retardada, producen un coque con un alto contenido de metales (Vazquez-Duhalt, y otros 2002).

Procesos de Biomejoramiento de crudos

Los procesos de biomejoramiento de crudo consisten en la aplicación de las alternativas biotecnológicas para producir cambios en la composición del petróleo tratado, entre estos se incluye la realización de los cambios mencionados, tales como: bioconversión, biodesulfuración, biodesnitrogenación, biodesmetalización, entre otras.

Los microorganismos, tales como las bacterias, tienen el potencial de hacer simultáneamente estos procesos, permitiendo la obtención de un producto de mejores características para los procesos de refinación y destilación, el cual es comercialmente más atractivo y acorde con las restricciones ambientales actuales. El biomejoramiento de crudos representa una alternativa que ha venido surgiendo en los últimos años, por su atractivo en cuanto a efectividad y costo, ya que puede representar un proceso complementario de los procesos actuales, con el propósito de alcanzar una mejor especificidad del proceso.

Por lo anterior, se deduce que se han venido realizando diversas investigaciones al respecto, con el propósito de refinar, mejorar y optimizar los procesos de biomejoramiento de crudos.

Premuzic y Lin (1999), patentaron un proceso de mejoramiento bioquímico de crudo, en el cual el crudo pesado es puesto en contacto con biocatalizadores (microorganismos) adaptados. El resultado del mejoramiento se evidenció con el relativo incremento de hidrocarburos saturados y oxigenados, y la disminución de los compuestos sulfurados, nitrogenados, así como también las trazas de metal. Los microorganismos utilizados fueron diversas cepas de bacterias. El proceso fue llevado a cabo a una temperatura entre 40 y 85 °C, y a una presión de aire de 2500 psi, en un tiempo entre 24 y 50 horas; el inóculo de bacterias fue dispuesto en el sistema de biotransformación, bajo todas las condiciones óptimas de alimentación y desarrollo.

En pruebas realizadas sobre muestras de crudos venezolanos (Cerro Negro y Boscán), obtuvieron una disminución de contenidos de azufre de hasta un 50% de los cantidades iniciales de, en cuanto a los contenidos de metales observaron una disminución significativa, en las cuales se obtuvieron un reducción del 58% de Vanadio y 35% de Níquel; de igual manera se apreciaron la disminución de los

contenidos de resinas, asfaltenos y aromáticos, aumentando la cantidad de saturados presentes (Premuzic y Lin 1999).

Premuzic y Col (1999) realizaron un estudio de las reacciones de bioconversión de asfaltenos de crudos pesados. Para esto utilizaron muestras de crudo de diferentes regiones entre las que contaron de Santa Bárbara, California, EUA ($^{\circ}$ API 15,9); de Cerro Negro, Venezuela ($^{\circ}$ API 8,2) y de Monterrey, México ($^{\circ}$ API de 11,9). Los cultivos de bacterias fueron preparados con todos los nutrientes necesarios para su reproducción y activación óptima, y fueron dispuestos de tal manera que un volumen de la muestra biocatalítica (microorganismos) fue mezclada con 19 volúmenes de una emulsión Crudo/Agua que se encontraba en proporción 1/10. La mezcla biocatalítica fue incubada a una temperatura entre 40 y 65 $^{\circ}$ C por un período de 48 horas en condiciones aeróbicas. La elección de la temperatura dependió de cada tipo de crudo según su densidad. De igual manera se dispusieron de sistema de reacción de control, los cuales fueron idénticos pero sin la inoculación de los microorganismos.

Los análisis fueron realizados aplicando pruebas de cromatografía de gases con espectrometría de masas, cromatografía líquida, análisis elemental, precipitación de asfaltenos y análisis SARA. De las pruebas de caracterización encontraron un alto potencial de mejoramiento de las propiedades del crudo producto de la actividad bacteriana, entre las que se destaca el aumento de la gravedad API para todas las muestras de crudo, entre las cuales se destaca el Cerro Negro que tuvo el mayor grado de aumento. En cuanto a la eliminación de metales y heteroátomos se encontró una reducción del 24 al 40% (Premuzic, Bohenek y Zhou 1999).

Goubin y Col. (2006) trabajaron la biodesulfuración de diesel hidrodesulfurado utilizando *Pseudomonas delafieldii* R-8 de cultivos de alta densidad. En esta investigación se utilizó un cultivo de la bacteria seleccionada en suspensión en agua

con alta concentración de células, el sistema se compuso de una fase oleosa - fase acuosa de 1 a 2, y fue llevada a cabo con agitación a una velocidad de 170 rpm, a una temperatura de 30 °C. Los análisis fueron hechos por cromatografía de líquidos de alta resolución, con el objeto de identificar los compuestos antes y después de la experiencia. Obtuvieron que los contenidos de azufre en la mezcla disminuyeron radicalmente, alcanzando una reducción de la composición de estas sustancias de 600 mg/l a 300 mg/l en un tiempo de 20 h. Además, encontraron que la velocidad de desulfuración permaneció relativamente constante en el tiempo y el crecimiento de las colonias de las bacterias se comportó de manera exponencial hasta su decaimiento luego de las 90 horas de operación (Guobin, y otros 2006).

León y Col. (2007), patentaron un proceso de mejoramiento de CP y XP o bitúmenes utilizando la adición de biocatalizadores. Para este trabajo se aplicaron bacterias autóctonas capaces de metabolizar el crudo utilizado. Todas las bacterias provenientes de diferentes regiones de Venezuela, se clasificaron cada una con respecto a su potencial para metabolizar naftaleno, fenantreno, pireno y DBT. La patente reporta la actividad biológica para el mejoramiento de crudo con bacterias, hongos o las enzimas de éstos. El proceso referido implica un mejoramiento en las condiciones fluidodinámicas del crudo tratado, en cuanto a un aumento en su gravedad API, disminución del contenido de metales y azufre. Como resultado más importante obtuvieron un aumento de los contenidos de los cortes de crudo económicamente más atractivos tales como la nafta y el diesel. Este trabajo reconoce un amplio número de microorganismos capaces de bioconvertir los diversos contenidos indeseables de los crudos tratados (León, Córdova, y otros 2007).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se siguió para cumplir los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado.

La metodología se dividió en varias etapas, de las cuales a continuación se dará una explicación detallada.

Montaje y puesta a punto del sistema de Biotratamiento de crudo

Esta etapa consistió en el montaje del sistema de biotratamiento, el cual se compone de dos fases: el montaje del sistema de Bioconversión y la puesta a punto del sistema de Bioconversión.

Montaje del sistema de Bioconversión

Ésta fase se realizó en el Laboratorio 141 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica (CCPP) de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y en el Laboratorio de Físicoquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela y constó de la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo la bioconversión del crudo a alta presión en presencia de sedimentos.

Este sistema se componía de dos reactores Parr (3000 psi, 350 °C), equipados con manómetro, termopozo, válvulas, tuberías de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y conexiones, una bombona de aire comprimido a 3000 psi, un sistema de medición de temperatura compuesto por una termocupla tipo k y sensor para registrar la temperatura marca Eurotherm y sistema mantenimiento de la

temperatura compuesto por una plancha de calentamiento Corning PC351 y un baño térmico marca Haake D1, los cuales se presentan en la figura siguiente.



Figura N° 24. Esquema del sistema experimental de bioconversión de crudos pesados.

Puesta a punto del sistema de Bioconversión

Esta fase se desarrolló luego de la fase anterior y estuvo compuesta de dos sub-fases las cuales fueron: prueba de fuga del sistema y prueba de accesorios, y calibración del sistema de mantenimiento de temperatura (baño térmico).

Pruebas de fugas del sistema y prueba de accesorios

Esta sub-fase consistió en la prueba del sistema montado, suministrando aire comprimido a una presión superior o igual a la mayor presión de operación del sistema (2000 psi). El propósito de esta sub-fase fue verificar que todas las uniones del sistema resistían la presión de aire con el que se realizaron las pruebas de

biotratamiento, y accesorios como el manómetro y las válvulas se encontraran en el estado óptimo esperado para su operación. Estas pruebas fueron realizadas previas a cada prueba que se ejecutó, ya que el sistema se abría una vez cumplido el tiempo de biotratamiento con el propósito de recuperar el crudo mejorado para hacerle las pruebas de caracterización.

Accesorios como las válvulas y conexiones, así como también el sellado del reactor, se verificaron para evitar que durante el proceso de Biotratamiento, existiesen fugas que pudieran alterar los resultados de las pruebas.

Calibración del sistema de mantenimiento de la temperatura

Esta sub-fase consistió en la calibración del sistema de mantenimiento de la temperatura. Para esto, se ajustó el sistema a una temperatura determinada y fue censada la temperatura dentro del reactor haciendo uso de una termocupla dispuesta dentro del termopozo del reactor y la temperatura del baño con otra termocupla en el seno del agua del baño térmico. La calibración se realizó monitoreando la temperatura en el reactor y en el baño, verificando que fuera la misma durante tres días.

Selección del sedimento

El sedimento que se utilizó en las pruebas de biotratamiento fue arena silboca para simular las condiciones de un yacimiento de sustrato poco consolidado. Esta arena fue tamizada de tal manera de seleccionar las que tuvieran un tamaño de partícula entre 125 μ y 150 μ .

Posterior al tamizado de la arena, se procedió a esterilizarla con el propósito de eliminar los microorganismos que puedan estar alojados en esta. Esto se realizó

colocando la arena tamizada lista para ser agregada a la emulsión, en una estufa a una temperatura superior a 121 °C por dos horas en presencia de aire.

Elaboración de la emulsión catalítica para biotratamiento

La emulsión catalítica fue elaborada por el personal de investigación del Laboratorio de Biotecnología del Petróleo del Instituto de Estudios Avanzados (IDEA) y entregada para la realización de este estudio. Esta mezcla estaba compuesta por agua, crudo extrapesado (Cerro Negro), agente emulsificante y bacterias (Córdova, León y Muñoz 2004). La emulsión para las pruebas de control fue realizada de igual manera e igual proporción que la mezcla catalítica pero sin incluir los microorganismos, la proporción Crudo/Agua fue de 50/50.

Los microorganismos de la mezcla catalítica, fueron agregados con un título de $1 \cdot 10^9$ UFC¹/ml, a las mismas condiciones que las utilizadas en el trabajo de León, Córdova y otros en el 2007.

Montaje de la fase de determinación de Temperatura y Presión óptima

Dispuesto el sistema tal como se indicó anteriormente y verificado su funcionamiento, se procedió a hacer la fase de determinación de la temperatura y presión óptima para el proceso de bioconversión. Para esto se siguió el siguiente procedimiento:

- Se cargaron dos reactores Parr con 5ml de emulsión catalítica cada uno.
- Se taparon los reactores y se sellaron con teflón en la unión del cabezal con el recipiente.

¹ UFC: Unidad Formadora de Colonias

- Se cerraron los reactores ajustando los tornillos de las abrazaderas de los mismos.
- Se cargó un reactor con aire hasta una presión de 1500 psi y otro con 2000 psi.
- Se introdujeron los reactores cargados en el baño térmico, previamente estabilizado a la temperatura deseada.
- Se dejaron por un tiempo de 72 horas, haciendo seguimiento de la presión de cada reacción y de la temperatura del baño.

El procedimiento planteado fue seguido para cada una de las temperaturas de operación (30 °C, 35 °C y 40 °C).

Separación de las emulsiones

Esta parte del proceso se realizó con el objeto de recuperar la fase continua de la emulsión, la cual consistió en una solución acuosa que contenía el remanente del material biológico luego del proceso de bioconversión, y obtener la fase dispersa, crudo Cerro Negro (campo Carabobo) bioconvertido, para la caracterización del mismo.

El proceso se llevó a cabo en 2 etapas, extracción de las llamadas aguas madres, que conforman la fase acuosa original de la emulsión o fase continua, y extracción de las aguas de lavado, las cuales son producto del lavado del crudo con agua destilada luego de haber retirado las aguas madres.

Extracción de aguas madres

Una vez culminado el proceso de bioconversión, se realizó la despresurización del sistema y la apertura del mismo, obteniendo las emulsiones biotratadas. Para la

extracción de las aguas madres se siguió el procedimiento presentado a continuación:

- Se dispusieron los recipientes con las emulsiones biotratadas en una cava con hielo, para su reposo en condiciones de bajas temperaturas.
- Se procedió a la extracción de la fase acuosa (sobrenadante) hacia viales de recolección, utilizando para ello pipetas Pasteur.
- Una vez extraídas las aguas madres se realizó el lavado de las muestras de crudo biotratado con agua destilada, con el objeto de rescatar material bacteriológico posiblemente depositado sobre el crudo.

Extracción de aguas de lavado

Para la extracción de las aguas de lavado del crudo se siguió el procedimiento presentado a continuación:

- Se dejaron los recipientes con el crudo lavado en reposo por un día, a temperatura ambiente.
- Al observar la separación, se procedió a extraer las aguas de lavado y transvasarlas a viales de recolección, utilizando para ello pipetas Pasteur, de igual manera que en la extracción de las aguas madres. Con esto se logró la recuperación del crudo biotratado.

Deshidratación

Una vez extraídas las aguas madres y las aguas de lavado, el crudo biotratado posee remanencias de solución acuosa, las cuales deben ser eliminadas para que no incidan en los análisis a realizar. Para esto se siguió el siguiente procedimiento:

- Los recipientes con las muestras de crudo biotratado fueron llevados en baño de maría a una temperatura de 80 °C con el objeto de disminuir viscosidad.
- Una vez observada la fluidez de las muestras de crudo, estas fueron transvasadas a viales para el proceso de deshidratación.
- Los viales con las muestras de crudo fueron dejados en una estufa a 80°C durante un periodo de 12 horas.

