

REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO EN ASFALTENOS: UNA ALTERNATIVA PARA SU ESTUDIO ESTRUCTURAL

Rizzo A*¹; Ocanto O, ¹Miguel Ángel Luis²

¹Grupo de Físicoquímica de Hidrocarburos, Departamento de Ingeniería Química.

Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Apartado, Barquisimeto – 30001, Venezuela. ²Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Departamento de Química, FACYT, Universidad de Carabobo, Venezuela, apartado código 3336.

(*)arizzo@unexpo.edu.ve

RESUMEN: En esta investigación se propuso modificar la estructura original del asfalteno mediante reacciones de hidrotreatmento (HDT), con la finalidad de obtener información estructural a partir de los productos de dicha reacción. Par tal fin se realizó reacciones de HDT al asfaltenos provenientes del crudo carabobo (AC). Para ello se colocó en un reactor Parr de carga una disolución de asfalteno en tolueno a 320 °C y una presión de hidrógeno de 3,3 MPa (480 Psi) con un catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ HR346 distribuido por PROCATALYSE previamente sulfurado. Dos fragmentos se produjeron una vez finalizado el HDT: uno insoluble en n-heptano (C1 (32 % m/m) y otro soluble en n-heptano (C2 68 % m/m). Los fragmentos fueron caracterizados por análisis elemental, RMN-H¹, RMN-C¹³, espectroscopia de UV-Vis y masa molecular (SEC, VPO). Las caracterizaciones realizadas mostraron claros indicios que en las reacciones de hidrotreatmento HDT a los diferentes asfaltenos, se produjo un fragmento igual al de la resina y otro similar al asfalteno. Los valores obtenidos por VPO mostraron que los fragmentos insolubles y solubles en n-heptano presentaron valores de Mn similares al asfalteno y a las resinas respectivamente. La principal conclusión que se puede obtener a partir de las experiencias realizadas, por la vía catalítica se observó una clara fragmentación de los asfaltenos. Esto refuerza la hipótesis del presente trabajo, puesto que las estructuras tipo archipiélago cuando son sometidas a procesos energéticos capaces de romper los enlaces entre átomos de carbonos de las cadenas alifáticas flexibles que unen los centros policíclicos, da como resultado fragmentos de MASAS moleculares menores

Palabras Clave: Asfalteno, Resinas, Hidrotreatmento, fragmentación.

REACTIONS OF CATALYTIC HYDROTREATING IN ASPHALTENES: AN ALTERNATIVE FOR HIS STRUCTURAL STUDY.

ABSTRACT: In this work it proposed to modify the original structure of the asphaltene by means of reactions of catalytic hydrotreating (HDT), with the purpose of obtaining structural information from the products of the above mentioned reaction. For such an end, they were submitted to reactions of catalytic hydrotreating, asphaltenes from the crude oil Carabobo (AC). For it a dissolution was placed in a reactor Parr of load of asfalteno in toluene to 320 °C and a pressure of hydrogen of 3,3 MPa (480 Psi) with a commercial catalyst of Ni-Mo/Al₂O₃ HR346 distributed by before sulfurated PROCATALYSE. Two fragments produced to themselves once finished the HDT: the insoluble one in n-heptano (C1 (32 % m/m) and soluble other one in n-heptane (C2 68 % m/m). The fragments were characterized by elementary analysis, RMN-H¹, RMN-C¹³, spectroscopy of UV-Vis and molecular weight (SEC, VPO). The realized characterizations showed clear indications that in the reactions of hydrotreating HDT to the different asphaltenes, an equal fragment happened to that of the resin and other one similar to the asphaltene. So much the values obtained by VPO showed that the insoluble and soluble fragments in n-heptano presented values of Mn similar to the asphaltene and to the resin respectively. The principal conclusion that can be obtained from the realized experiences by the catalytic route is a clear fragmentation of the asphaltene was observed. This reinforces the hypothesis of the present work, since the structures type archipelago when they are submitted to energetic processes capable of breaking the links between atoms of carbons of the aliphatic flexible chains that join the polycyclic centers, gives like proved fragments of molecular minor weight.

