

Hidrotratamiento de asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 en condiciones de baja severidad empleando sulfuros máxicos mixtos de NiFeNb no frescos

Iván Villanueva^a, Henry Labrador^b, Miguel Ángel Luis^{*,c}

^aDepartamento de Química, Dirección de Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

^bLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, Departamento de Química, Facultad Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo.

^cLaboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Resumen.-

Se estudió el efecto del hidrotratamiento (HDT) sobre el asfalteno y sus fracciones (A1 y A2), de los crudos Carabobo y Ayacucho. El asfalteno fue precipitado con n-heptano y fraccionado con p-nitrofenol (PNF) en cumeno para obtener A1 y A2. El proceso se evaluó en función del porcentaje (%) de hidroconversión y del umbral de floculación del asfalteno antes y después de HDT. Se encontró, que en ambos crudos el porcentaje de hidroconversión de asfaltenos fue mayor al emplear el catalizador de NiFeNb mostrando la potencialidad de emplear catalizadores que contengan hierro y niobio como metales alternos a los tradicionales. La fracción A2 tuvo mayor porcentaje de hidroconversión que su correspondiente fracción A1. Se encontró, que mientras las fracciones A1 y A2, cuando conforman el asfalteno, se hidrogenolizan e hidrogenan vía HDT, no así lo hacen cuando se han separado previamente por fraccionamiento con PNF lográndose obtener, en estos casos, un producto insoluble (coque) en disolventes como cloroformo, tolueno y diclorometano.

Palabras clave: Hidrotratamiento(HDT), Asfaltenos, Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), Catalizador NiFeNb.

Hydrotrating of asphaltene and its fraction A1 and A2 at low severity conditions employing sulphides using bulk mixed sulphides NiFeNb no fresh

Abstract.-

The effect of hydrotreating (HDT), independently, on the asphaltene and its fractions (A1 and A2), of crude Carabobo and Ayacucho, was studied. The asphaltene was precipitated with n-heptane and fractionated with p-nitrophenol (PNP) in cumene to obtaine A1 and A2. The process was evaluated in terms of hydroconversion percentage (%) and onset titration procedure, before and after HDT. According to the obtained results, it was found that, in both crude, asphaltenes hydroconversion percentage was higher when using the catalyst based on NiFeNb showing the potential of catalysts containing iron and niobio as alternative to the traditional metals. A2 fraction had the higher hydroconversion percentage than corresponding A1 fraction. It was found that, while the A1 and A2 fractions, when forming the asphaltene, is hydrocracking and hydrogenated by HDT. When, they have been separated by PNP, a product insoluble (coke) in solvents such as chloroform, toluene and dichloromethane was obtained.

Keywords: Hydrotreating (HDT), Asfalthenes, Orinoco Petroleum Belt (OPB), NiFeNb catalyst

Recibido: septiembre 2012

Aceptado: diciembre 2012.

1. Introduction

Los crudos pesados y extrapesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), poseen considerables cantidades de asfaltenos, los cuales son hidrocarburos que presentan una estructura molecular extremadamente compleja, conformados por cadenas alifáticas y alicíclicas con diferentes proporciones de heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, así como también, presencia de metales pesados como el vanadio, hierro y níquel, mayormente en forma de petroporfirinas [1]. Los asfaltenos no son una especie química, sino una familia de compuestos que presentan un comportamiento global característico. Bajo el término “asfaltenos” se agrupa a los componentes que quedan como fracción insoluble, luego de tratar una muestra de crudo en determinadas condiciones (disolventes, temperaturas, etc.). Más específicamente, se define como aquella parte del crudo soluble en tolueno e insoluble en parafinas de baja masa molecular como pentano, heptano, etc.

Los asfaltenos son considerados coloides, los cuales están conformados por dos grupos diferenciados en su estructura química, donde una capa externa estabiliza la interna. Estas estructuras han sido separadas mediante un procedimiento basado en un fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF) [2]. Estos grupos se han denominado A1 y A2. El primero de ellos, es insoluble en tolueno mientras que el resto o A2, es soluble y responsable de la solubilidad de todo el conjunto. Esto permite inferir que juntos conforman una estructura coloidal constituida por una médula insoluble, rodeada por una periferia soluble. La médula estaría formada por la fracción insoluble A1, mientras que la periferia estaría constituida por A2 y por componentes del medio [3].

Los asfaltenos poseen una composición variable en el petróleo y la característica que los hace

importantes en el estudio de los reservorios y en la producción de petróleo, es que suelen originar precipitados (sólidos). El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento de petróleo. Los principales problemas que ocurren debido a la formación de estos sedimentos son daños al medio poroso en los pozos y accesorios de superficie como tuberías de extracción, bloqueo de líneas de transporte de crudo, taponamiento de los tubos de transferencia de calor en el reactor o en el calentador, problemas de operación por acumulación de estos en el fondo del reactor y columnas de fraccionamiento, corrosión en los equipos y tanques de almacenamiento [4].

Todo esto se traduce en un fuerte incremento de los costos de producción, reduciendo el aprovechamiento económico del crudo. Para disminuir el efecto negativo de los asfaltenos, la industria petrolera utiliza agentes dispersantes sintéticos y resinas, clasificados según el surfactante que contengan, como aniónicos, no iónicos y poliméricos. Estos compuestos son ácidos sulfónicos de alquilbenceno, alquilfenoles etoxilados, ésteres alifáticos de ácido fosfórico, copolímeros de óxido de etileno y propileno, resinas alquifenol-formaldehído, copolímeros vinílicos hidrofílicos-lipofílicos, alquilsuccinatos y derivados de ácido cresílico, nonilfenol, nonilfenol etoxilado y aminas alifáticas primarias, entre otros [5].