Tratamiento térmico

Una porción de las muestras fue sometida a tratamiento de alta temperatura, esto para lograr el rompimiento de los enlaces debilitados por la bioconversión.

- Los viales con las muestras de crudo deshidratado fueron llevados en baño de maría a 80°C.
- Una vez observada la fluidez de las muestras, una pequeña porción de cada una de ellas fue transvasada a un respectivo vial.
- Los viales con las porciones de crudo fueron cerrados con sus respectivas tapas y sellados con teflón, para evitar escape de fracciones ligeras.
- Una vez sellados fueron colocados sobre una plancha de calentamiento, a una temperatura de 350°C.
- Sobre los viales se colocó una capsula de petri, y sobre esta un beaker con hielo. Esto para condensar los vapores desprendidos del crudo y obtener reflujo de los mismos.

- Tras 1 hora de tratamiento a 350 °C se suspendió el calentamiento, y los viales se mantuvieron sellados hasta su total enfriamiento.

Caracterización de las fracciones de crudo.

Esta fase consistió en los procedimientos que se realizaron para caracterizar el crudo antes y después de cada experiencia, cabe destacar que como el crudo utilizado en todas las experiencias es del mismo lote, bastó con caracterizar el crudo inicial en una sola ocasión, la que correspondió a las características iniciales del crudo antes del proceso de biomejoramiento. El crudo se caracterizó usando las siguientes técnicas:

Determinación de densidad API

Se realizó la determinación de la gravedad API, por flotabilidad de una fracción pequeña de muestra de crudo de masa conocida, en un fluido de densidad conocida, con una cantidad también conocida de este fluido, siguiendo en procedimiento presentado a continuación:

- Los viales con las muestras de crudo deshidratado fueron llevados en baño de maría a 80°C.
- Una vez observada la fluidez de las muestras, una pequeña porción de cada una de ellas fue transvasada a un respectivo vial de volumen conocido.
- Se esperó a que la temperatura de la muestra en el vial alcanzara la temperatura ambiente.
- Se determinó la masa de la muestra de crudo haciendo uso de una balanza analítica.

- Se agregó agua en el vial, hasta llenarlo completamente y se dejó en reposo durante unos minutos.
- Se realizó otra pesada del vial con la muestra de crudo y el agua en la misma balanza analítica.

Microdestilación

Esta técnica permitió determinar el contenido de nafta del crudo. Se realizó utilizando un equipo de microdestilación Quickfit®, el cual consiste en un balón de destilación, de 5 ml de capacidad; una columna, por donde se conduce el vapor hacia un condensador; un condensador de tipo doble tubo; adaptador, que conduce del condensador al balón recolector; un balón recolector, de 10 ml de capacidad, y un termómetro. El proceso de destilación constó de cuatro fases, preparación de la muestra, montaje del sistema, destilación y desmontaje y limpieza del sistema, las cuales se explican a continuación.

Preparación de la muestra

- El vial con la muestra a destilar se colocó en baño de maría a 80 °C, para reducción de viscosidad.
- Verificada la limpieza del equipo, se determinó, utilizando una balanza analítica, la masa del balón de destilación, del balón recolector y del conjunto columna-condensador-adaptador.
- Observada la fluidez de la muestra, esta se vertió dentro del balón de destilación, y se determinó la masa del mismo conteniendo el crudo.

Montaje del sistema

- El balón de destilación se colocó sobre una plancha de calentamiento, en contacto directo con la misma, y se fijo con ayuda de una pinza y un soporte universal.
- Fijado el balón de destilación, se conectó a este el resto del equipo (columna, condensador, adaptador, balón recolector y termómetro), utilizando pinzas y soportes.
- Se instaló un baño para el balón recolector, consistente en un recipiente con hielo, donde este se mantenía a baja temperatura.
- Instalado el equipo completo, se realizaron las conexiones de entrada y salida de agua del condensador. El agua de enfriamiento proviene de un recipiente y es llevada al condensador por una bomba sumergible, mientras que el agua de salida retorna al recipiente.
- Todos los puntos de unión, balón de destilación-columna, columna-condensador, columna-termómetro, condensador-adaptador, adaptador-balón recolector y entrada y salida del condensador a las tuberías de agua, fueron reforzadas utilizando teflón, previendo escape de vapores o fugas de agua.
- El balón de destilación y la columna fueron recubiertos con lana de vidrio y papel aluminio. Esto con el objeto de aislar esta parte del sistema y mantener la mayor cantidad posible de calor dentro del mismo.

El sistema quedó configurado igual como se muestra en la figura siguiente.

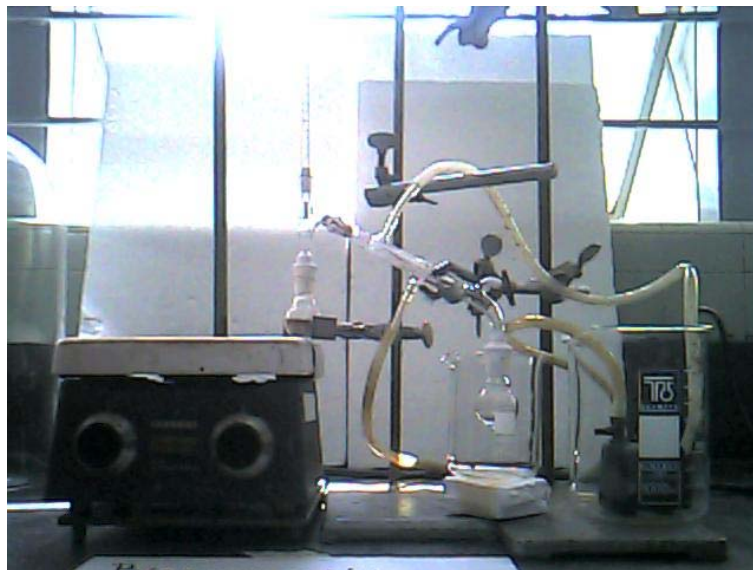


Figura Nº 25. sistema de microdestilación Quickfit® utilizado.

Destilación

- Se comenzó el calentamiento de la plancha alrededor de 100°C.
- Se mantuvo observación constante del termómetro del equipo. Mientras este fue registrando aumento de temperatura, la potencia de la plancha se mantenía. Si el termómetro registraba descenso o estabilidad de temperatura por un tiempo considerable, se aumentaba la potencia de la plancha; esto hasta un límite de 350°C.
- Se realizó monitoreo constante de temperatura de la plancha.
- Al operar cerca de los 350°C y observarse descenso o estabilidad de la temperatura en el sistema por tiempo considerable, se suspendió el calentamiento. Se dejó enfriar el sistema manteniendo el flujo de agua de enfriamiento hasta que este alcanzó la temperatura ambiente.

Desmontaje y limpieza

- Una vez frío el sistema se procedió al desmontaje del mismo. Se retiró el aislamiento, se quitaron los sellos de teflón, se desconectaron las tuberías de agua del condensador y se desconectaron los balones y el termómetro del resto del equipo.
- Se determinaron las masas de ambos balones y del conjunto columna-condensador-cabezal.
- Una vez pesados se realizó la limpieza del equipo para nueva utilización. Los restos de crudo y de nafta fueron retirados por disolución con cloroformo, luego se lavaron las piezas con agua y jabón, y posteriormente se les pasó una corriente de etanol.
- Una vez limpios y curados con etanol, el equipo fue llevado a estufa a 80°C para su completo secado.

Determinación del contenido de asfaltenos.

Para la determinación del contenido de asfaltenos se utilizó una aplicación de la técnica del método SARA, en la cual permitiese reconocer el contenido de asfaltenos presentes en cada una de las muestras, por lo cual se siguió el siguiente procedimiento:

- Los viales con las muestras de crudo deshidratado fueron llevados en baño de maría a 80°C.
- Una vez observada la fluidez de las muestras, una pequeña porción de cada una de ellas fue transvasada a un recipiente para la aplicación de la técnica.

- Se determinó la masa de la muestra contenida en el recipiente que sería analizada.
- Se diluyó la muestra en n-heptano con un volumen de al menos 60 veces el volumen de la muestra. Se utilizó n-heptano marca Fisher Chemical a una concentración del 99%.
- Haciendo uso de embudos y papeles de filtro, se filtró la muestra diluida, aplicando un reflujo de la muestra ya filtrada para garantizar que el contenido de asfaltenos y parafinas precipitado quedaran atrapados en el filtro.
- Se dispuso de Benceno Marca Riedel-deHäen a una concentración de 99%, en calentamiento en un plancha, hasta que alcanzara una temperatura entre 75 y 80 °C.
- El benceno caliente se utilizó para hacerlo pasar por el papel de filtro ya utilizado, para que diluyera los contenidos asfálticos, colectando la mezcla que fluyó del filtro en un recipiente para tal fin. Se utilizó una cantidad suficiente de benceno caliente hasta que el líquido que fluyera fuera incoloro.
- El recipiente donde se colectó el benceno con la cantidad de asfaltenos disueltos se dispuso sobre una plancha de calentamiento, para que se evaporara todo el benceno y contener solamente la cantidad de asfaltenos disueltas.
- El recipiente con el asfalteno seco, libre de benceno, fue pesado en la balanza analítica.

Cada uno de los instrumentos utilizados para esta técnica fueron pesados previamente a su aplicación, con el objeto de poder determinar los contenidos de sustancias de interés en los recipientes por gravimetría.

Biomejoramiento de crudo extrapesado

Una vez realizados los análisis fisicoquímicos y determinadas las condiciones óptimas de operación para el biomejoramiento, se realizó esta etapa, que consistió en el estudio de la evolución del mejoramiento de las diferentes propiedades del crudo tratado en función del tiempo.

Para el desarrollo de esta etapa se dispuso de cuatro reactores, divididos en un par control y un par de experimentación. Los pares control contenían la emulsión crudo/agua en proporción 50/50 y sedimentos; los pares de experimentación se diferenciaron de los pares control en que estos poseían el componente catalítico, es decir, los microorganismos.

En cada reactor se cargó la mezcla emulsión-sedimento y se operó a las condiciones de presión y temperatura óptimas obtenidas en la fase anterior. El tratamiento fue llevado a cabo en tiempos de 24, 48, 72 y 96 horas.

Para el montaje de esta fase se siguió el mismo procedimiento presentado en la fase de obtención de la temperatura y presión óptima de operación.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación en este capítulo se presentan los resultados obtenidos para este Trabajo Especial de Grado, así como también el respectivo análisis para cada uno de estos.

Montaje y Puesta a punto del sistema de biotratamiento de crudo

A continuación se presentan los resultados obtenidos y observados en las dos etapas que componen esta fase del montaje y puesta a punto del sistema

Montaje del sistema de biotratamiento.

Originalmente, el sistema térmico, para el mantenimiento de la temperatura constante en el sistema, consistió en una cubeta de aluminio llena de agua donde se sumergían parcialmente los bioreactores, y esta se colocaba en una plancha de calentamiento, a la cual se le fijaba una potencia tal que se tuviera en el sistema la temperatura deseada. Este sistema resultó muy susceptible a los cambios de temperatura ambiental, así como también a las corrientes de aire dentro del laboratorio, lo que obligaba a variar la potencia de la plancha según los cambios que se presentaban, por lo que se optó por cambiar el mismo.

En virtud de los problemas presentados el sistema original fue cambiado por una cubeta llena de agua donde se sumergían parcialmente los reactores, acoplada a un baño termostático con reflujo, donde se mantenía constante la temperatura del reactor. Con este nuevo arreglo del sistema, el cual se muestra en la Figura N° 26 se logró isothermicidad del sistema de reacción. Este arreglo fue el utilizado para el desarrollo de ambas fases de la experimentación.



Figura N° 26. Sistema de bioconversión utilizado para el proceso, con el baño térmico y los reactores parr.

Puesta a punto del sistema de biotratamiento

Una vez establecido el sistema de biotratamiento, se procedió a realizar una prueba de estabilidad del sistema. En esta prueba se presurizaron los reactores, uno a 1500 psi y otro a 2000 psi, ambos con un contenido de agua en su interior; Fueron parcialmente sumergidos en el baño térmico previamente estabilizado en 30°C y se monitoreo la presión y la temperatura tanto del reactor como del agua del baño durante un periodo de tres días. Durante este tiempo no se registraron variaciones apreciables en la presión de los reactores ni en las temperaturas de los reactores y el baño, con lo que se consideró que el sistema presentaba la estabilidad deseada para el desarrollo de las pruebas a realizar.

Una vez montado el sistema y probado su comportamiento, con respecto a los cambios de temperaturas y las fugas de aire, se montaron las pruebas para determinar las condiciones de operación, cargando los reactores, al como fue explicado en el capítulo anterior.

Comportamiento de las emulsiones después del proceso

Una vez terminado el proceso de bioconversión, al ser sacadas las emulsiones de los bioreactores, estas presentaban dos fases; una superior, oleosa, de coloración negra y aspecto espeso y la inferior, acuosa, de coloración amarillenta y con gotas de crudo dispersas, como puede verse en la Figura N° 27. La tonalidad amarillenta de la fase acuosa puede deberse al contenido de material biológico, así como también de los diversos nutrientes contenidos en la solución, además del efecto de las gotas de crudo que permanecen en la misma, fracciones de hidrocarburos solubles y productos del metabolismo bacteriano.