Keywords: Asphaltenes, resins, hydrotreating, fragmentation.

Este manuscrito fue recibido en Barquisimeto el 01/11/2011 y aprobado para su publicación 15/6/2012. El Dr. Aniello Rizzo y Omar Ocanto son docentes del Departamento de Ingeniería Química de la UNEXPO VR-Barquisimeto. Correo electrónico: aniello67@yahoo.com, Miguel Ángel Luis pertenece es docente de la Universidad de Carabobo.

1. INTRODUCCIÓN

Los Asfaltenos son los componentes de mayor polaridad y masa molecular presentes en el crudo. Debido principalmente a su capacidad de autoasociarse en el crudo, esta masa macromolecular causa problemas en las diferentes etapas de producción: extracción, transporte y refinación. La estructura de los asfaltenos es pobremente comprendida, se trata básicamente de una mezcla compleja y como tal no se ha podido hasta la fecha llegar a un consenso acerca de una de las características fundamentales en la identificación de la estructura del asfalteno, como lo es su masa molecular [1,2]. Por más de medio siglo se ha tratado de determinar la masa molecular de los asfaltenos, el estudio sistemático de la composición de los asfaltenos ha tenido durante años de investigación diversos enfoques: el uso de técnicas de fraccionamiento [3], medidas instrumentales [4] y mediante reacciones de transformación química de dicha sustancia [2]. Otros métodos tales como reacciones de hidrodemetilación [5] y de hidrotratamiento [6] han sido empleados para obtener información estructural acerca de los asfaltenos. Sin embargo los objetivos en dichos trabajos fueron planteados con la finalidad de estudiar la conversión de los asfaltenos y no la de su comprensión estructural.

En este trabajo se pretende obtener información acerca de la estructura de los asfaltenos, llevando a cabo la modificación estructural original de los mismos mediante, reacciones de HDT. La principal reacción que se produce durante el HDT es el hidrocraqueo con la remoción de heteroátomos como S, N, O y metales. Esta reacción se caracteriza por el rompimiento de los enlaces carbono-carbono acompañado de la saturación de los fragmentos por hidrógeno. Este proceso se lleva a cabo en condiciones severas, esto para minimizar las reacciones de condensación y polimerización, que en el caso del crudo produce coque. Ancheyta y col [6], realizaron caracterización de asfaltenos precipitados a partir de crudos sometidos a reacciones de HDT a temperaturas entre 380 hasta 440 °C. Los efectos de la temperatura de reacción en las propiedades de los asfaltenos durante el hidrotratamiento, fueron analizados en términos de cambios en el contenido de heteroátomos y parámetros estructurales. Los resultados obtenidos muestran gran influencia de la temperatura en las propiedades del asfalteno durante las reacciones de hidrotratamiento en crudos pesados. Por debajo de 420 °C solamente reacciones

desalquilación fueron observados por estos investigadores, mientras que a mayores temperaturas, el hidrocraqueo de la estructura asfáltica es favorecida. En cuanto al contenido de heteroátomo, la cantidad de nitrógeno y metales incrementa y la de azufre disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esta diferencia en la tendencia fue atribuida a la localización del heteroátomo en el asfalto. Es claro en los trabajos anteriormente descritos, el efecto sobre la estructura del asfalto que tienen ciertos catalizadores. Es por lo cual como principal objetivo proponemos el estudio estructural de los asfaltos mediante reacciones de hidrogenación catalítica en condiciones de baja severidad ($T < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Los resultados obtenidos en las mediciones realizadas a asfaltos en un trabajo anterior, empleando la técnica de ionización por desorción láser acoplada a un detector de tiempo de vuelo, LDI-TOF, nos impulsa a investigar acerca de la estructura asfáltica [1]. Se propone para ello, la modificación estructural de asfalto original, mediante reacciones HDT en condiciones de baja severidad. Los fragmentos obtenidos posterior al HDT, serían caracterizados y comparados al asfalto original. Sugerimos partiendo de la hipótesis anteriormente planteada, que la fragmentación del asfalto original, daría como resultado componentes similares a las resinas.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales: Los asfaltos y resinas utilizados en este trabajo fueron obtenidos del crudo extrapesado provenientes de campo Carabobo de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO).