Estos son inyectados a los crudos para proporcionarles mayor estabilidad, inhibiendo la floculación y evitando la precipitación de los asfaltenos, durante el proceso de extracción y refinación. Estos agentes son de alto valor económico y de uso limitado, debido a que no se aplican de igual para todos los crudos, es decir, el tipo de dispersante y la proporción se emplean de acuerdo a las propiedades físico-químicas que presenten los crudos de los diversos yacimientos.

Adicionalmente, se ha estudiado la biodegradación de los asfaltenos, como un proceso para eliminar a estos compuestos y tratar de reducir los problemas que ocasionan, sin embargo, esto ocurre en proporciones muy reducidas. El tiempo de eliminación puede variar de una semana

*Autor para correspondencia

Correo-e: mluis@uc.edu.ve (Miguel Ángel Luis)

para las estructuras más simples, hasta 990 días para aquéllas más complejas, con varios anillos aromáticos condensados [6].

Otra estrategia que se ha desarrollado, es el HDT, el cual se ha enfocado hacia la disminución de los heteroátomos presentes en las estructuras asfálticas, lo cual lo potencia como un proceso eficaz para reducir el impacto negativo que pueden generar la presencia de estas sustancias en el crudo y/o conferirle mejores propiedades, que inhiban la precipitación de los asfaltenos durante su transporte y su posterior refinación [7]. Los catalizadores empleados en este proceso, al igual que los agentes dispersantes son de alto valor económico, con la gran ventaja que no tienen uso limitado porque pueden ser usados para cualquier tipo de crudo. Los catalizadores mayormente empleados en los procesos de hidrotratamiento están conformados por los elementos de los grupos VIB (Mo, W) promovidos por los elementos del grupo VIIIB (Co, Ni, Fe), soportados sobre alúmina, sílice o zeolitas [8].

Al respecto, cobra importancia el estudio de nuevos materiales para la obtención de catalizadores que puedan disminuir los costos sin afectar la eficiencia reactiva. Tal es el caso, el estudio y desarrollo de catalizadores promovidos por hierro en aras de reducir el impacto comercial de los mismos.

Se ha encontrado que los sulfuros de hierro tipo pirrotitas (Fe_{1-x}S), son fases activas en procesos de Hidrodesmetalización (HDM) de crudos pesados [9]. Sin embargo, el sulfuro puro de hierro mostró una actividad muy débil en reacciones de HDT; pero cuando el sulfuro de niobio es promovido con hierro, un efecto sinérgico se obtiene para las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) y de Hidrodesporfirinización (HDP) de Octaetil porfirina de OxoVanadio (VOOEP) [10]. Igualmente se encontró este mismo comportamiento en reacciones de HDP de VOOEP empleando sulfuros de FeMo [11].

Adicionalmente, los sulfuros mixtos de niobio bipromovidos con Fe-Ni mostraron actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento (HDT), tales como: la Hidrogenación (HYD) del 2-

Metil-Naftaleno (2-MN), la HDS del DBT, y la Hidrodesnitrogenación (HDN) de la Anilina [12]. Así mismo, se estudió comparativamente la actividad catalítica de sulfuros de NiNb , sulfuros de FeNb y sulfuros de NiFeNb , encontrándose un efecto sinérgico en reacciones de HDT al emplearse sulfuro de niobio bipromovido mostrando un alto poder hidrogenante frente a los monopromovidos: los sulfuros de FeNb y NiNb [13].

Con este trabajo se persigue continuar con el estudio sistemático, descrito en párrafos anteriores, que se han llevado a cabo, empleando catalizadores no frescos, tipo sulfuros básicos promovidos con Fe, para ser probados en el HDT de los asfaltenos provenientes de los crudos Ayacucho y Carabobo en condiciones de baja severidad de presión y temperatura, con la finalidad de evaluar su incidencia en la hidroconversión de los mismos.

2. Materiales y métodos

2.1. Separación de los Asfaltenos del Crudo

La obtención de los asfaltenos a partir de los crudos Ayacucho y Carabobo, se basó en su insolubilidad en hidrocarburos alifáticos [14, 15]. El esquema general del proceso de obtención y fraccionamiento de los asfaltenos, se muestra en la Figura 1.

Los crudos fueron disueltos en n-heptano, el cual solubiliza los compuestos saturados, aromáticos y resinas y deja una fracción insoluble. Esta fracción insoluble está conformada por asfaltenos y las resinas que coprecipitan con ellos, por lo que requirió una etapa de purificación donde fueron retiradas las resinas.

2.1.1. Precipitación de los Asfaltenos

Se partió de un volumen determinado de crudo, se calentó a 40°C aproximadamente y se adicionó n-heptano, con agitación suave, en una relación crudo: n-heptano de 1:30, esta mezcla se agitó durante 6 horas, se dejó en reposo durante 24 horas. Posteriormente se separó la parte insoluble mediante filtración por gravedad. El precipitado obtenido requirió una etapa de purificación, para retirar las resinas que habían coprecipitado junto a los asfaltenos.