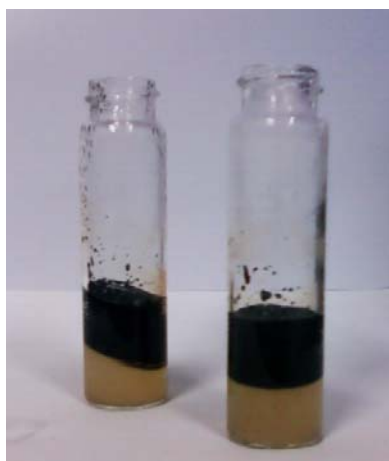


Figura N° 27. Disposición de fases al terminar el proceso de bioconversión.

Si bien al momento de ser sacadas de los bioreactores, en las emulsiones se diferencian ambas fases, estas se vuelven a mezclar rápidamente por la leve agitación al movilizar los recipientes que las contienen, lo que quiere decir que la emulsión se puede restituir. Las moléculas de asfaltenos se podrían encontrar en la superficie de las gotas de crudo, por sus características tensoactivas, siendo ésta la interfase crudo-agua, donde ocurre la reacción de oxidación. Las moléculas

oxidadas, que permanecen entonces en la superficie luego del proceso, podrían poseer características interfaciales tales que minimicen la coalescencia de las gotas de crudo, lo que le da más estabilidad a la emulsión. Esto puede ser una evidencia física de las reacciones de oxidación que ocurren en el proceso.

Dos pares de muestras ya biotratadas fueron sometidas a centrifugación a velocidades de hasta 4000 rpm, no lográndose la separación completa de las fases. Esto resulta otra manera posible de interpretar el comportamiento tan estable de la emulsión y el hecho de que la fase oleosa se encuentre por encima de la acuosa.

En tratamientos con emulsiones tipo crudo/agua, una forma de romper las mismas es aplicando temperaturas comprendidas entre 100 y 150 °C. Procurando conservar el material bacteriológico remanente y evitando la pérdida de fracciones ligeras del crudo, no se consideró como opción aplicar este tipo de tratamientos. Sin embargo, se realizó una prueba llevando la emulsión hasta 80 °C, y posteriormente centrifugado, con lo cual no se logró la separación de las fases.

Se dejaron las emulsiones biotratadas en reposo, obteniéndose de nuevo el ordenamiento fase acuosa/fase oleosa (abajo y arriba respectivamente). Se intentó extraer la solución acuosa utilizando una pipeta Pasteur, atravesando la fase oleosa; sin embargo, de esta manera no pudo ser llevada a cabo la extracción ya que al atravesar la fase oleosa se generaba turbulencia que dispersaba la emulsión. Dada esta situación, se decidió dejar las emulsiones biotratadas en reposo, esta vez a baja temperatura.

Luego de un día de reposo dentro de una cava con hielo, las muestras presentaron un ordenamiento inverso al mostrado hasta ahora, es decir, la fase oleosa se encontró en el fondo y la acuosa como sobrenadante, como se observa en la Figura Nº 28. Esto le da más fuerza a la idea de la gran similitud de las densidades entre la

solución y el crudo bioconvertido. Con este nuevo ordenamiento sí resultó posible la extracción de la fase acuosa utilizando una pipeta Pasteur.



Figura N° 28. Reordenamiento de las fases en la emulsión luego del enfriamiento.

Extracción de las aguas

Como se mencionó, luego de reposo en hielo, fue posible la extracción de la fase acuosa utilizando simplemente una pipeta Pasteur. Luego de la extracción de la fase acuosa original, la que venía siendo fase continua de la emulsión, se realiza el lavado del crudo con agua destilada, esto para retirar cualquier material bacteriológico o nutrientes que hayan quedados sobre el crudo. El lavado se realizó agregando agua destilada al recipiente que contenía el crudo y agitando esta mezcla crudo/agua. Una vez lavado, la mezcla se dejó en reposo, con lo cual se logró la separación de las fases oleosa y acuosa, siendo esta última un sobrenadante de apariencia transparente, lo que significa contenido despreciable de material bacteriológico y de nutrientes. Nuevamente, se retiró esta fase haciendo uso de una pipeta Pasteur.

Deshidratación

Si bien gracias al reposo a baja temperatura, para las aguas madres, y a temperatura ambiente, para las aguas de lavado, la extracción resulta sencilla, la extracción de las aguas solo puede realizarse hasta cierto punto cercano a la interfase crudo-agua, ya que comienza a extraerse crudo junto con la solución; esto, sumado al hecho de que aún existen, emulsiones agua-crudo y crudo-agua. Se realizó un proceso de deshidratación, de las muestras de crudo bioconvertido, colocándolas en la estufa a 80°C durante 12 horas, a estas condiciones se pierde ese contenido de agua, lo que se evidencia por la pérdida de masa en las muestras

Tabla Nº 7. Variación de masa en el proceso de deshidratación

Muestra	P (psi)	T (°C)	Masa_i (gr)	Masa_f (gr)
111	1500	30	7,8969	7,5746
112	2000	30	7,9176	7,8119
121	1500	35	7,9467	7,9027
122	2000	35	7,3715	7,2803
131	1500	40	7,9654	7,9284
132	2000	40	8,1595	7,9370

Tratamiento térmico

La oxidación de moléculas de hidrocarburos debilita enlaces en los átomos adyacentes a los sitios oxidados, lo que facilita el rompimiento de los mismos (Franco 2004). Es por eso que parte de las muestras de crudo bioconvertido fueron sometidas a tratamiento térmico moderado, con el objeto de lograr el rompimiento de estos enlaces debilitados y mejorar las propiedades y composición del crudo. El tratamiento fue realizado a un límite de 350 °C, por un tiempo de una hora.



Figura Nº 29. Sistema usado para el craqueo térmico. a) Vista del sistema completo. b) Acercamiento de los viales con muestras.

Pudo observarse, gracias al sistema montado para este proceso, mostrado en la Figura Nº 29, como ocurre a estas temperaturas altas la vaporización de parte del contenido del crudo o combustibles; pudiéndose notar en el reflujo observado en las paredes de los viales que contenían las muestras, tal como se observa en la imagen b de la figura anterior.

Las propiedades del crudo sometido a tratamiento térmico después de ser bioconvertido, deben resultar mejores que las del crudo bioconvertido sin tratamiento térmico, ya que este último posee aún moléculas de tamaños que no han sido reducidos, con un contenido de átomos de Oxígeno mayor.

Determinación de las condiciones de Operación

Se llevó a cabo el proceso de bioconversión para cada una de las condiciones de temperatura y presión siguiendo los procedimientos que fueron descritos en la metodología, posteriormente se caracterizaron muestras del crudo biotratado, de lo

que se pudieron obtener diversos resultados, a partir de los cuales fue posible evaluar las condiciones de operación desde distintos puntos con el objeto de proponer la condición de operación óptimas para su evaluación en la siguiente fase de este Trabajo de investigación.

Variación de la Gravedad API

La variación de la gravedad API del crudo proveniente del proceso de bioconversión se mostró con una sensibilidad importante a los cambios de presión y temperatura del proceso, pudiendo obtener de esta manera en algunos casos crudo con mejor propiedad fluidodinámica, mayor °API, y en otros un crudo más denso que el de las condiciones iniciales. El comportamiento de este valor puede observarse en la Figura Nº 30, en la que se muestra la variación de la gravedad API para cada presión en función de cada temperatura de operación.

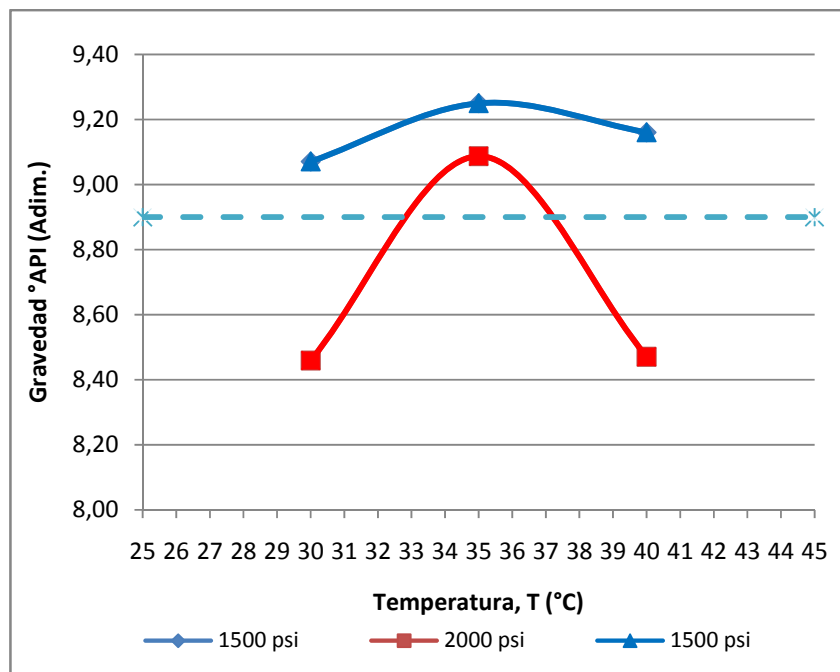


Figura Nº 30. Efecto de la temperatura sobre la gravedad API para las dos presiones de operación experimental luego del proceso de bioconversión, sin tratamiento térmico.

En la gráfica mostrada se observa como para ambas presiones la gravedad °API presenta similar comportamiento, observándose mayores de gravedad °API ligeramente mayores para las pruebas a una presión de aire de 1500 psi. En cuanto a los resultados obtenidos se puede afirmar que la variación en los valores de la gravedad API no fue significativa con respecto a las diversas temperaturas del proceso, obteniendo valores que no se diferencian en más de 0,25 °API y 0,6 °API entre los dos más distantes para las pruebas a 1500 psi y 2000 psi respectivamente.

Por otra parte, se puede advertir que en las pruebas a 2000 psi los resultados muestran, en el mejor de los casos, un valor similar al del crudo Cerro Negro sin el proceso de bioconversión, lo que significa una disminución de la °API, es decir un aumento de la densidad de crudo luego del proceso, lo que podría indicar de cierta manera un retroceso en el proceso de mejoramiento.

Como se mostró en el Capítulo II del Marco Teórico, la gravedad API del crudo Cerro Negro es de 8,9; este valor representa el punto de partida para el proceso por lo que tal como se ha mencionado, parece haber un retroceso en el mejoramiento del crudo, a la luz de los resultados obtenidos. Esto se puede explicar con el proceso de oxidación que sufre el crudo al estar sometido a alta presión de aire por efecto de la actividad biocatalítica de las bacterias, las cuales transforman las moléculas del crudo en compuestos hidroxilados que pudieran ser de mayor densidad que los compuestos originales. Las gotas del crudo en la emulsión se conforman de tal manera que permiten a los compuestos más pesados, tales como los asfaltenos y las resinas, ubicarse en la superficie de la gota, dejando en el centro de la misma los compuestos más livianos y de mayor valor combustibles tales como las naftas; de esta manera, la acción del biocatalizador se realiza en la superficie de cada gota permitiendo preferentemente la transformación de los compuestos más pesados.

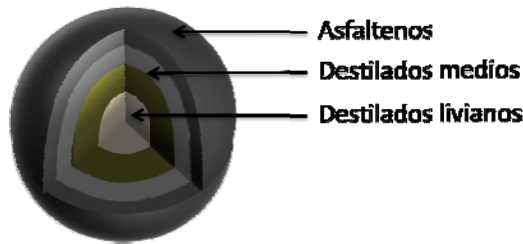


Figura N° 31. Esquema de la composición espacial de una gota de crudo pesado en emulsión

Por lo antes expuesto, se puede entender que no exista un mejoramiento importante en la densidad del crudo inmediatamente luego del proceso de bioconversión, evidenciando incluso en algunos casos un aumento de esta propiedad, ya que parte de los asfaltenos y de las fracciones pesadas contenidas en cada gota de crudo fueron transformadas producto de la actividad bacteriana y el efecto de la presión de aire, en compuestos altamente oxigenados, los cuales pueden ser estructuralmente más compactos lo que les permite poseer mayor masa en un volumen similar, entendiendo que la intrincada red que representa la estructura de los asfaltenos y las resinas, puede admitir una alta sustitución de oxidrilos en las moléculas en las posiciones geométrica y energéticamente más disponibles.

Por esto se puede evidenciar al observar los volúmenes molares que poseen los oxidrilos (-OH) y los hidrocarburos frente a su masas moleculares, el -OH ocupa un volumen molecular aproximado de $28,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ teniendo una masa de 17 g/mol , por otra parte se tiene que, entendiendo que en una cadena de hidrocarbonada solo son posibles carbonos enlazados hasta con tres hidrógenos, ya que a pesar que en los anillos aromáticos sólo hay presencia de carbonos con un solo átomo de hidrógeno, está presente la existencia de cadenas ramificadas sustituidas en los anillos lo que permite terminaciones de carbonos con tres y dos átomos de hidrógeno, por lo que se tiene que para el $-\text{CH}_3$ ocupa un volumen de $47,78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y una masa de 15 g/mol , el $-\text{CH}_2$ con un volumen de $33,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y una

masa de 14 g/mol y $-\text{CH}$ de volumen 18,98 cm³/mol y masa 13 g/mol (Consejería de educación de la Comunidad Autónoma de Madrid s.f.).