Obtención de Asfaltos y resinas: Debido a la alta viscosidad de este crudo, este fue diluido con tolueno en una proporción 1:1 para posteriormente adicionarles 60 volúmenes de n-heptano. La disolución resultante se agitó mecánicamente durante 4 horas dejándola en reposo por 24 horas. Los AC precipitados se filtraron y se sometieron a una extracción Soxhlet con n-heptano durante varios días, con el fin de eliminar las resinas [2]. Los asfaltos resultantes fueron secados al vacío y se guardaron bajo atmósfera de nitrógeno. Las resinas se obtuvieron de las soluciones de lavados de los asfaltos en heptano, las cuales posteriormente fueron filtradas. A la solución resultante, le fue eliminado el solvente en su totalidad y la masa resultante fue guardada en atmósfera de nitrógeno.

Catalizador: El asfalteno Carabobo (AC) fue sometido a reacciones de hidrotratamiento utilizando un catalizador comercial HR346 de Ni-Mo/Al₂O₃ suministrado por PROCATALYSE. El catalizador comercial de Ni-Mo/Al₂O₃ en la forma oxidada, fue sulfurado en presencia de H₂S e H₂ a 400 °C.

Hidrotratamiento catalítico: Una masa de 0,250 g de catalizador sulfurado fue colocada en un reactor de carga junto con 1,00 g de asfalteno en 25,0 g de tolueno. Una vez cargado, fue presurizado con hidrógeno (H₂) a 3,3 MPa (480 psi) y posteriormente calentado hasta una temperatura final de 320 °C en 30 minutos con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En condiciones de tolueno supercrítico, el reactor se mantuvo a una temperatura de 320 °C durante 4 horas alcanzando una presión final de 6,7 Mpa (980 psi). A la disolución contenida en el reactor le fue removido el catalizador mediante filtración, con la posterior evaporación del disolvente. El sólido resultante fue redisolto en ciclohexano y la disolución posteriormente filtrada. Al filtrado resultante le fue eliminado el solvente, y el sólido obtenido fue sometido a extracción con n-heptano a temperatura ambiente. La solución obtenida, una vez filtrada, se le eliminó el disolvente mediante vacío a 50 °C durante 8 horas. El ciclohexano fue eliminado redisolviendo el fragmento en tolueno y precipitándolo con n-heptano, posteriormente fue secado el sólido resultante a 50 °C en una estufa al vacío

Espectros de Ultravioleta –visible (UV-VIS): Para la obtención de los espectros de absorción del AC de los fragmentos C1, C2 y resina Carabobo (RC), se prepararon disoluciones utilizando cloroformo como disolvente (el cloroformo presentó una longitud de onda de corte en el intervalo de ultravioleta visible de 245 nm). Las concentraciones en cada caso fueron de 5 mg /L. La región del espectro ultravioleta-visible estudiado fue desde 200 hasta 850 nm.

Osmometría de Presión de Vapor (VPO): Una de las técnicas empleadas en este trabajo para la caracterización del asfalteno es la técnica de osmometría de presión de vapor. El peso de la molecular fue medido con un osmómetro de presión de vapor modelo Júpiter 833. La calibración del equipo se realizó con pireno (masa molecular: 202 g/mol); para las mediciones se empleó un disolvente el nitrobenzono a 100 °C. Los valores de masa molecular promedio en número (M_n) de los asfaltenos y sus derivados han sido obtenidos mediante un ajuste lineal. En el ajuste lineal los valores de voltaje obtenidos por el equipo son divididos entre la concentración respectiva (ΔV/C)

y son graficados en función de la concentración C [1]. La recta obtenida es extrapolada a dilución infinita y con el valor de $\Delta V/C$ ($C=0$) se obtiene (1).