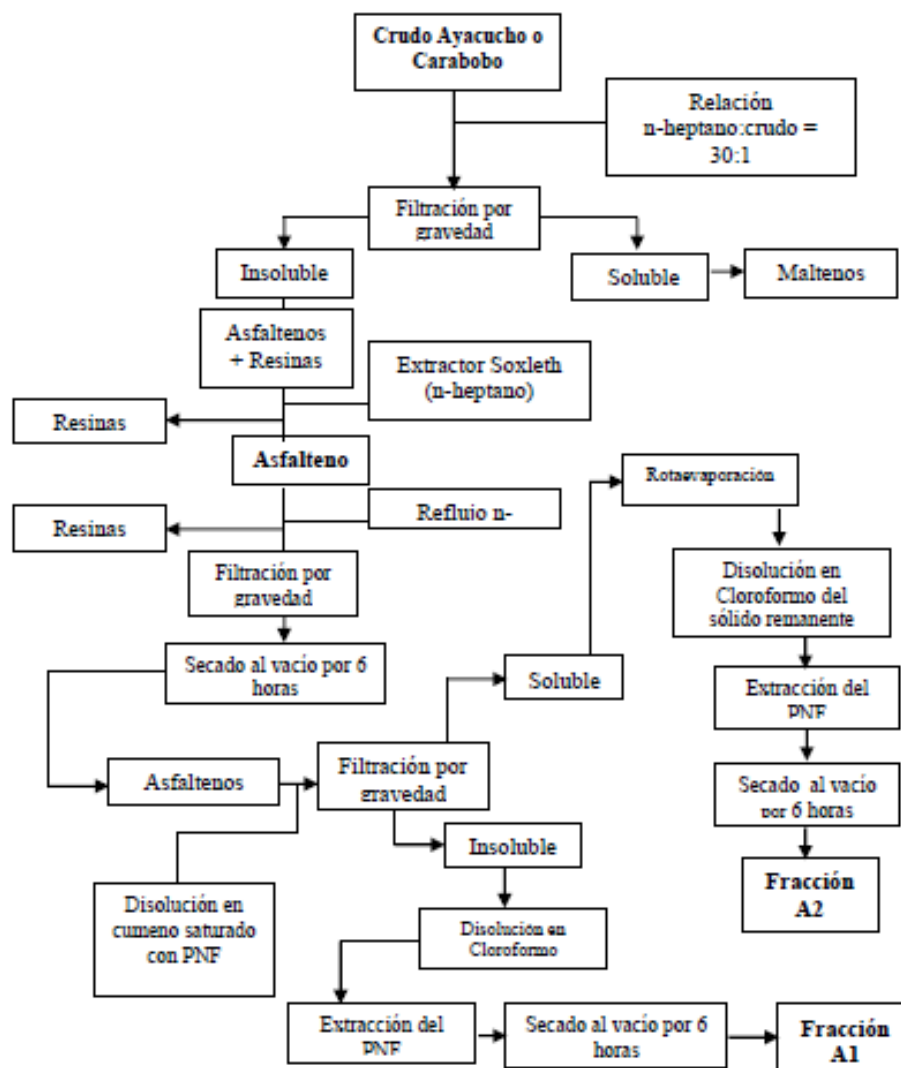


Figura 1: Esquema general del proceso de obtención y fraccionamiento de los asfaltenos.

2.1.2. Purificación de los Asfaltenos

Las resinas de los asfaltenos se extrajeron por medio de un Soxhlet, con lavados consecutivos de n-heptano hasta transparencia del disolvente. Una vez lavados los asfaltenos, se llevaron a un sistema de reflujo con n-heptano por espacio de 8 horas, para realizar la remoción final de las resinas.

2.1.3. Secado y Cuantificación de los Asfaltenos

El sólido obtenido en el paso anterior fue filtrado y lavado con n-heptano a 40°C. Luego se secó al vacío en un Schlenk, con la finalidad de remover trazas de n-heptano que pudiera contener el asfalto. Esto se realizó a una temperatura

entre 100 y 120°C, durante 8 horas. Finalmente el sólido, se pesó y se almacenó en viales de vidrio bajo atmósfera inerte (N₂), hasta su posterior uso y caracterización.

2.2. Fraccionamiento de los Asfaltenos

2.2.1. Fraccionamiento con PNF

Se preparó una disolución de asfaltenos de 8 g/L en cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF). Esta disolución se dejó en reposo por 7 días en un sitio oscuro, de manera de lograr la separación de los asfaltenos en dos fracciones. Una fracción insoluble que contiene A1 y PNF y otra fracción soluble que contiene A2 y PNF. El sólido precipi-

tado (A1 + PNF), se filtró y se lavó con cumeno. Luego se secó y se disolvió en cloroformo, para posteriormente realizar una extracción ácido-base con NaOH al 5 % m/v del p-nitrofenolato de sodio que haya sido retenido.

2.2.2. *Extracción del PNF y Obtención de A1 y A2*

Se requirió disminuir la presencia de PNF que había sido retenido en las fracciones A1 y A2. El método empleado para tal fin, fue una etapa de extracción líquida-líquida, en donde el PNF de la fase orgánica era transferido a una fase acuosa en forma de p-nitrofenolato de sodio.

Una vez separadas las fracciones, la fracción insoluble A1+PNF fue disuelta en cloroformo (fase orgánica). La extracción del PNF de la fase orgánica (A1 o A2) se logró con lavados sucesivos con disoluciones acuosas al 5 % (m/v) de NaOH.

El indicador de la variación del PNF estuvo representado por la disminución, en principio, de la coloración amarilla de la fase acuosa debida a la presencia del p-nitrofenolato de sodio. Una vez que la fase acuosa se fue decolorando hasta tornarse incolora, el indicador de la variación del PNF fue la determinación cuantitativa de la concentración de PNF a través de espectrometría UV-visible de la fase acuosa, hasta descartar la presencia del PNF.

Luego de descartar la presencia del PNF, se continuaron los lavados de la capa orgánica con agua destilada, hasta pH neutro, para retirar el exceso de NaOH. Se separó la fase acuosa de la fase orgánica. La fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio y posteriormente se evaporó para retirar el cloroformo hasta sequedad. El sólido obtenido es la fracción A1. Este sólido se secó en el sistema Schlenk, tal como se hizo para los asfaltenos.