De lo presentado anteriormente se puede vislumbrar que los que poseen una menor relación volumen/masa son el $-\text{OH}$ y el $-\text{CH}$, mientras que $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ poseen una relación de hasta el doble que los anteriores, a pesar que la relación presentada entre el $-\text{CH}$ y $-\text{OH}$ son relativamente iguales, el primero se encuentra en mayor número, lo que hace, tomando en cuenta los datos presentados, que el $-\text{OH}$ no aporta significativamente un aumento en el volumen de la molécula como en la masa de la misma, en donde si resulta importante su incremento, ya que como puede observarse es el de mayor masa molecular.

Por otra parte, la baja variación del volumen de la molécula hidroxilada con respecto a la molécula original puede ser explicada no solo por medio de los volúmenes molares, sino también tomando en cuenta la geometría de las moléculas de los asfaltenos y las resinas presentes. Tal como se ha visto estos poseen una geometría compleja, de laminas poliaromáticas apiladas unidas por cadenas saturadas, es por esto que es posible una sustitución de oxidrilos en las cadenas de uniones de las láminas poliaromáticas y en posiciones interlaminares, lo permite la formación de una estructura más compacta, como ya se ha enunciado reiteradamente, evidenciando un bajo incremento en el volumen.

Ahora bien, la necesidad de revisar la variación del volumen, con respecto a la variación de la masa de la molécula viene de entender que ambos valores definen la densidad de una sustancia, por lo tanto si el aumento de la masa es mayor que el aumento de volumen se tendrá un aumento de la densidad y viceversa; aunado a esto se tiene que la relación entre la gravedad API y la densidad es del tipo inverso, como se pudo apreciar en el Capítulo II, por lo tanto para un aumento en la densidad de una sustancia se tendrá una disminución en °API y una disminución de

la densidad incrementará la °API. Por lo que el grado del mejoramiento del crudo se observa en la gravedad API, teniendo un crudo de mejor calidad a mayores valores de gravedad °API o lo que es lo mismo a menores valores de densidad.

Estas moléculas oxidadas presentan una energía de enlace menor que las moléculas originales en algunos de los enlaces C-C, producto de la presencia de los oxígenos en la molécula lo que debilita la fuerza de este enlace. Esta es entonces la razón de la ruptura de los enlaces cuando la molécula se somete a altas temperaturas durante el proceso de craqueo térmico.

Tal como fue descrito en la metodología, el crudo bioconvertido fue tratado en un proceso de craqueo térmico a una temperatura de 350 °C, esto permitió la ruptura de anillos en la estructura asfáltica resultante de la bioconversión y un posterior rearrreglo de las moléculas. Los compuestos craqueados poseen una mayor gravedad API al ser moléculas mucho más sencillas y lineales, las cuales al ser menos compactas poseen un mayor volumen para una masa determinada, lo que las hace menos densa, permitiendo una densidad total del compuesto menor que la que presentaba previo al craqueo. Este proceso puede ser visto de manera esquemática y referencial haciendo uso de reacciones modelos de oxidación de moléculas polícíclicas las cuales se transforman con craqueo térmico, tal como las que se muestran en la figura siguiente.

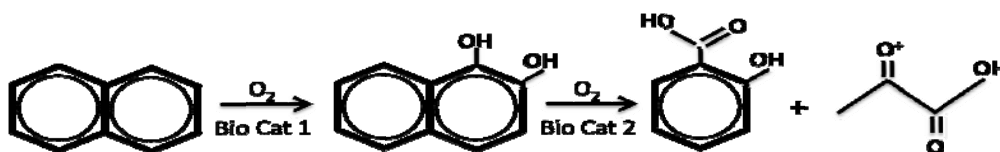


Figura N° 32. Reacción modelo de hidroxilación de Naftaleno en presencia de epoxi naftaleno hidrogenasa, con craqueo térmico posterior.

De la figura anterior se puede observar el proceso de hidroxilación que sufre la molécula luego de la actividad bacteriana en presencia de Oxígeno, resultando un compuesto similar al original pero con hidroxilos sustituidos en los anillos, es este el compuesto que puede poseer menor gravedad API lo cual fue explicado anteriormente, la última etapa representa los compuestos resultantes posterior al proceso del craqueo térmico, en el cual se obtienen moléculas menos compactas, más lineales y de menor complejidad, a lo que puede atribuirse que estas ocupen un mayor volumen que el que ocupaban previo al craqueo, teniendo por supuesto la misma masa y haciéndolos a su vez menos densos, lo que significa, tal como se enunció, una mayor gravedad API y por lo tanto mayor rendimiento en destilados.

Las reacciones modelos propuestas se corresponden a rutas metabólicas ya estudiadas, en las cuales intervienen diversas enzimas del microorganismo como biocatalizador para la transformación, las cuales determinan el desarrollo, el transcurso y el producto de la reacción, ya que como se podrá observar de la reacción modelo planteada, la reacción de oxidación del naftaleno esta puede producir compuestos tales como 1- Naftol y 2- Naftol sin la actividad enzimática, sin embargo, en presencia de la enzima Naftaleno epóxido hidrolasa producirá el 1,2-Dihidroxinaftaleno, habiendo pasado ambas reacciones, enzimática y no enzimática, por un mismo intermediario de la reacción el epóxido de Naftaleno (Bello Gutiérrez y López de Cerain 2001).

En la Figura N° 33y Figura N° 34 se muestran los resultados experimentales obtenidos mostrando la variación de la gravedad API luego del proceso de craqueo térmico, comparado con los resultados previos al craqueo.

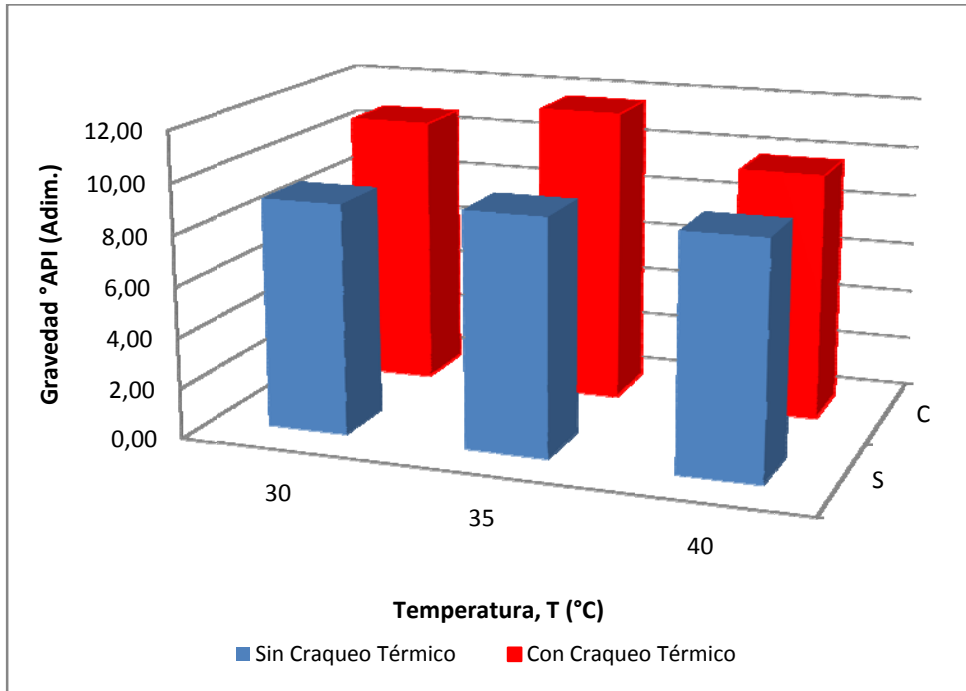


Figura N° 33. Resultados experimentales de la gravedad API para cada temperatura de trabajo, comparado con craqueo térmico y sin craqueo térmico para una presión de 1500 psi.

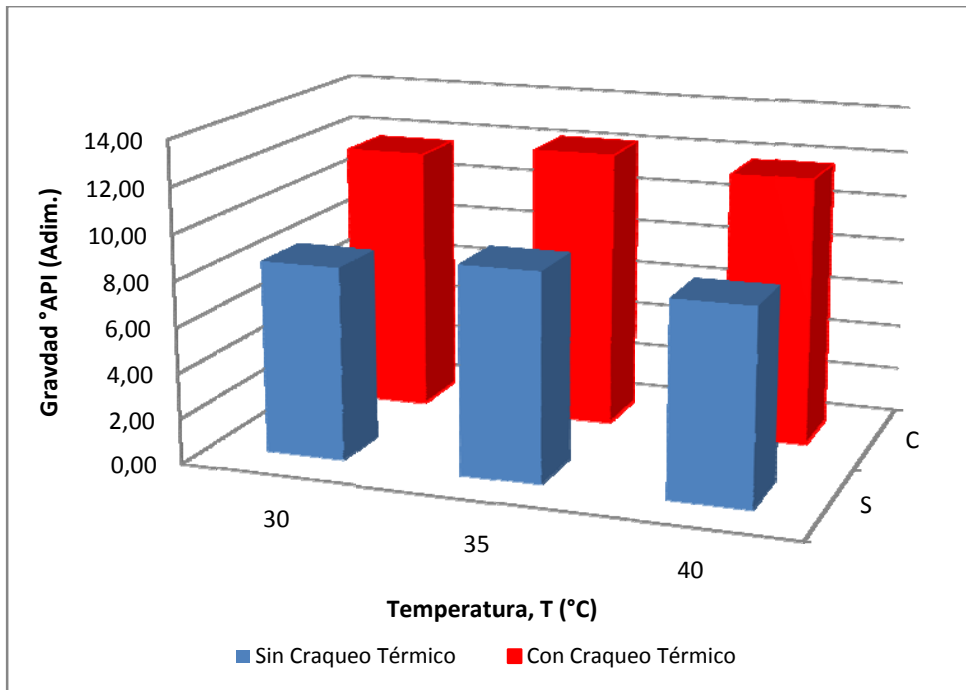


Figura N° 34. Resultados experimentales de la gravedad API para cada temperatura de trabajo, comparado con craqueo térmico y sin craqueo térmico para una presión de 2000 psi.

De las gráficas anteriores se puede observar el aumento en la gravedad API luego del proceso de craqueo térmico para todas las temperaturas de trabajo y para ambas presiones de operación. Lo cual corrobora lo anteriormente señalado con respecto a la variación en los volúmenes de las moléculas luego del craqueo. El comportamiento mostrado en las tendencias del mejoramiento de la gravedad API en ambos casos resulta igual, lo que indica que la presión y la temperatura de operación son variables independientes entre sí.

De las gráficas anteriores se desprende, que para la operación a 2000 psi se obtiene la mayor diferencia de gravedad API luego del craqueo térmico, esto significa que luego del proceso de bioconversión las moléculas de asfaltenos y resinas estuvieron mucho más oxidadas que para el proceso a 1500 psi, lo cual permitió mayor actividad biológica logrando una transformación a moléculas más lineales y sencillas luego del proceso del craqueo térmico, por efecto del debilitamiento en los enlaces de los anillos aromáticos, producto de la hidroxilación realizada por la actividad enzimática del microorganismo. Para el proceso a 1500 psi se determinó un aumento total en la gravedad API de hasta 2,7 grados, mientras que para el proceso a 2000 psi se alcanzó un incremento de hasta 3,3 grados, entendiendo como aumento total de la gravedad API, la variación entre la gravedad API característica del crudo Cerro Negro y la del producto del crudo biomejorado y termocraqueado.

Tanto para la operación a 1500 psi como para 2000 psi se obtuvo mayor grado de mejoramiento a 35 °C, observando que en el caso a 2000 psi se consiguió una gravedad API relativamente superior a la original. Como se expresó el proceso a 2000 psi resulta con una mayor cantidad de aumento en la gravedad API, luego del craqueo, lo que significa mayor hidroxilación en las moléculas, lo que puede deberse al aumento en la concentración de aire en el sistema y por tanto al aumento en el Oxígeno presente, el cual como podrá abstraerse se diluye en la emulsión, por efecto de la presión, aumentando la cantidad de Oxígeno disponible para la

actividad bacteriológica lo que permite una mayor intervención de las enzimas de los microorganismos presentes.

Ahora, a la luz de los resultados mostrados podría parecer contradictorio que vistas la Figura N° 30, Figura N° 33 y Figura N° 34, en contraste con el análisis presentado, haya existido un grado de mejoramiento de la gravedad API superior en el proceso de bioconversión a 1500 psi sobre el 2000 psi que posteriormente del craqueo se invierte dejando un mejor grado de mejoramiento para el proceso a 2000 psi. De hecho, al observar los resultados del proceso de bioconversión previo al craqueo, la operación a 2000 psi tienen un muy ligero aumento de la °API teniendo incluso casos en donde este valor es inferior al original, mientras que para 1500 psi todos los valores resultan superiores a los originales, tal como se discutió anteriormente. Este fenómeno puede deberse al desarrollo de la actividad enzimática durante el proceso de bioconversión, ya que tomando de nuevo como molécula modelo el Naftaleno es posible otra ruta metabólica que permite pasar directamente a la formación del ácido salicílico y a la formación de otras moléculas más simples en presencia de la enzima Naftaleno dioxigenasa. De igual manera pueden darse reacciones enzimáticas consecutivas que permitan la transformación de productos de una reacción en nuevos productos, como es la transformación del ácido salicílico en salicilato (catecol) por acción de la enzima salicilato hidroxilasa, de igual manera ocurre con el 1,2- dihidroxinaftaleno que en presencia de la 1,2- dihidroxinaftaleno oxigenasa se transforma en Ácido 2- hidroxicromeno 2- carboxílico (Patel y Barnsley 1980). La figura siguiente muestra un esquema de algunas de las rutas paralelas o consecutivas enzimáticas posibles presentes para la reacción modelo presentada anteriormente.