$$\frac{\Delta V}{C} = \frac{K}{Mn} \quad (1)$$

donde K es la constante del equipo calculada a partir de un compuesto de masa molecular DEL patrón (Pireno) y Mn es el valor del peso molecular promedio en número para la muestra tratada. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- H^1): Para la obtención de los espectros de RMN- H^1 de AC, RC y fragmento insoluble y soluble en n-heptano (C1, C2), se emplearon aproximadamente 20 mg de muestra en tetracloruro de carbono para RC y C2 y en cloroformo deuterado para AC y C1. Las disoluciones fueron colocadas en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro obteniéndose el espectro a 400 MHz. Las regiones que fueron examinadas en los espectros de RMN- H^1 : desde 0,5 a 2 ppm; correspondiente a hidrógenos β y γ y más alejados del anillo aromático y desde 2 a 4 ppm, para hidrógenos α al anillo aromático [7]: La región entre 6 y 9 ppm corresponde a hidrógenos aromáticos. Los porcentajes fueron calculados a partir de las áreas de integración mostradas en los respectivos espectros de RMN- H^1 .

Resonancia magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}): Los espectros se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 400 MHz utilizando $CDCl_3$. Los espectros se realizaron aplicando técnicas de desacoplamiento conocida como puerta inversa para suprimir el efecto NOE. En cada unas de las mediciones se utilizó acetilacetato de cromo (III) el cual es adicionado para asegurar la completa relajación del momento magnético nuclear entre pulsos. El tetrametilsilano (TMS) fue utilizado como estándar interno.

El análisis de los espectros se realizó en las regiones del espectro entre 10 hasta 60 ppm correspondiente a los carbonos alifáticos y entre 110 hasta 160 ppm, correspondiente a la región de carbonos aromáticos. El principal parámetro analizado a partir de los espectros de RMN- C^{13} fue la fracción de carbonos aromáticos (f_a), este valor fue obtenido a partir de la ecuación (2) utilizada por Calemma y colaboradores [7]:

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} \quad (2)$$

En donde C_{ar} es el porcentaje de carbonos aromáticos y C_{al} es el porcentaje de carbonos alifáticos, los cuales se obtienen del espectro correspondiente

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dos fragmentos fueron obtenidos como resultado de la reacción de HDT a los AC. Un fragmento insoluble en n-heptano C1 y otro soluble en n-heptano C2. El balance de masa fue calculado como la suma de la cantidad de asfalteno insoluble en ciclohexano, del fragmento soluble en n-heptano, y del fragmento insoluble en n-heptano. Para obtener información acerca de la cantidad de materia depositada sobre el catalizador, se sometió este a una extracción Soxhlet utilizando tolueno como disolvente durante 4 horas. Los resultados de la extracción no mostraron residuo alguno, sin embargo de formarse coque este no se disolvería en tolueno. El porcentaje de conversión fue de aproximadamente un 68 %, no se evidenció la formación de coque en los diferentes HDT.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los análisis elementales de los AC así como los fragmentos C1, C2 y RC. En los resultados obtenidos, se aprecia la similitud en la relación H/C del AC y su fragmento C1. De igual manera, los valores de N/C y DEE son iguales, tanto para los asfaltenos como para los fragmentos insolubles en n-heptano. Estos resultados experimentales sugieren que el producto insoluble en ciclohexano es asfalteno sin reaccionar. Es igualmente apreciable la similitud en las relaciones de N/C y DEE de los fragmentos solubles en heptano obtenidos con la resina. Sin embargo la relación H/C de las resinas Carabobo es mayor a la observada para el fragmento C2, posiblemente producto de un menor número de cadenas alifáticas. Por otro lado el fragmento soluble en n-heptano resultante en la reacción de hidrotratamiento, presenta diferencias notables en su composición con el asfalteno, como se muestra en la Tabla 1. La diferencia de seis insaturaciones entre el AC y el C1, sugiere que se produjo una extensión en el proceso de hidrogenación. Es decir además de la hidrogenación de los carbonos fisionados durante el hidrocrqueo, probablemente se produjo la adición de hidrógeno sobre un anillo insaturado presente en el sistema policíclico.

TABLA 1. Análisis elemental de asfaltenos Carabobo (AC), resina y sus respectivos fragmentos obtenidos durante el hidrotratamiento.