Para el caso de la fracción soluble (que contiene A2 y PNF) se evaporó el cumeno en un rotoevaporador a sequedad y el sólido obtenido se redisolvió en cloroformo, para posteriormente realizar el tratamiento explicado en los párrafos anteriores. Finalmente, ambas fracciones se pesaron y se guardaron bajo atmósfera inerte, en frascos ámbar de vidrio, para su posterior

cuantificación, caracterización e hidrotratamiento.

2.2.3. *Hidrotratamiento*

Los asfaltenos de los crudos Ayacucho y Carabobo, y sus fracciones A1 y A2, fueron sometidos a reacciones de HDT en un reactor de flujo continuo a 310°C y 10 bar de presión durante un tiempo de reacción de 6 horas, variando el catalizador: FeNiNbS, FeMoS y NiMo. El resto de las condiciones de operación se pueden observar en la Tabla 1.

Los catalizadores se activaron in-situ, por medio de un flujo de una disolución al 10 % v/v de CS₂ en n-heptano y un flujo de H₂ a las mismas condiciones a la cual se lleva a cabo la reacción de HDT (Tabla 1). Esto se realizó durante un tiempo de 4 horas, procediéndose luego a llevar a cabo la reacción de HDT. El sistema de reacción constó de una línea de suministro de hidrógeno y/o nitrógeno con una corriente de n-heptano, que luego es condensada para recolectar los productos generados durante la reacción.

Finalizada cada reacción, el sistema se dejó en reposo por 12 horas, para su desmontaje y posterior recolección de la muestra que quedó dentro del reactor. Se pesó el asfalteno y las fracciones A1 y A2 hidrotratados y se guardaron bajo atmósfera inerte, en frascos ámbar de vidrio.

Una vez realizado el desmontaje del reactor, la muestra que se extrajo de él fue disuelta en cloroformo, con la finalidad de separar el catalizador de los asfaltenos y/o sus fracciones hidrotratados. El cloroformo fue evaporado con vacío y el sólido obtenido fue secado bajo el sistema schlenk. Finalmente se pesó y se guardó en frascos de vidrio ámbar bajo atmósfera inerte, para su posterior caracterización.

En los casos donde el sólido fue insoluble en cloroformo, la separación del catalizador fue realizada vía decantación, lo cual fue favorecido por el hecho que el catalizador se sedimentaba en el fondo del recipiente mientras que el sólido insoluble se mantenía en la superficie del cloroformo. El sólido se obtuvo por filtración para luego ser secado al vacío en el schlenk.

Table 1: Condiciones de operación en el HDT de los asfaltenos y fracciones A1 y A2 de los crudos Ayacucho y Carabobo

VARIABLE DE CONTROL	SULFURACIÓN	HDT
Presión (bar $\pm$ 1)	10	10
Temperatura ($^{\circ}$ C $\pm$ 1)	310	310
Flujo de Hidrógeno (mL/s $\pm$ 0,05)	2,00	2,00
Tiempo de reacción (h $\pm$ 0,5)	4,0	6,0
Agente sulfurante	Disulfuro de carbono al 10 % v/v en n-heptano	—
Flujo de alimentación del agente sulfurante (mL/s $\pm$ 2,5)	10,0	—
Flujo de alimentación de n-heptano (mL/s $\pm$ 2,5)	—	10,0

2.2.4. Determinación del % de Hidroconversión de los Asfaltenos y de sus fracciones

La reducción, por efecto del HDT, de los asfaltenos y sus fracciones, provenientes de los crudos Ayacucho y Carabobo, se expresará a través de la determinación del porcentaje masa/masa de hidroconversión de los mismos. Esto se realizó aplicando la Ecuación (1)

$$\%Hc = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100, \quad (1)$$

donde:

$\%Hc$: porcentaje de hidroconversión de las muestras hidrotratadas (%m/m).

m_i .: masa inicial de asfalto, fracción A1 ó A2 (g).

m_f .: masa final de asfalto, fracción A1 ó A2 obtenida después del hidrotratamiento (g).

El estudio de la hidroconversión se basó en un diseño experimental aleatorizado con grupo de control antes y después de la experiencia [16]. En ella se compararon el efecto del catalizador NiFeNbS y del FeMoS con el NiMo como grupo de control en el proceso de HDT de los asfaltenos y sus fracciones provenientes de los crudos Ayacucho y Carabobo.

2.2.5. Determinación del Umbral de Floculación (UF)

La determinación del umbral de floculación, ha sido empleado como una técnica para evaluar la capacidad de un determinado sistema alifático-aromático para mantener disperso a los asfaltenos durante adiciones sucesivas de disolventes alifáticos [17]. En otras, palabras, es una medida de la

estabilidad coloidal de los asfaltenos en sistemas alifático-aromáticos. La metodología seguida fue una adaptación de las realizadas en investigaciones previas [17, 18]. En cada caso se preparó 10 mL de una disolución de asfalto en tolueno, con una concentración aproximada de 3000 mg/L.

Se tomaron alícuotas de 2 mL, las cuales fueron tituladas con n-heptano bajo agitación constante, aplicando en cada adición de titulante la prueba de la mancha sobre el papel de filtro, hasta observar la formación de una gota con sombra clara en el centro y un aro oscuro alrededor. El ultrasonido empleado fue un equipo marca Ultrasonic modelo LC30H. Para la determinación del UF de los asfaltenos Ayacucho y Carabobo se tomó un promedio de los volúmenes añadidos, para cada caso, de n-heptano.

3. Análisis y discusión de resultados

3.1. Separación y fraccionamiento de los asfaltenos del crudo

El valor experimental obtenido del porcentaje de asfalto en la muestra de los crudos Ayacucho y Carabobo, expresado en porcentaje masa/volumen fueron 12 y 11 %, respectivamente. Estos valores son característicos para estos tipos de crudos, los cuales son considerados de alto contenido de asfalto [1, 13].