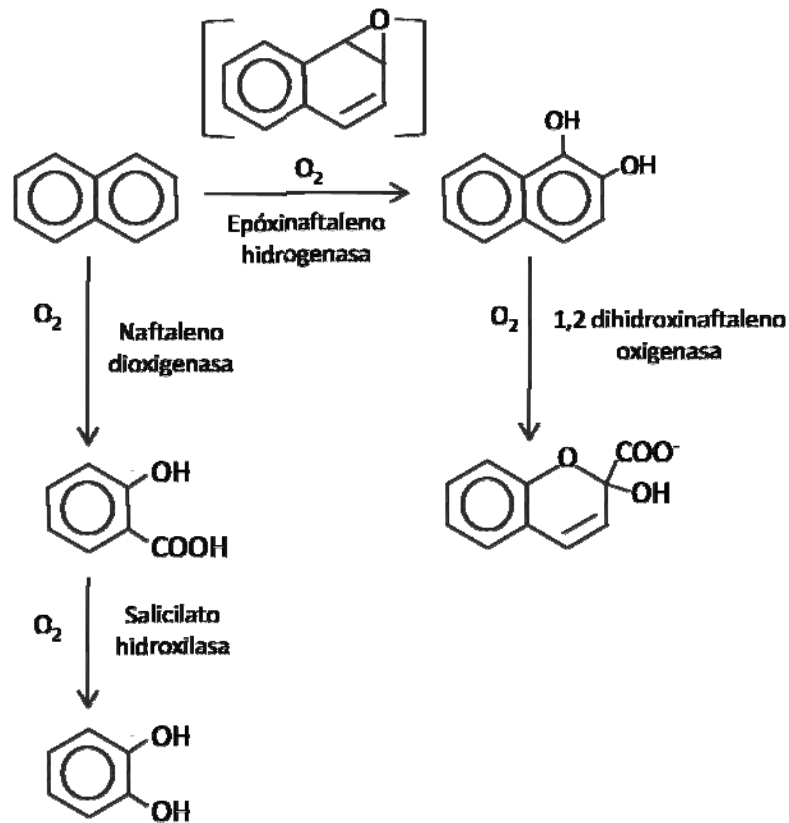


Figura N° 35. Propuesta de vía de biotransformación de crudo pesado usando nafsaleno como molécula modelo según la presencia de diversas enzimas

Revisando lo expresado, todas estas y otras reacciones enzimáticas paralelas y consecutivas pueden estarse llevando a cabo en ambos sistemas (1500 psi y 2000 psi). Sin embargo, es posible pensar que a 1500 psi se dan en mayor proporción permitiendo un producto de bioconversión menos denso que el obtenido a 2000 psi, pero que produce moléculas más estables ante el craqueo térmico o que al craquearse no representa mayor cambio en el volumen de las mismas, es por esto que puede deberse que a 1500 psi haya mayor mejoramiento de la gravedad API luego de la bioconversión que luego del termocraqueo es superado por el obtenido a 2000 psi.

Otro caso importante a destacar es el comportamiento que se observó en función de la temperatura, el cual fue similar para los dos procesos a 1500 psi y 2000 psi, antes y después del craqueo térmico. En los cuatro casos la variación de la gravedad API con respecto al valor original fue el mismo, en la siguiente gráfica puede observarse la variación de la gravedad API para los procesos a ambas presiones, antes y después de la bioconversión y en función de la temperatura.

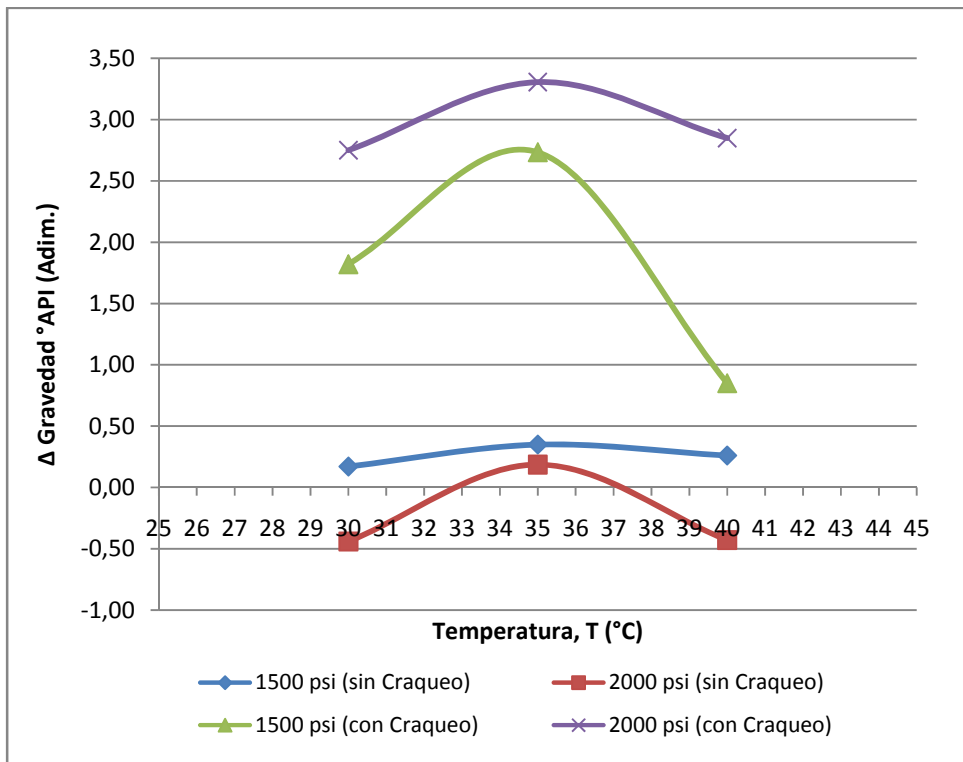


Figura Nº 36. Variación de la gravedad API para cada presión de operación, antes y luego del proceso de craqueo térmico en función de la temperatura.

De la gráfica anterior se desprende que, como ya se observó, la mayor variación es para el proceso de bioconversión luego del craqueo térmico, con esta gráfica se verifica lo anteriormente analizado, en donde previo a la termocraqueo se obtienen gravedades API iguales e incluso menores a la original del crudo Cerro Negro. En

cuanto a la tendencia se observa que para los cuatro casos, la diferencia de la gravedad API aumenta cuando se eleva la temperatura de operación de 30 °C a 35 °C, lo que se puede deber al aumento de la concentración de Oxígeno en la emulsión por efecto del aumento de la temperatura, así como también al incremento de las velocidades de las reacciones enzimáticas involucradas impulsadas por el mismo efecto. Ahora bien, este efecto de la temperatura no es el que influye en el cambio de la gravedad API al variar la temperatura de 35 °C a 40°C, ya que como se observa en todas las gráficas presentadas la gravedad °API disminuyó, esto puede explicarse en que la actividad bacteriológica de las bacterias puede verse limitada a esa temperatura, produciendo muerte de los microorganismos lo que por consiguiente representa una disminución en la capacidad de mejoramiento.

De todo lo anterior en vista de los resultados de la gravedad API para el proceso a 1500 psi y 2000 psi para las temperaturas de operación de 30 °C, 35 °C y 40 °C luego de craqueo térmico las condiciones que resultaron más satisfactorias fueron a una temperatura de 35 °C y una presión de operación de 2000 psi.

Disminución del contenido de Asfaltenos.

En cuanto a la variación en el contenido de asfaltenos de las muestras de crudo Cerro Negro biotratadas, se caracterizaron luego del proceso de craqueo térmico para evidenciar la transformación de los componentes más pesados. El interés de verificar la cantidad de asfaltenos presentes en el crudo reside en que estas fracciones pesadas pueden convertirse en fracciones mucho más livianas, que son de mayor valor comercial, por su potencial para producir combustibles.

Las muestras del crudo Cerro Negro luego de la bioconversión a las condiciones presentadas en la metodología y posterior al proceso de craqueo térmico, se les midieron la cantidad de asfaltenos presentes en las muestras, las cuales no habían

sido craqueadas y transformadas en moléculas menos complejas y se obtuvo, al igual que el caso de la gravedad API, resultados para cada temperatura y cada presión de operación, las cuales son mostradas en la siguiente gráfica.

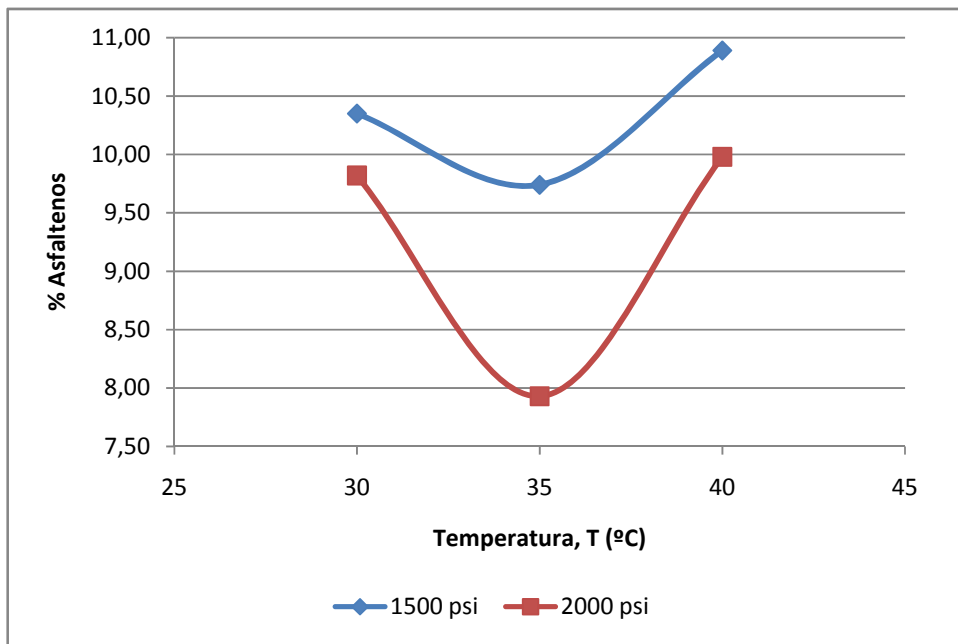


Figura N° 37. Evolución de la cantidad porcentual de asfaltenos presentes en las muestras bioconvertidas, luego del proceso de craqueo térmico para cada presión de operación en función de la temperatura.

De la gráfica anterior se muestra como los resultados presentados de la gravedad API las tendencias son inversas, pero correspondientes, ya que en este caso se observa una disminución en el contenido de asfaltenos al incrementar la temperatura de 30 °C a 35 °C y un aumento al incrementar de 35 °C a 40 °C.

Es de notar que los resultados mostrados solo son para las muestras luego del craqueo térmico, esto debido a que permite analizar el producto del proceso térmico, ya que como se ha explicado las moléculas hidroxiladas ya han sufrido las rupturas de los anillos aromáticos y la simplificación y linealización de las mismas.

Ahora bien, el porque de la tendencia resultante, mostrada en la Figura N° 37, resulta evidente en función de lo que ya ha sido explicado. Durante el proceso de bioconversión las moléculas de las resinas y asfálticas resultaron hidróxiladas, generando una debilidad en los enlaces, la cual es aprovechada en el craqueo térmico. Sin embargo, durante el proceso de bioconversión también existe, además de la hidroxilación, la degradación de las moléculas asfálticas, ya que por acción de los microorganismos estos también actúan en las cadenas saturadas que enlazan los complejos de los anillos aromáticos, separándolos y dejándolos más disponibles para su hidroxilación. En la figura siguiente se muestra una molécula modelo de asfaltenos y los lugares que son susceptibles a ser atacados por la acción de los microorganismos.

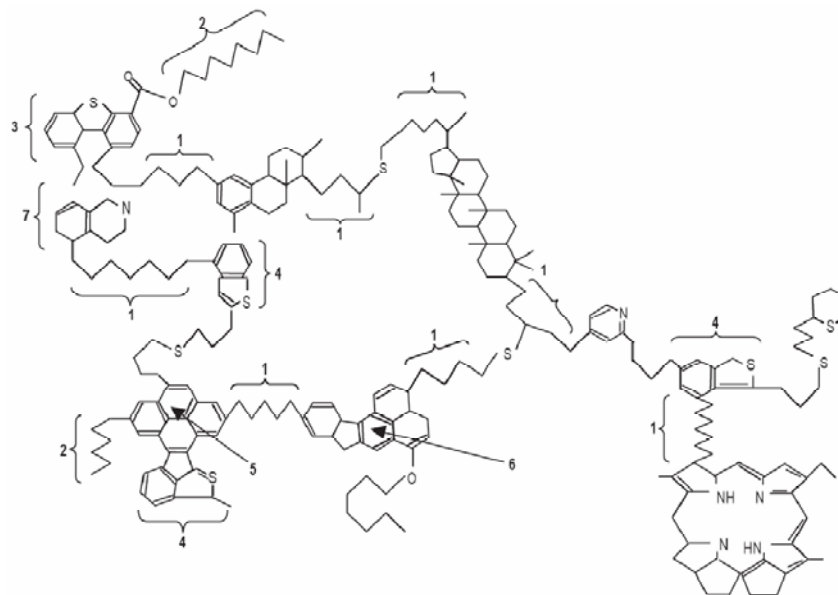


Figura N° 38. Regiones susceptibles a la ruptura y bioconversión en la molécula hipotética de asfalteno (Pineda y Mesta, 2001).