Muestra	Análisis Elemental ^a					
	% C	% H	% N	H/C	N/C	DEE ^b
AC	82,13 ± 0,57	7,79 ± 0,09	1,81 ± 0,10	1,16	0,019	41
C1	81,79 ± 0,23	7,42 ± 0,02	1,88 ± 0,04	1,11	0,02	41
C2	81,27 ± 0,12	8,27 ± 0,04	0,88 ± 0,07	1,21	0,009	35
RC	77,60 ± 0,13	9,16 ± 0,08	0,86 ± 0,08	1,40	0,009	35

a. Medidas realizadas por duplicado.

b. Dobles enlaces equivalentes para 100 átomos de carbono, calculado utilizando la

$$\text{ecuación: } DEE = \frac{2C + 2 - H - N}{2}.$$

En la Figura 1 se muestran de manera comparativa los espectros de RMN-H¹ para AC, C1, C2 y RC. Es notable el aumento en la banda correspondiente a los hidrógenos alfa al anillo aromático (H α) entre 2 y 4 ppm para RC y C2; Esto corrobora lo afirmado anteriormente en cuanto al aumento de hidrógenos alifáticos de RC y C2 en comparación a AC y C1. Cabe destacar el aumento en el número de hidrógenos alifáticos en el fragmento soluble en n-heptano C2. La hidrogenación ocurrida en este fragmento posterior al hidrocrackeo condujo a la aparición entre otros de grupos metílicos en la estructura de C2 que la asemeja al de la resina (RC). Al determinar el porcentaje de carbonos e hidrógenos aromáticos y alifáticos la señal del cloroformo deuterado fue suprimida por el programa del equipo de RMN.

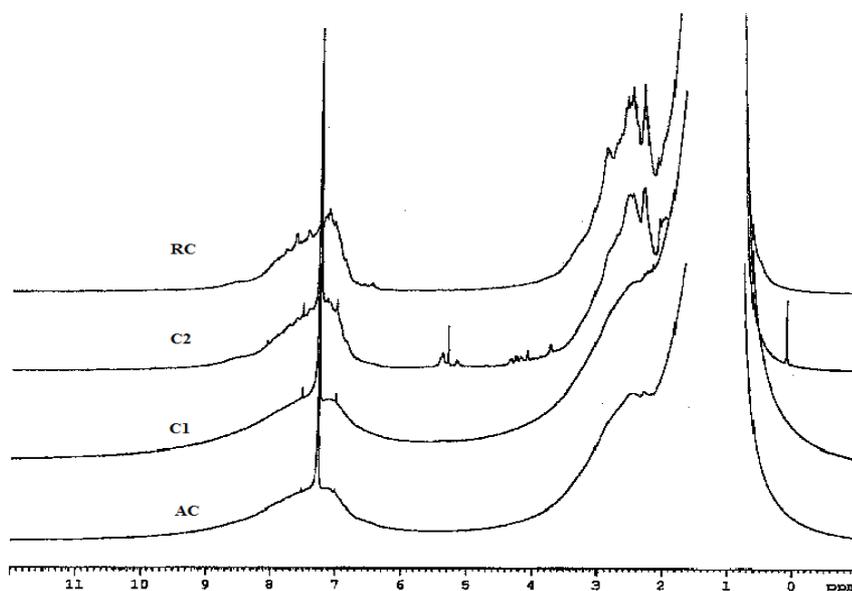


FIGURA 1. Espectro de RMN- H^1 de: AC, C1, C2 y RC.
Los espectros fueron obtenidos en cloroformo deuterado ($CDCl_3$)

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de carbonos aromáticos (f_a) obtenidos de los espectros de RMN- C^{13} utilizando para ello la ecuación 2. La reducción del porcentaje de carbono aromático en CN2 es clara evidencia del proceso de hidrogenación en la reacción de hidrotratamiento. Con la finalidad de obtener una mayor información estructural del fragmento insoluble C1, se realizaron reacciones de HDT en las mismas condiciones mencionadas anteriormente pero a diferentes tiempos de reacción, 6 y 12 horas. Los resultados mostrados en la Tabla 2, indican que para C1-1 hay un aumento en el porcentaje de carbonos aromáticos, posiblemente debido a la ruptura aun mayor que para C1 de cadenas alifáticas que rodean el centro policíclico (hidrocraqueo), lo cual arroja como resultado un aumento en el porcentaje de carbonos aromáticos. La reducción de f_a para el fragmento de asfalteno C1-1, se puede atribuir a un proceso combinado de desalquilación y posterior hidrogenación de los centros aromáticos de este.