Al comienzo de las extracciones líquida-líquida, que fueron llevadas a cabo para reducir la presencia de PNF en las fracciones A1 y A2, la fase acuosa se coloreó de amarillo. Esto es debido a la presencia del ion p-nitrofenolato, el cual se

transfiere de la fase orgánica a la fase acuosa. A medida que se continuó con las extracciones, esta última fase se fue decolorando hasta tornarse incolora, lo que evidenció cualitativamente la disminución de la sal del PNF.

Luego, el proceso de extracción se monitoreó tomando alícuotas de la fase acuosa que fueron analizadas vía espectrometría UV-visible, hasta que la concentración remanente de PNF fue menor a 0,1 mg/L. Los valores de concentración de PNF remanente en las fracciones fueron 0,04 mg/L y 0,09 mg/L para A1 y A2 Ayacucho, respectivamente. Las correspondientes al crudo Carabobo fueron 0,05 mg/L y 0,08 mg/L para A1 y A2, respectivamente.

La extracción total del PNF en ninguno de los casos fue lograda, a pesar que este proceso se llevó a cabo durante un período de aproximadamente 6 semanas para las muestras A1 y de 8 semanas para las correspondientes muestras A2, para ambos crudos. Durante la extracción, la fracción A2 correspondiente tendió hacia la formación de emulsiones, lo cual contribuyó a que se realizará un mayor número de extracciones con respecto a las de la fracción A1.

Los asfaltenos poseen capacidad de alojar compuestos orgánicos entre sus moléculas, debido a que su estructura tipo rosario, le permite plegarse y actuar como trampas moleculares [3]. El comportamiento observado entre las fracciones puede estar justificado por las diferencias estructurales que han sido reportadas para A1 y A2 [19]. La estructura de A2 permite que el PNF, se aloje en ella tipo huésped estabilizado por interacciones intermoleculares, lo que hace más dificultosa su extracción, respecto a la fracción A1.

Table 2: Porcentaje en masa de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos de los crudos Carabobo y Ayacucho

	Proporción Porcentual (% m/m $\pm$ 1)		
	A1	A2	A1/A2
Ayacucho	62	34	1,82
Carabobo	57	37	1,54

El contenido de A1 y de A2 en el asfalto correspondiente de cada crudo, es expresado como

proporción porcentual en masa tanto de A1 como de A2 respecto a la masa de asfalto. En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los asfaltenos.

La relación A1/A2 muestra que en ambos crudos la fracción A1 es superior a la fracción A2, tal como lo reportan varios estudios [2, 3, 20]. Adicionalmente, el crudo Ayacucho reportó mayor proporción de A1 respecto a A2 en comparación con el crudo Carabobo. Existe una diferencia con respecto al 100 %, y esto se debe a los compuestos atrapados que quedan en disolución, los cuales son moléculas orgánicas diferentes a los asfaltenos, los cuales están ocluidos dentro de los asfaltenos.

Además, se observa que se obtuvo mayor proporción de la fracción A1 en el asfalto de Ayacucho, que en el del Carabobo. En términos generales, estas fracciones confieren a los asfaltenos su naturaleza coloidal y se presume, que se encuentran suspendidas en el crudo, en donde la fracción A1 ocupa el centro y A2 el perímetro del coloide [3]. La formación coloidal puede explicar la dispersión de la fracción A1 del asfalto en tolueno y/o cumeno.

3.2. Hidrotratamiento (HDT)

3.2.1. Hidrotratamiento de asfaltenos y sus fracciones

En las tablas 3 y 4 se presentan los porcentajes de hidroconversión obtenidos para los asfaltenos y sus fracciones correspondientes a los crudos Ayacucho y Carabobo, respectivamente. A su vez, dicho porcentaje se muestra en función de cada tratamiento aplicado: HDT sin catalizador y HDT con cada uno de los catalizadores estudiados. Cabe destacar que, un mayor porcentaje de hidroconversión indica una mayor disminución de la muestra tratada por efecto del HDT.

En tal sentido, el HDT de los asfaltenos y de las fracciones A1 y A2, correspondientes a cada crudo, mostró que las muestras provenientes del crudo Carabobo, presentaron mayor hidroconversión respecto a las provenientes del crudo Ayacucho en todos los casos estudiados. (Tablas 3 y 4).

Las pruebas de solubilidad realizadas a los asfaltenos y a sus fracciones, posterior al proceso

Table 3: Porcentaje de hidroconversión de los asfaltenos y sus fracciones de los crudos Ayacucho; *Hidroconversión promedio* ($\%m/m \pm 1$)

Tipo de Muestra Hidrotratada	Sin catalizar	NiMo	NiFeNb	FeMo
Asfalteno	16	66	68	64
A1	7	7	18	16
A2	18	25	37	10

Table 4: Porcentaje de hidroconversión de los asfaltenos y sus fracciones de los crudos Carabobo; *Hidroconversión promedio* ($\%m/m \pm 1$)

Tipo de Muestra Hidrotratada	Sin catalizar	NiMo	NiFeNb	FeMo
Asfalteno	30	84	71	70
A1	14	13	22	18
A2	14	35	49	42

de HDT, revelaron que entre ellos existieron diferencias en los mecanismos de reacción que se llevaron a cabo. Por una parte, los asfaltenos después de ser hidrotratados mantuvieron la solubilidad en tolueno, cumeno, cloroformo y diclorometano y por otra parte, todas las muestras correspondientes a las fracciones A1 y A2, después de ser hidrotratadas, fueron insolubles en aquellos que inicialmente eran solubles.