De los resultados obtenidos se tiene que se alcanzó una disminución apreciable en el contenido de asfaltenos para la operación a 2000 psi de aire usando una

temperatura de 35 °C, sin embargo para observar mejor el avance en la disminución de asfaltenos se presenta la siguiente gráfica.

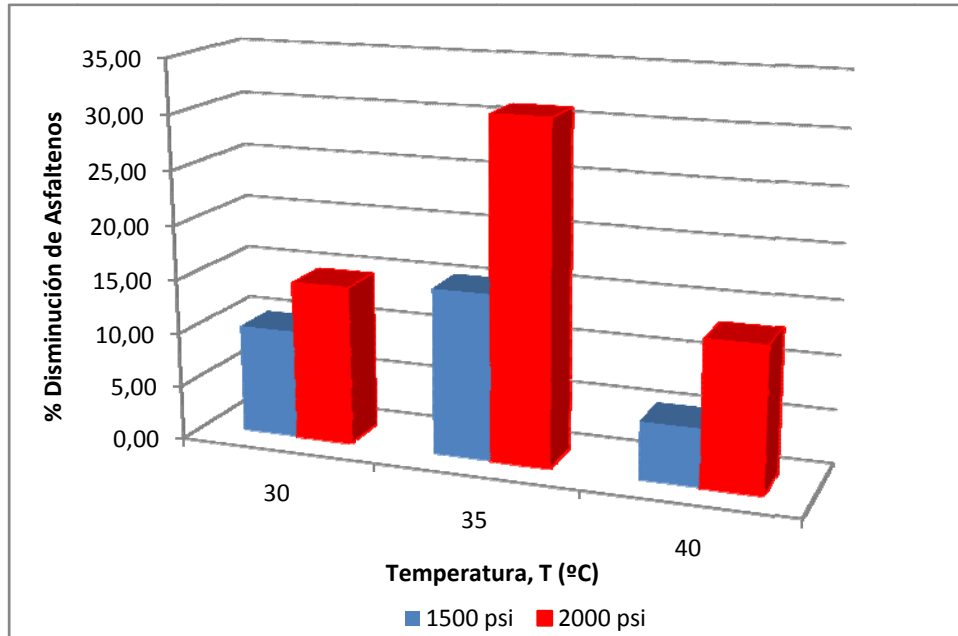


Figura Nº 39. Porcentaje de disminución de asfaltenos para cada presión de operación en función de la temperatura, con respecto a la cantidad original en el crudo Cerro Negro.

De la gráfica anterior se tiene la disminución de asfaltenos con respecto a la cantidad inicial del crudo Cerro Negro, para cada presión de operación y en función de la temperatura, de esta se observa que con 2000 psi y 35 °C se alcanza una disminución máxima de 31%, sin embargo en el caso más desfavorable se tiene una disminución de 5 % el cual también es satisfactorio, pensando que fue alcanzado en la condición de temperatura biológicamente más desfavorable (40 °C).

La disminución de asfaltenos puede significar la conversión de este componente pesado, en componentes más livianos y de mayor valor agregado y combustible, es por esto la importancia de la determinación de esta reducción en el crudo biotratado. Los resultados de la bioconversión con craqueo térmico para la

disminución del contenido de asfaltenos, confirman lo antes mencionado en cuanto al aumento de la gravedad API, confirmando las condiciones de operación más apropiadas para el proceso en una temperatura de 35 °C y una presión de aire de 2000 psi.

Aumento del rendimiento en nafta y destilados

De los valores determinados de gravedad API y reducción de contenido de asfaltenos en las muestras de crudo biotratadas, es de esperarse que exista también, luego del proceso de bioconversión, un mejoramiento en cuanto al rendimiento del crudo en nafta y destilados, con respecto al crudo no bioconvertido. Para la determinación del rendimiento en estos cortes de crudo, se realizó una microdestilación del mismo, con la que se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura siguiente, donde se puede observar el porcentaje de nafta y destilados obtenidos de cada muestra de crudo biotratado a las diferentes condiciones de presión y temperatura.

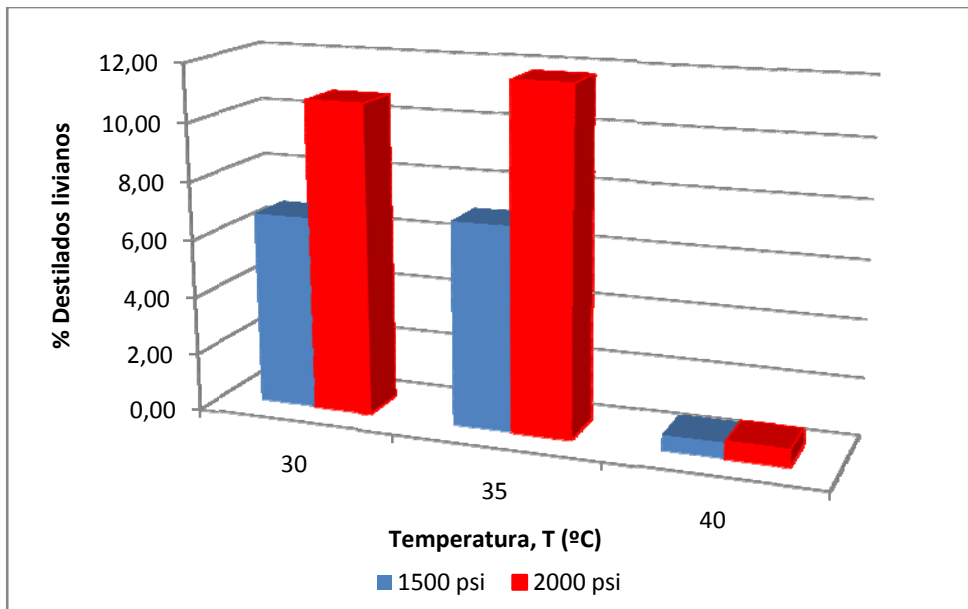


Figura N° 40. Porcentaje de destilados livianos recuperados en función de la temperatura para cada presión de operación.

Puede verse como el crudo biotratado a 35°C posee mayor rendimiento en nafta, con una temperatura de corte de 60°C-, que el bioconvertido a 30°C, mientras que el sometido a temperatura de 40°C posee un rendimiento considerablemente menor con respecto a los dos anteriores. Este resultado es acorde a los obtenidos en las pruebas de gravedad API y reducción en contenidos de asfaltenos, donde a temperaturas de 40°C no se observa mejoramiento apreciable, lo que es atribuible a la muy poca o inexistente actividad bacteriológica sobre las moléculas del crudo.

Cuando se suministra calor a una reacción enzimática, como lo es la bioconversión, esta energía es transformada en energía cinética, lo que aumenta la movilidad de las enzimas, favoreciendo así el contacto intermolecular entre estas y las moléculas que actúan como sustrato. Sin embargo, si la temperatura excede ciertos límites, generalmente 40-45°C, podría ocurrir la desnaturalización de la enzima, disminuyendo la acción de la misma. De esta manera puede explicarse que cuando se lleva a cabo el proceso de bioconversión a 35°C mejora el porcentaje de nafta y destilados obtenido con respecto al crudo tratado a 30°C, mientras que para el crudo biotratado a 40°C el rendimiento en nafta y destilados al realizar destilación sea pobre, ya que no se llevan a cabo las reacciones de oxidación que debilitan los enlaces y generan moléculas más pequeñas a partir de las moléculas grandes del crudo pesado.

Por otra parte, puede verse también como una constante en todas las temperaturas de operación, un grado mayor de mejoramiento al aumentar la presión de aire en el sistema, lo que se aprecia en esta oportunidad como un mayor aumento en rendimiento de nafta y destilados para el crudo biotratado a 2000 psi con respecto al bioconvertido a 1500 psi en las mismas condiciones de temperatura. Esto es resultado de que a mayor presión de aire, el oxígeno se disuelve en mayor cantidad dentro de la emulsión, lo que favorece la actividad enzimática de los organismos microbiológicos, esto se traduce en mayor número de moléculas oxidadas, lo que es

igual a mayor número de enlaces debilitados, los cuales se rompen por acción del calor, generando así moléculas más pequeñas por fraccionamiento, y por liberación de moléculas atrapadas dentro de estructuras asfálticas. En la figura siguiente puede observarse más claramente esta tendencia con respecto a la presión.

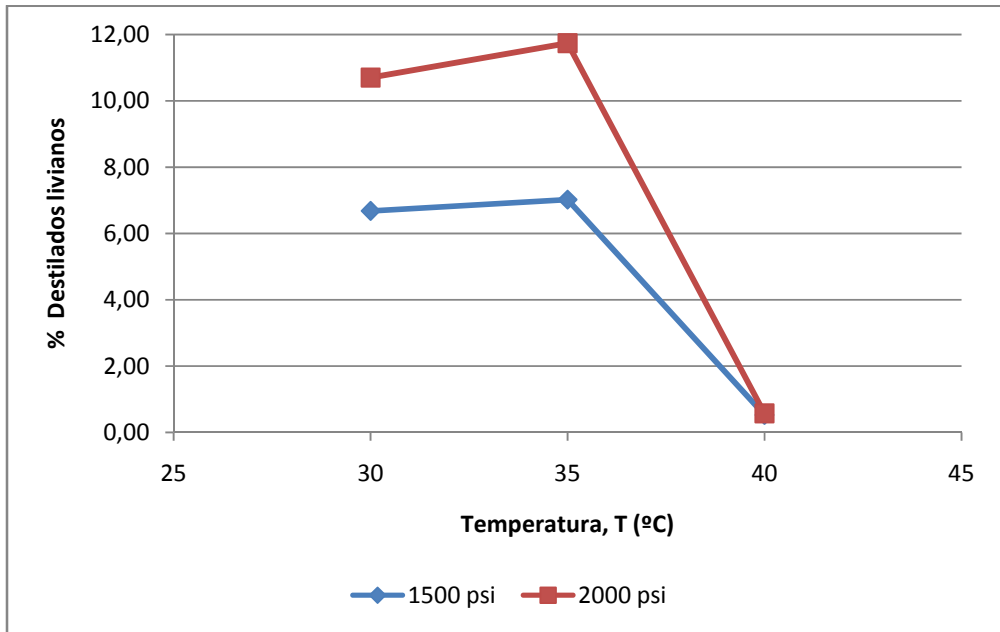


Figura N° 41. Cambio del contenido de destilados livianos presentes recuperados en función de la temperatura para cada presión de operación en el proceso de biotratamiento.

En la figura anterior puede observarse también como el mayor porcentaje de nafta y destilados se obtiene tras la destilación del crudo biotratado a condiciones de 35°C y 2000 psi. Este resultado es completamente acorde con los obtenidos en gravedad API y contenido de asfaltenos, y nos permite afirmar que las mejores condiciones, entre las estudiadas, para el proceso de bioconversión son temperatura de 35°C y presión de 2000 psi.

Bioconversión de Crudos Pesados

Para esta fase se operó a la presión y temperatura encontradas en la fase anterior como las de mejor comportamiento para la bioconversión, las cuales fueron 35 °C y 2000 psi de aire. En el montaje se siguió el mismo procedimiento que en la fase de la determinación de las condiciones óptimas de operación y se utilizaron las mismas técnicas de caracterización.

La diferencia en esta fase consistió en la incorporación del sedimento a la mezcla biocatalítica y control, la cual se realizó manteniendo una proporción de 90/10 entre la mezcla y el sedimento, adicionalmente se dispusieron de cuatro pares de reactores los cuales se abrieron en pares transcurridas las 24, 48, 72 y 96 horas.

En esta fase se encontró que las muestras de crudo utilizadas tuvieron un comportamiento, luego del proceso, similar al observado en la fase de determinación de las condiciones de operación. Adicionalmente, la muestra control mostró una apariencia de crudo espumante, es decir aumentó su volumen, teniendo la textura de una espuma dura de crudo, en la figura siguiente se puede observar una muestra de una de las pruebas realizadas en esta fase, en la cual se aprecian la muestra biocatalítica y la muestra control.

De igual manera las emulsiones fueron puestas en reposo a bajas temperaturas para producir la inversión en las fases presentes en la misma y poder retirar la fase acuosa, de igual manera se procedió al lavado de las muestras para retirar los remanentes de bacterias y nutrientes presentes en la muestra de crudo, todo el procedimiento realizado para esta fase fue igual al utilizado en la fase de determinación de las condiciones de operación. Posteriormente, se llevaron las muestras al proceso de secado o deshidratación en estufa a una temperatura de 80 °C aproximadamente, para luego someter las muestras al proceso de craqueo

térmico y proseguir con la fase de caracterización de las muestras, de las cuales los resultados se muestran a continuación.

Determinación de la gravedad API en el tiempo.

En esta oportunidad se analizaron sólo las muestras termocraqueadas, en vista de que como se presentó en los resultados anteriores, luego de este proceso presentaban mejores características para las muestras de crudos. La gravedad API fue analizada para cada muestra patrón y biocatalítica, la muestra patrón sirvió para comparar los resultados con la biocatalítica y poder determinar la acción de la actividad de los microorganismos. La siguiente gráfica muestra la evolución de la gravedad API para las muestras patrón (blanco) y biocatalíticas en el tiempo.