TABLA 2. Porcentajes de carbonos aromáticos (f_a) para AC, RC y derivados catalizados C1, C1-1, C1-2 y C2.

Muestra	f_a
AC	36,1 ± 0,7
C1	42,1 ± 0,8
C2	28,3 ± 0,6
RC	21,1 ± 0,4
C1-1 (*)	55,5 ± 1,1
C1-2 (**)	45,0 ± 0,9

(*) Residuo insoluble obtenido luego de 6 horas de reacción.

(**) Residuo insoluble obtenido luego de 12 horas de reacción.

Mediante la técnica de espectroscopía de ultravioleta-visible es posible obtener información en forma cualitativa, acerca de las similitudes estructurales entre el asfalteno de partida y sus derivados resultantes del hidrotreamiento catalítico.

En la Figura 2 se muestran los espectros de ultravioleta-visible en el intervalo entre 200 hasta 850 nm del asfalteno Carabobo (AC) fragmentos catalizados soluble e insoluble en n-heptano, (C1 y C2) y resina (RC). Todas las fracciones mostraron absorción en la zona de 250-410 nm, correspondiente a las bandas de anillos bencénicos y nafténicos. Los espectros de ultravioleta-visible de las diferentes muestras, exhiben una banda denominada Soret alrededor a 410 nm, característica de compuestos porfirínicos.

En la Figura 2 se aprecia que las bandas pertenecientes a AC y C1 presentaron absorbancia similares, con un desplazamiento batocrómico, es decir hacia longitudes de ondas mayores.

Por otro lado, los espectros de C2 y RC presentaron en ambos casos un desplazamiento hipsocrómico es decir a longitudes de ondas menores. En dichas muestras la banda de absorbancia se extiende hasta aproximadamente 500 nm. Esto último fácilmente corroborable por la ausencia de señales para las muestras de resina y C2 por encima de los 500 nm, ver Figura 2.

Esto demuestra similitud estructural entre el asfalteno catalizado soluble en n-heptano y la resina. Además se comprueba la hidrogenación sufrida por C2 durante el tratamiento. Este resultado permite corroborar la hipótesis de que ambos espectros corresponden a la misma muestra.

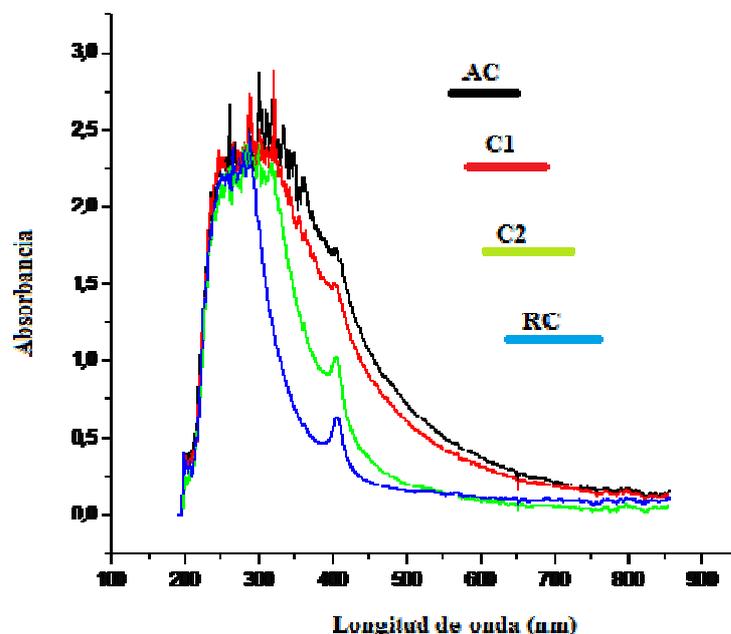


FIGURA 2. Espectro de UV-Vis de AC, C1, C2 y RC. Los espectros fueron obtenidos en cloroformo.