Esta característica fue exhibida al hidrotratarlas con y sin catalizador, lo cual indicó la incidencia directa del efecto térmico. Se ha encontrado que en los procesos de HDT existe competitividad entre reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis. Así mismo, se ha demostrado que el efecto térmico juega un papel fundamental en el craqueo de cadenas alquílicas, desfavorece la hidrogenación de anillos aromáticos y promueve la consiguiente formación de radicales libres, los cuales pueden formar cadenas poliméricas incrementando la conformación de grandes estructuras con altas fuerzas de interacción entre ellas y poca capacidad para ser solvatadas [21].

A estas estructuras altamente aromáticas se les denomina coque y su formación fue predominante en las fracciones A1 y A2, más no así en los asfaltenos. Es muy probable que trazas de sodio proveniente del proceso de fraccionamiento hayan

favorecido este comportamiento [22].

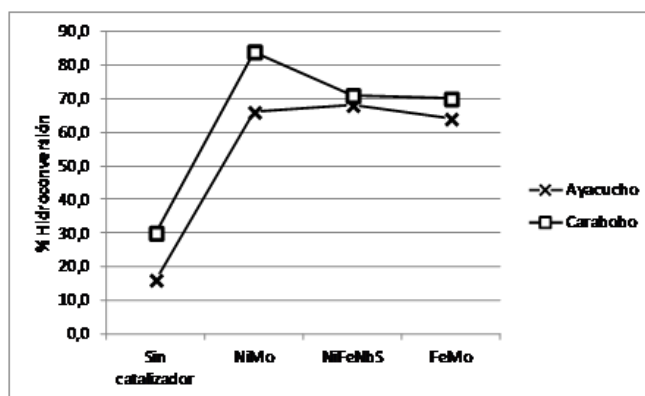


Figura 2: Hidroconversión de asfaltenos de los crudos Ayacucho y Carabobo con diferentes catalizadores.

En términos generales (Tablas 3 y 4), se observa que los asfaltenos de Carabobo tuvieron ligeramente mayor conversión por efecto del HDT, que las respectivas al asfalteno de Ayacucho (Figura 2), en todos los casos estudiados sin catalizador y variando el mismo. Adicionalmente, la presencia de catalizador favoreció la hidroconversión, mostrando un incremento porcentual considerable superior al doble del obtenido en comparación con el efecto térmico. Esta característica fue consistente en ambos crudos y con todos los catalizadores.

La actividad reactiva exhibida por los catalizadores NiFeNb y FeMo, puede ser sustentada en el hecho de que se ha encontrado, por difracción de rayos X, señales que reflejan la presencia de fases tipo pirrotitas en los catalizadores de FeMo [11] y en los de FeNiNb [12]. Adicionalmente, se ha mostrado que estas pirrotitas son fases activas en procesos de HDM de crudos pesados [9] y de HDP de VOOEP [11].

En las Tablas 3 y 4, se observa que los porcentajes de hidroconversión obtenidos en las fracciones (A1 y A2) difieren notablemente de los obtenidos en los asfaltenos. Esto sugiere que operan mecanismos diferentes en cada caso. Ya se ha descrito que al estar juntas ambas fracciones, formando los asfaltenos, pueden ocurrir competitivamente reacciones de hidrogenación y/o de hidrogenólisis. Dado que la fracción A2 está más expuesta en comparación con la fracción A1, el HDT pudiese ser más efectivo sobre la primera incrementando la relación A1/A2. Esto soportaría la propuesta de que la fracción A2, durante el HDT, es la que reacciona en mayor proporción en el seno de los crudos, enriqueciendo la fracción A1 presente en el asfalteno.

Al observar los porcentajes de hidroconversión obtenidos entre las fracciones A1 y A2, se evidencia la diferencia en el comportamiento reactivo entre ellas (Tablas 3 y 4). En el crudo Carabobo la fracción A2 reaccionó en mayor proporción que su correspondiente fracción A1. Esto indica que, aparte de haber mostrado solubilidades diferentes, tuvieron comportamiento reactivo distinto al ser sometidos al HDT. En el crudo Ayacucho se mantuvo esta misma tendencia.

La fracción A1 no se vio reducida como se esperaba por efecto del HDT. La muestra obtenida después del HDT, en cada caso, fue insoluble en cloroformo. Se obtuvo mayor hidroconversión de A1 al emplear el NiFeNbS respecto al resto, evidenciado por una mayor pérdida de masa de la fracción asfáltica frente a las muestras hidrotratadas con los otros catalizadores (Figura 3).

Las muestras obtenidas después de cada HDT de la fracción A2 fueron insolubles en cloroformo, al igual que las de las fracciones A1. La fracción A2 está siendo modificada, por efecto bien sea

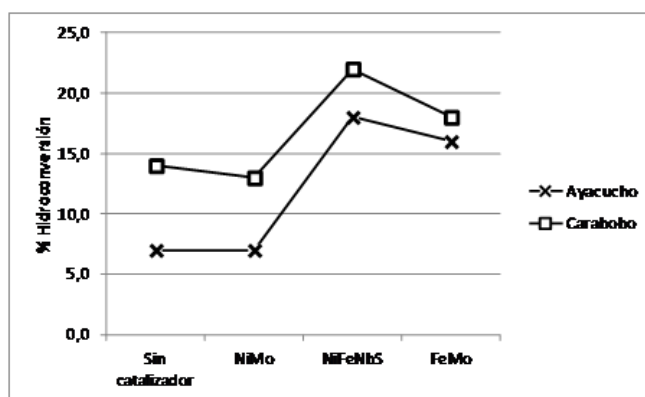


Figura 3: Hidroconversión de la fracción A1 proveniente de asfaltenos de los crudos Ayacucho y Carabobo con diferentes catalizadores.

por craqueo o rompimiento de cadenas alquílicas o por hidrogenación de anillos aromáticos a las condiciones de reacción empleadas, lográndose mayor hidroconversión con el catalizador NiFeNb (Tabla 3 y 4). Esto se sustenta en que al emplear catalizadores a base de sulfuros mixtos de niobio bipromovidos con Fe-Ni en reacciones de HDT en moléculas modelo, tales como el 2-MN, el DBT y la Anilina, se le ha encontrado actividad como hidrogenante e hidrogenolizante [12, 13].