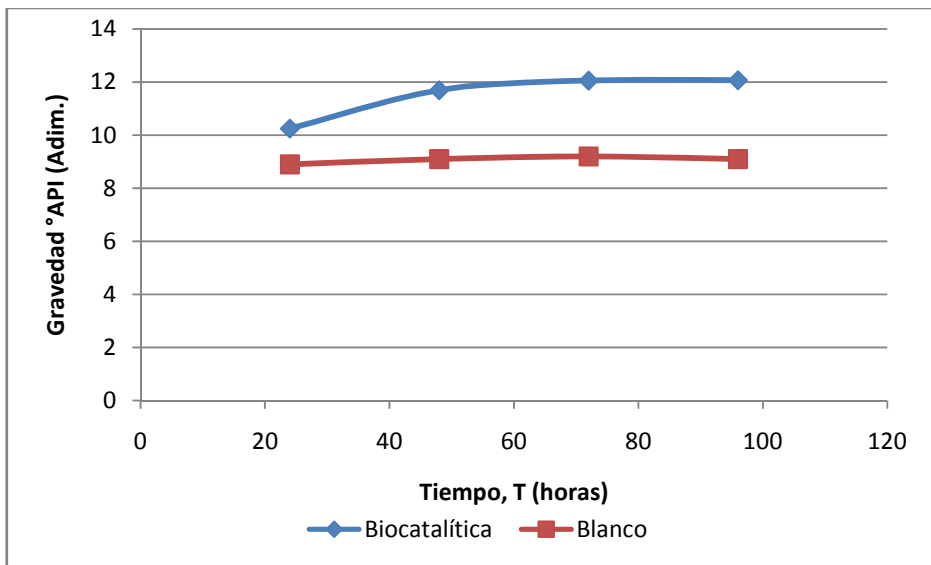


Figura Nº 42. Evolución de la gravedad API en función del tiempo de tratamiento para la muestras biocatalíticas y blanco.

De la gráfica anterior se observa cómo se obtiene un mejoramiento en la gravedad API del crudo conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Se observa cómo a partir del primer día de biotratamiento se alcanza un mejoramiento que puede ser bastante significativo y que es comparable con el obtenido en la fase anterior para

30 °C y 1500 psi y superior a la de 40 °C la misma presión, como se ha dicho estas fueron realizadas a 3 días de operación, así se puede afirmar que las condiciones de operación utilizadas, entonces, sí maximizan el mejoramiento del crudo ya que con un día de operación es posible aumentar al menos un grado de gravedad API.

De los resultados obtenidos se observa que la evolución hasta el tercer día de biotratamiento, es ascendente, sin embargo no presenta ningún cambio significativo entre los resultados a las 48 y 72 horas, y a 96 horas ya no varían los resultados con respecto a las 72 horas, lo que quiere decir que las condiciones de mejoramiento son alcanzadas antes de las 72 horas, lo que indica que este es el tiempo en que se ha llegado al máximo mejoramiento del crudo con respecto a esta propiedad.

La evolución en el tiempo se podría explicar con el grado de hidroxilación alcanzado en el tiempo de contacto, sin embargo debe observarse que el cambio entre las pruebas puede deberse a la actividad bacteriana, ya que es posible que el mejoramiento por consumo de componentes pesados y la hidroxilación de las moléculas, aumente no sólo por la cantidad de aire presente en el sistema, sino también por el aumento en la población de los microorganismos presentes, lo que redundaría en el aumento en la concentración de enzimas presentes y por lo tanto en la capacidad de biotransformación, de esta manera el tiempo tiene una influencia importante más no significativa, ya que el cambio a partir de las 48 horas no es altamente apreciable.

De la gráfica mostrada en la Figura N° 42 también puede observarse el comportamiento de las muestras control, es decir del crudo sin actividad bacteriana, en el cual no se reporta ningún cambio apreciable en el tiempo, esto permite verificar y demostrar la actividad bacteriana en el crudo en la mezcla biocatalítica. Sin embargo para apreciar la variación de la gravedad API en el tiempo se presenta

la siguiente gráfica en la cual se puede ver la diferencia de la gravedad API en el tiempo de biotratamiento para las muestras biocatalíticas y control.

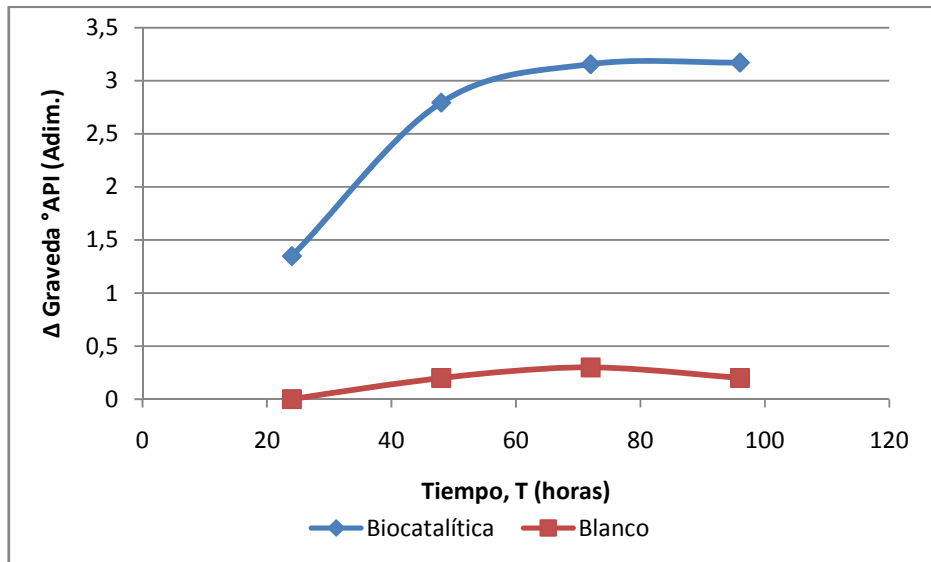


Figura Nº 43. Variación total de la gravedad API en función del tiempo, para las muestras biocatalíticas y blanco.

De la gráfica anterior se observa que la variación de la muestra blanco no es significativa, ya que la variación resulta menor que 0,5; lo que puede tomarse como parte del error experimental de la prueba, ya que de haber algún cambio este puede ser atribuible a la oxigenación producto de la alta presión de aire o a la activación de los microorganismos originales presentes en el crudo. En la gráfica anterior se puede observar de manera más significativa la variación de la gravedad API, con respecto a la original del crudo Cerro Negro, en esta si se puede observar el salto que existe en la gravedad API en la operación a 24 y a 48 horas.

De lo mostrado anteriormente se puede afirmar que resulta suficiente para el biotratamiento para mejorar la gravedad API al máximo posible, un tiempo de 72 horas. Ahora, otra razón a la que se debe que no exista cambio significativo en el mejoramiento luego de las 72 horas, es a que se haya alcanzado un equilibrio entre

la velocidad de reproducción de los microorganismos y la velocidad de muerte de los mismos, otra razón podría ser que se hayan perdido las condiciones óptimas de vida y se haya aumentado la tasa de muerte de los microorganismos por lo que ya no existan condiciones para la actividad bacteriana.

Rendimiento en nafta y destilados

Siguiendo el mismo procedimiento para la microdestilación del crudo biotratado a diferentes condiciones de presión y temperatura, se realizó la destilación del crudo bioconvertido en tiempos de 24h, 48h, 72h y 96h, con el objeto de estudiar el rendimiento en nafta y destilados según el tiempo de biotratamiento.

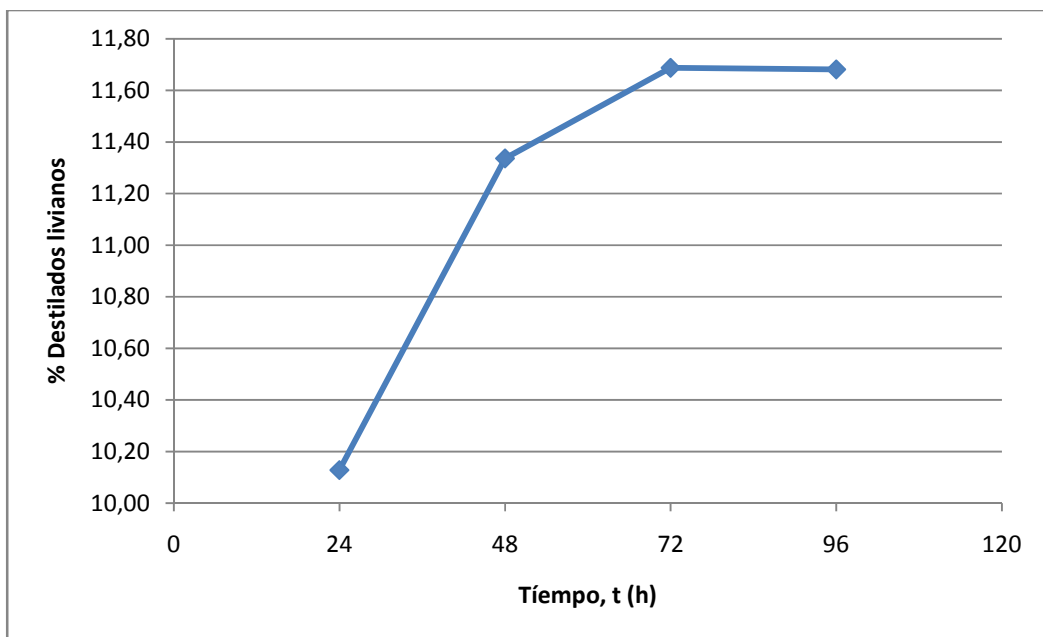


Figura N° 44. Porcentaje de recuperación de naftas y destilados livianos luego del proceso de bioconversión en función del tiempo de biotratamiento.

En la figura anterior puede observarse como para un crudo biotratado durante un tiempo de 24 horas ya existe una recuperación apreciable de nafta y destilados, de

poco más de 10%. Sin embargo, este no es la máxima recuperación, ya que para el crudo biotratado durante un periodo de 48 horas, el porcentaje de nafta y destilados obtenidos es de 11,34%. Por su parte, del crudo sometido a proceso de bioconversión por un tiempo de 72 horas, se logra recuperar por destilación aproximadamente 11,69% de nafta y destilados, y un resultado muy similar, de 11,68%, para el crudo biotratado durante 96 horas, donde la disminución de este último respecto al anterior puede deberse a errores propios de los equipos de medición, por lo que se consideran los resultados iguales.

De estos resultados puede verse entonces como para 24 horas de bioconversión ya se logra un mejoramiento apreciable, si embargo, el máximo de recuperación de nafta y destilados ocurre entre las 48 y 72 horas de biotratamiento, ya que para un tiempo mayor, de 96 horas, no existe variación en el mismo.

Uno de los procesos más aplicados para el aprovechamiento de crudos pesados y extrapesados es la viscoreducción. Con este tipo de procesos se convierten fracciones pesadas de crudo y residuos atmosféricos y de vacío en gas, nafta y destilados, y se alcanzan rendimientos típicos en estos cortes de alrededor del 10%. Por otra parte, como se pudo observar, aplicando el proceso de bioconversión, a condiciones de 35°C y 2000 psi, luego de un proceso de destilación puede obtenerse alrededor de 11.7 % en rendimiento de nafta y destilados, lo que significa un incremento en estos cortes de aproximadamente 17%, con respecto a procesos como la viscoreducción.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este Capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones a las cuales se llegan en este Trabajo Especial de Grado en función de los resultados obtenidos y los análisis realizados.

Conclusiones.

- La temperatura y la presión de operación del proceso, resultaron ser variables altamente determinantes en el proceso de biomejoramiento de crudos pesados.
- La bioconversión de crudos pesados por actividad bacteriana, se ve altamente favorecida a mayor presión de aire.
- La actividad bacteriana para la bioconversión de crudos pesados a alta presión se ve afectada por altas temperaturas a las cuales las bacterias utilizadas.
- La presión de 2000 psi de aire permitió mayor disponibilidad de aire para la actividad biológica de los microorganismos presentes en la emulsión biocatalítica del crudo.
- Las condiciones de 35 °C de temperatura y 2000 psi de presión resultaron ser en las que se obtuvieron mejores resultados para el mejoramiento en el proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión.
- El tratamiento térmico a 350°C posterior al proceso de bioconversión, podría haber permitido hacer el rompimiento de los enlaces de las moléculas de hidrocarburos debilitadas por la hidroxilación, producto de la actividad de los microorganismos sobre el crudo, lo que permitió complementar el proceso de mejoramiento del crudo.

- La gravedad API aumentó hasta en tres grados, para el proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión, lo que permite afirmar la existencia de un mejoramiento en la cantidad de los componentes más livianos y la presencia de moléculas mucho más sencillas y lineales en el crudo biotratado.
- El proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión produjo una disminución importante de los contenidos de asfaltenos presentes en la muestras estudiadas, de hasta 30 %, lo que indica una disminución en los componentes 500 °C +.
- La disminución en los componentes pesados en el crudo se transforman en fracciones más livianas de mayor valor combustible y por lo tanto de mayor valor agregado, tales como naftas destilados.
- El tratamiento biocatalítico de emulsión 50/50 o/w a 35°C y 2000 psi permite un rendimiento en nafta y destilados de un 11,7%.
- El aporte del proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión, en destilados livianos 350 °C – (naftas, jet fuel y diesel) con respecto a procesos convencionales como la viscorreducción es de alrededor de un 20 %.
- El proceso de bioconversión de crudos pesados a alta presión puede utilizarse como un proceso complementario para los procesos convencionales actualmente utilizados en la industria petrolera.
- La presencia de sedimentos arenosos en la emulsión biocatalítica no representa cambio alguno en los resultados del mejoramiento de crudo pesado por actividad bacteriana, manteniendo los mismos resultados satisfactorios, lo que significa que este proceso puede ser utilizado directamente en las condiciones más próximas al yacimiento, lo que podría representar una técnica de mejoramiento de crudo pesados in situ.