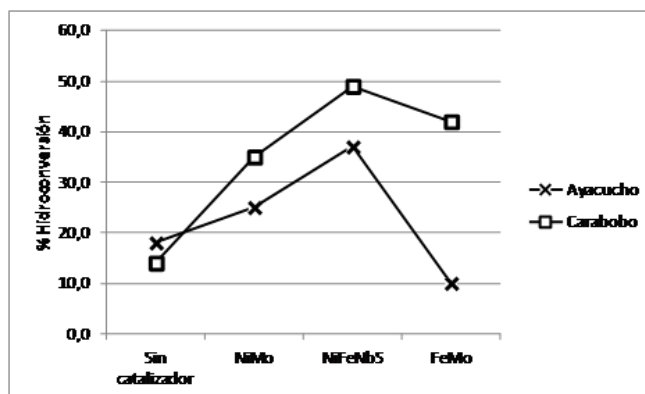


Figura 4: Hidroconversión de la fracción A2 proveniente de asfaltenos de los crudos Ayacucho y Carabobo con diferentes catalizadores.

Los valores de hidroconversión logrados mostraron, que los asfaltenos del crudo Carabobo fueron más activos en comparación con los provenientes del crudo Ayacucho al emplear un mismo catalizador. La reactividad de las fracciones A1

y A2 de los asfaltenos de un mismo crudo, efectivamente, fueron distintas al variar el tipo de catalizador. El efecto de la presencia de los catalizadores fue evidente, al lograr mayores porcentajes de hidroconversión indicando así la efectividad del proceso de HDT, bajo las condiciones de reacción empleadas de presión y temperatura, en la hidrogenación de sus puntos aromáticos y en el craqueo de sus cadenas. Así mismo, se encontró que la actividad catalítica de los sulfuros bipromovidos tuvo un efecto positivo en cuanto a la reducción de la fracción asfáltica (Figura 4).

3.2.2. Umbral de floculación (UF)

Los valores del UF se muestran en la Tabla 5, estos son una medida del grado de estabilidad que presenta los asfaltenos en disolución a medida que se incrementa el carácter alifático del medio, es decir, mientras mayor sea el volumen de n-heptano que se necesita para precipitar los asfaltenos mayor es la estabilidad del mismo.

El UF fue de 2,0 y $2,6 \pm 0,1$ mL para los crudos, sin hidrotratar, Ayacucho y Carabobo, respectivamente. El asfalto del crudo Carabobo presentó mayor estabilidad. Esto puede estar relacionado con que la fracción A1 se encuentra en mayor porcentaje en el asfalto que provino del crudo Ayacucho respecto al de Carabobo. Considerando que A1 es insoluble en tolueno, una mayor proporción de él en el asfalto, puede generar un efecto negativo en la estabilidad del mismo.

Realizando una comparación, en un mismo crudo, de cada uno de los valores de UF de las muestras hidrotratadas respecto a las no hidrotratadas se observa que el HDT tuvo efectos diferentes para cada asfalto. En el caso del Ayacucho su estabilidad casi no varió después de las reacciones de HDT, mostrando la poca incidencia del proceso en la estabilidad del mismo. En cambio en Carabobo los valores correspondientes del UF tuvieron una diferencia más acentuada respecto a la muestra no hidrotratada.

Se ha encontrado que al hidrotratar de forma directa los asfaltenos se incrementa la fracción A1 respecto a la fracción A2 [13]. Este incremento

puede estar sustentado en que la fracción A2 al estar más expuesta puede estar más favorecida en las reacciones de HDT y en el mayor grado de hidroconversión que se obtuvo de ella respecto a la fracción A1.

Los asfaltenos hidrotratados con y en ausencia del catalizador, muestran diferencias entre los crudos. Se obtuvo mayor reducción del UF en los asfaltenos de Carabobo frente al de Ayacucho. Los valores de hidroconversión mostraron que hubo una mayor reactividad de la fracción A2 del asfalto Carabobo que la del asfalto Ayacucho. Esto sugiere que el balance A1/A2 se haya incrementado en mayor proporción en el crudo Carabobo, respecto al crudo Ayacucho. En el mismo sentido, se obtuvo que la estabilidad de los asfaltenos se vio comprometida cuando fueron sometidos al HDT.

La actividad del catalizador de Nb bipromovido con Fe-Ni, al igual que la de NiMo y FeMo, permitió reducir la matriz asfáltica proveniente de ambos crudos, mostrando así la efectividad para ser considerados en el diseño de formulaciones de catalizadores no tradicionales. El efecto del HDT empleando catalizadores fue superior en comparación con el efecto térmico, lo que muestra la potencialidad de poder usar el hierro dentro de los desarrollos de nuevos catalizadores no tradicionales como alternativa a los comerciales, corroborando las cualidades del mismo que ya habían sido previstas en estudios preliminares [11].

4. Conclusiones

Se obtuvo mayor proporción de la fracción A1 que de la fracción A2 en los asfaltenos de ambos crudos. El asfalto del crudo Ayacucho tuvo mayor proporción de la fracción A1 que el asfalto del crudo Carabobo, factor que contribuye a una menor estabilidad al determinarle el umbral de floculación. El catalizador a base de NiFeNb resultó ser tan efectivo como el de NiMo en la hidroconversión de los asfaltenos de los crudos Ayacucho y Carabobo mostrando, el potencial que puede tener el Fe y el Nb como metales sustitutos a los ya comerciales. Adicionalmente,

t

Table 5: Umbral de floculación (mL $\pm$ 0,1) para los asfaltenos Carabobo y Ayacucho después del HDT.

Muestra	Blanco	Sin Catalizador	NiMo	NiFeNb	FeMo
Ayacucho	2,0	2,0	2,3	2,0	2,0
Carabobo	2,6	2,1	2,4	2,1	2,2

en el hidrotratamiento de las fracciones de los asfaltenos (A1 y A2), se obtuvo mayor porcentaje de hidroconversión al emplear el catalizador de tipo NiFeNb y por último usando el FeMo.

Se obtuvo diferencias notables en los porcentajes de hidroconversión y en la solubilidad de los productos de reacción al comparar el HDT de los asfaltenos respecto a sus fracciones separadas, A1 y A2. Se mantuvo este comportamiento en ambos crudos. De hecho, el hidrotratamiento de las fracciones A1 y A2 por separado produjo compuestos insolubles en disolventes orgánicos polares y aromáticos, contrario a lo obtenido con los asfaltenos. La fracción A2 tuvo mayor porcentaje de hidroconversión, que su correspondiente fracción A1, en ambos crudos y con todos los catalizadores, excepto al usar el catalizador FeMo, donde no hubo mucha diferencia. El umbral de floculación de los asfaltenos hidrotratados se redujo por efecto del hidrotratamiento, lo que induce una disminución de la estabilidad de los mismos en el sistema alifático-aromático.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados, a la Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición y al Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería (CIQ-UC)

Referencias

- [1] Acevedo S. (2001). "Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos". *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*. 24(3), 33–40.
- [2] Gutiérrez I., Ranaudo M., Méndez B. y Acevedo S. (2001). "Fractionation of Asphaltene by complex Formation with p-nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids". *Energy & Fuels*. 15, 624–628.
- [3] Acevedo S., Castro A., Negrin J. G., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F. and Dessalces G. (2007). "Relations between Asphaltene Structure and Their Physical and Chemical Properties". *The Rosary Type Structure*. *Energy & Fuels*, 21 (4), 2165–2175.
- [4] Gomez M., Ancheyta J., Marroquin G., Alonso F., Betancourt G. y Centeno G. (2003). "Formación de Sedimentos durante la Hidrodesintegración de Residuos de Petróleo". *J. Mex. Chem. Soc.*, 47 (3), 260–266.
- [5] Alayon M. (Ed.). (2004). "Asfaltenos Ocurrencia y floculación". Cuaderno FIRP S369–PP.
- [6] Pineda G. y Mesta A. M. (2001). "Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms". *Rev. Latinoam. Microbiol.* 43 (3), 143–150.
- [7] Luís M. A. (2001). "Síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de los sulfuros mixtos de hierro-tungsteno, hierro-niobio, en reacciones de hidrotratamiento" Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela.
- [8] Girgis, M. J. y Gates, B. C. (1991). "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing". *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021–2058.
- [9] Gonzáles-Jiménez F., Constant H., Iraldi R., James E. y Rosa-Brussin M. *HyP. Intr.* 28, 927, 1986
- [10] Uzcanga I. Trabajo especial de grado, U.C. 2000
- [11] Embaid B.P., Luis M. A., Scott C.E. y Gonzalez F. (1998). "Mossbauer study of iron-molybdenum mixed sulfides: A correlation to catalytic activity in hydrometallization (HDM)". Conference: In Memoriam of Professor Jacques Danon. J.C. AG, Baltzer Science Publishers. The Netherlands.
- [12] Pacheco, M. (2007). "Sulfuros máficos de Niobio bi-promovido con Fe-Ni como potenciales Catalizadores para reacciones de hidrotratamiento". Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo.
- [13] Hernández J. (2008). "Estudio coloidal de los asfaltenos hidrotratados del crudo Carabobo con sulfuros máficos de Niobio bi-promovidos con Fe-Ni". Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo.
- [14] Centeno G., Trejo F., Ancheyta J. y Carlos A. (2004). "Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión". *Rev. Soc. Quim. Mex* 48, 179–188.
- [15] Delgado J. (2006). "Asfaltenos. Composición, agrega-

- ción y precipitación”. Cuaderno FIRP S369-A. 19–20.
- [16] Fundibeq.org . (2009). Diseño de experimentos.
- [17] Gafanhao M., Iglesias E. y Delgado J. (2008). “Determinación del punto de precipitación de los Asfaltenos en Crudos Venezolanos”. *Revista Ciencia e Ingeniería*. 29 (3), 225–232.
- [18] Carnahan N. (1999). “Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude”. *Energy and Fuels*. 13. 309–314.
- [19] Acevedo S., Cordero J., Carrier H., Bouyssiere B. y Lobinski R. (2009). “Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by LDI TOF MS: Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in This Trapping “. *Energy & Fuels*. 23 (2), 842–84.
- [20] Acevedo S., Escobar O., Echevarria L., Gutiérrez L.B. y Méndez B. (2004). “Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP Method. Relation between Asphaltene Structure and Solubility”. *Energy & Fuels*, 18, 305–311.
- [21] Gawel I., Bociarska D. y Biskupski P. (2005). “Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua”. *Applied Catalysis A: General*. 295. 89–94.
- [22] Aquino L. (2010). “Procesamiento de crudos pesados y extrapesados. Un reto.” Presentada en I Congreso Nacional de Química del Petróleo. Universidad de Carabobo.