- Un tratamiento a condiciones iguales de presión y temperatura a una emulsión 50/50 o/w sin elementos biocatalíticos, no produce mejoramiento del crudo.
- El máximo grado de mejoramiento por actividad biocatalítica ocurre en un periodo de 48 a 72 horas.

Recomendaciones

- Realizar un estudio de bioconversión de crudos pesados en condiciones de alta presión a presiones intermedias, entre 1500 psi y más de 2000 psi. Para un estudio más fino del efecto de la presión.
- Realizar un estudio de bioconversión de crudos pesados en condiciones de alta presión en intervalos de tiempo menores a 24 horas. Para determinar el tiempo más próximo a la conversión máxima.
- Determinar la densidad de población de microorganismos en la emulsión a temperaturas de 30°C, 35°C y 40°C. Para estudiar el comportamiento de la tasa de mortalidad con respecto a la temperatura sobrevivida.
- Determinar la densidad de población de microorganismos en la emulsión luego de 24, 48, 72 y 96 horas de biotratamiento. Para estudiar el crecimiento o descenso de la población en el tiempo.
- Realizar análisis de los gases remanentes en el sistema de reacción al terminar el proceso de bioconversión. Para determinar el consumo de Oxígeno y la posible producción de CO₂ o desprendimiento de gases.
- Realizar análisis para determinación de carbonos oxidados en el crudo luego de ser sometido a bioconversión. Para determinar el grado de oxidación de los hidrocarburos.
- Estudiar el proceso de bioconversión de crudos pesados en condiciones de alta presión dentro de un núcleo rocoso. Para determinación de grado de

mejoramiento en condiciones de yacimiento, aplicable a mejoramiento de recobro.

- Realizar estudios de bioconversión de crudos pesados en condiciones de alta presión utilizando un complejo enzimático.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

Agencia Internacional de Energía. *Evolution of total production of energy from 1971 to 2005*. International Energy Agency, 2006.

Alboudwarej, Hussein, John Félix, y Shawn Taylor. «La importancia del petróleo pesado.» *Oilfield Review*, 2006: 38-59.

ASTM. *Annual Book of Standards. American Society o Testing Materials*. Philadelphia, 1998.

Bradley, H. *Petroleum engineering handbook*. tercera. Nueva York: Sociedad de Ingenieros de Petróleos, 1992.

Brown, Lester R. *Is world oil production peaking*. Earth Policy Institute. 15 de Noviembre de 2007. http://www.earth-policy.org/Updates/2007/Updates67_printable.htm (último acceso: 6 de Abril de 2008).

Carbognani, Lante, Aaron Méndez, y Vicente Sánchez. «Caracterización de crudos venezolanos. Origenes, razones y necesidades.» *Acta Científica Venezolana* 50, nº 1 (1999): 11-17.

Cobeñas, Rafael H., y Stanley L. Hogg. «Mejoramiento de la producción de petróleo mediante el uso de aplicaciones biotecnológicas.» *Petrotécnica*, Junio 1998: 60-65.

Córdova, José, Pedro Pereira, José Guitian, Antida Andriollo, Alfredo Cirilo, y Francisco Granadillo. Production of oil soluble catalytic precursors. Estados Unidos Patente 6043182. 28 de Marzo de 2000.

Córdova, José, Vladimir León, y Spartaco Muñoz. «Manual de procedimiento en la preparación y rompimiento de emulsiones de bitumen en el proceso de biomejoramiento.» Informe Técnico Confidencial, Instituto de Estudios Avanzados (IDEA), Caracas, 2004.

Craft, B. C., y M. F. Hawkins. *Applied Petroleum Reservoir Engineering*. segunda. Prentice Hall, 1991.

Delgado, Omaira. «Mejoramiento de crudos pesados usando aditivos en condiciones de inyección de vapor.» Tesis Doctoral, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2004.

Departamento de Educación y Ciencia. «¿Que es la biotecnología?» En *Más Ciencia. Ciencia, Tecnología y Sociedad en secundaria.*, de Departamento de Educación y Ciencia Aragón, editado por Gobierno de Aragón, 15. Aragón, 2005.

Fedorak, P. M., K. M. Semple, R. Vásquez-Duhalt, y D. W. S. Westlake. «Chloroperoxidase-mediated modifications of petroporphyrins and asphaltenes.» *Enzyme Microb. Technology*, nº 15 (1993): 429-437.

García, E. «Estudio comparativo entre dos residuos de vacío (Cerro Negro y Árabe ligero) antes y después de ser sometido a proceso de craqueo térmico y vapocraqueo termocatalítico.» Trabajo Especial de Grado, Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, 2002.

Gary, J H. *Refino del Petróleo. Tecnología y Economía*. Barcelona: Editorial Reverté, 1980.

Gary, James H., y Glenn E. Handwerker. *Petroleum Refining. Technology and Economics*. 4ta. Nueva York: Marcel Dekker, Inc., 2001.

Gillis, Gretchen. «Un yacimiento de Definiciones.» *Schlumberger Oilfield Review* (Schlumberger) 15, nº 4 (Primavera 2004): 3.

Gómez, J. V. *Oil Gas Journal*, nº 93 (Febrero 1995): 60.

Gómez, J. V. *Oil Gas Journal*, Julio 1992: 49.

Gruse, W. A., y D. R. Stevens. *Chemical Technology of Petroleum*. 3era. Nueva York: McGraw-Hill Book Company, 1960.

Guobin, Shan, Zhang Huaiying, Xing Jianmin, Chen Guo, Li Wangliang, y Liu Huizhou. «Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafieldii* R-8 from high density culture.» *Biochemical Engineering Journal* (Elsevier), nº 27 (July 2006): 305-309.

Iáñez, Enrique. *Introducción a la Biotecnología e Ingeniería genética*. 15 de Febrero de 2005. <http://www.ugr.es/~eianez/Biotecnologia/introbiotec.htm> (último acceso: 27 de Agosto de 2008).

IFP. «Process engineering applied to petroleum refinin. Module 8: Refining processes.» Curso.

Jones, David J., y Peter R. Pujadó. *Handbook of petroleum processing*. Springer, 2006.

Kilbane, Jhon J., Rajaram Ranganathan, Lisa Cleveland, Kevin J. Kayser, Claudia Ribiero, y Mónica Linhares. «Selective removal of Nitrogen from Quinoline and petroleum.» *Applied and Environmental Microbiology* 66, nº 2 (Febrero 2000): 688-693.

Kirk, Raymond, y Donald Othmer. *Enciclopedia de Tecnología Química*. Vol. V y XIII. México: Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, 1963.

Krasuk, Julio H., Fernando J. Silva, Roberto E. Galiasso, y Alfredo Souto. Process for hydroconversion and upgrading of heavy crudes of high metal and asphaltene content. Estados Unidos Patente 4591426. 28 de Marzo de 1986.

Lake, Larry W. *Enhanced Oil Recovery*. Nueva Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1989.

Le Borgne, Sylvie, y Rodolfo Quintero. «Biotechnological processes for the refining of petroleum.» *Fuel processing technology* (Elsevier), nº 81 (Noviembre 2002): 155-169.

León, Vladimir, José Córdova, Spartacus Muñoz, Ángela De Sisto, y Leopoldo Naranjo. Process for the upgrading of heavy crude oil, extra-heavy crude oil or bitumens through the addition of a biocatalyst. Estados Unidos Patente 0231870 A1. 4 de Octubre de 2007.

León, Vladimir, y M. Kumar. «Biological Upgrading of heavy crude oil.» *Biotechnol bioprocess engineering*, nº 10 (2005): 471-481.

Maluenga, Manuel. «Biomejoramiento del crudo extrapesado campo Carabobo mediante enzimas extracelulares de hongos filamentosos.» Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2007, 141.

Meyer, Robert. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. tercera. McGraw-Hill.

Min, Wha-Sik, y otros. Method for manufacturing cleaner fuels. Estados Unidos Patente 6248230. 24 de Junio de 2001.

Mommer, Bernard. «La valorización del crudo extrapesado de la Faja Petrolífera del Orinoco.» *Economía y Ciencias Sociales* 10, nº 2 (2004): 33-50.

Monticello, D. J. «Biodesulfurización and the upgrading of petroleum distillates.» *Curr. Opin. Biotechnol.* 11, nº 6 (Diciembre 2000): 540-546.

Muñoz, Spartacus. «Mejoramiento de los crudos pesados con actividad bacteriológica.» Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2004.

Ohshiro, Takashi, y Yoshikazu Izumi. «Microbial desulfurization of organic sulfur compounds in petroleum.» *Biotechnol, Biochemistry*, 1999: 1-9.

Oil Watch. *Mapas del Mundo - Yacimientos de Hidrocarburos en el Mundo*. 2005. http://www.oilwatch.org/index.php?option=com_content&task=view&id=48&Itemid=94&lang=es (último acceso: 27 de Agosto de 2008).

Organización de las Naciones Unidas. «Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat.» , *World Population Prospects: The 2006 Revision and World Urbanization Prospects: The 2005 Revision*. 2007. <http://esa.un.org/unpp> (último acceso: 3 de Marzo de 2008).

Ovalles, C., A Hamana, I. Rojas, y R. Bolívar. *Fuel*, 1995.

Ovalles, C., A. Rodríguez, y A. Morales. *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis* 10, nº 12 (1996).

Ovalles, C., I. Rojas, J. Esteban, T. Vásquez, y E. Cotte. «Estudios básicos de mejoramiento de crudos pesados a temperaturas bajas (280 °C).» *Documento Técnico*. nº N° INT-00000,96. Los Teques: Intevep S.A.

Partidas, Carmen, Gariela Trebbau, y R. Caira. «Microbial stimulation of heavy oil producing wells Micro Bac de Venezuela, PDVSA Technology.» *First International Conference on Petroleum Biotechnology*. 2001. 141-144.

Pereira, Pedro, José Córdova, Roger Marzin, Luis Zacarias, José Carranza, y Marian Mariño. Steam Conversion process and catalyst. Estados Unidos Patente 5885441. 23 de Marzo de 1999.

Petróleos de Venezuela S.A. *Glosario de Términos*. PDVSA, 2005.

Petroleos de Venezuela S.A. «Planes Estratégicos de PDVSA.» *Faja Petrolífera del Orinoco*. PDVSA, Agosto de 2005.

Pirez, M., y M. Mota. «Morfología y estructura bacteriana.» En *Temas de Bacteriología y virología médica*, de Universidad del Uruguay.

Premuzic, E. T., M. S. Lin M. Bohenek, y W. M. Zhou. «Bioconversion reactions in asphaltenes and heavy crude oils.» *Energy Fuels* 13, nº 2 (Febrero 1999): 297-304.

Premuzic, Eugene T., y Mow S. Lin. Biochemical upgrading of oils. Estados Unidos Patente 5858766. 12 de Enero de 1999.

Rhee, Sung-Keun, Je Hwan Chang, Young Keun Chang, y Ho Nam Chang. «Desulfurization of dibenzothiophene and diesel oils by a newly isolated Gordona strain, CYKS1.» *Applied and environmental microbiology* 64, nº 6 (Junio 1998): 2327–2331.

Rojas, O. *Actualización en ingeniería de yacimientos. Modulo III Propiedades de los fluidos y Rocas de yacimientos petrolíferos*. Editado por Petroleos de Venezuela S.A. Caracas: Centro Internacional de Educación y Desarrollo (CIED), 1995.

Rossi Guerrero, Félix. «Petróleo y otras oportunidades para Venezuela.» *Revista Venezolana de Análisis de Coyuntura X*, nº 002 (2004): 260-264.

Siachoque, y Conde. «Factibilidad técnica de la aplicación de la tecnología de mejoramiento in situ (MIS) en un yacimiento de crudos medianos.» Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2003.

Speight, James G., y Baki Özüm. *Petroleum Refining Processes*. Nueva York: Marcel Dekker, Inc, 2002.

Tajbl, D. G. «UOP Fluid Catalytic Cracking Process.» En *Handbook of petroleum refining processes*, de Robert A. Meyers. México: McGraw Hill, 1986.

Treybal, Robert. *Operaciones de transferencia de masa*. segunda. Traducido por Amelia García. México: McGraw-Hill, 1990.

Varela, G., y G. Grotiuz. «Fisiología y Metabolismo Bacteriano.» En *Temas de bacteriología y Virología Médica*, de Universidad del Uruguay, 43-57.

Varela, Gustavo. «Fisiología y metabolismo bacteriano.» Cap. 3 de *Temas de bacteriología y virología médica*, de Universidad de la República. Montevideo: Oficina del Libro FEFMUR, 2006.

Vazquez-Duhalt, Rafael, Eduardo Torres, Brenda Valderrama, y Silvie Le Borgne. «Will biochemical catalysis impact the petroleum refining industry?» *Energy Fuel* (American Chemical Society) 16, nº 5 (Julio 2002): 1239-1250.

Wauquier, J. P. *El Refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Traducido por Ramón Serrano Ortíz. Ediciones Díaz de Santos, 2007.

World Energy Council. *Natural Bitumen and Extra-Heavy Oil. Country reports Canada, Trinidad & Tobago, United States of America, Venezuela*. Septiembre de 2003. <http://www.worldenergy.org/wec-geis/publications/reports/ser/bitumen> (último acceso: 10 de Agosto de 2008).

Yen, T. F. *Structure and Dynamics of Asphaltenes*. Editado por O. C. Mullins y E. Y. Sheu. New York: Plenum, 1998.

ZoBell, C. Estados Unidos de América Patente 2641564. 9 de Junio de 1953.