En la Tabla 3 se muestra los valores de pesos moleculares promedio en peso Mw y en número Mn, polidispersidad y tiempo de retención para el asfalteno Cerro Negro (AC) resina (RC) y derivados catalizados AC1 y AC2. Caben pocas dudas en cuanto a que C1 es asfalteno sin reaccionar. La distribución de pesos moleculares (DPM) de los asfaltenos se caracteriza por una “cola” hacia tiempos de retención bajos. Tal cola es consecuencia del solapamiento de dos bandas que no son resueltas por la configuración de columnas empleadas en el método.

Las discrepancias cuantitativas que se observan en la Tabla 3 para AC y C1 es posible que tengan su origen en el tratamiento con ciclohexano a la que fue sometido este último, si este removiese componentes del asfalteno sin reaccionar, pues es posible que ello conduzca a valores de peso molecular más alto.

TABLA 3. Masas Moleculares Promedios Determinados Por SEC, Polidispersidad Y Tiempo De Retención De Asfalteno Cerro Negro (ACN), Resina Y Sus Derivados Catalizados.

Muestra	Mn ¹ (Daltons)	Mw ² (Daltons)	Pd ³ (Mw/Mn)	Tr ⁴ (min)
AC	1216	6155	5,0	18,26
C1	2176	8262	3,8	17,86
RC	269	1792	6,6	21,10
C2	516	3963	7,6	19,89

1: Peso molecular promedio en número; 2: Peso molecular promedio en peso;

3: Polidispersidad; 4: Tiempo de retención en la columna cromatográfica.

En la Tabla 4 se encuentran representados los valores de peso molecular promedio en número (Mn) medidos por Osmometría de Presión de Vapor (VPO) para Asfaltenos AC, resinas RC, y derivados obtenidos en la reacción de hidrotratamiento, C1, C2 y a diferentes tiempos de reacción (HDT), C1-1 y C1-2. En general dos grupos de valores de Mn se observan, los menores de 1000 Daltons para las resinas y fragmentos solubles en n-heptano y superior a este para los asfaltenos y fragmentos insolubles en n-heptano. Las reacciones de hidrotratamiento se llevaron a cabo en condiciones de baja severidad. Bajo estas condiciones se pretendía la no destrucción de la estructura molecular del asfalteno. Los resultados mostraron claros indicios de que en las reacciones de hidrotratamiento a los diferentes asfaltenos se produjo un fragmento cuya masa molar es igual al de la resina y otra similar al asfalteno. Las similitudes con resinas y asfaltenos de los fragmentos obtenidos, sugieren que la reacción de hidrocrqueo ocurrió de manera moderada. La fragmentación de los asfaltenos a una masa molar semejante al de la resina será discutida más adelante, es posible por ahora afirmar que la masa de los asfaltenos es superior a 600 Daltons. El aumento del peso molecular del fragmento insoluble C1-2 después de 12 horas de reacción, como se muestra en la Tabla 4, se debe probablemente a que este fragmento se

agrega en disolución producto de la eliminación de cadenas alifáticas, dando como resultado un aumento en la interacción entre los centros aromáticos dando como resultado un aumento en su masa molar.

TABLA 4. Valores de masas molecular promedio en número (Mn) Obtenidos por Osmometría de Presión de Vapor (VPO), de Asfaltenos Cerro Negro (AC), resinas y sus derivados solubles e insolubles en n-heptano.

Muestra	Mn ^a (Dalton) ^a
AC	1490 ± 149
C1	1780 ± 178
C1-1	1700 ± 170
C1-2	2700 ± 270
C2	610 ± 61
RC	600 ± 60

(a): Medidos en nitrobenceno a 100 °C.

Este resultado apoya la hipótesis en la cual según las evidencias experimentales los asfaltenos, presentan estructuras promedio tipo archipiélago [8] es decir estructuras compuestas de anillos policíclicos unidos entre sí por cadenas alifáticas flexibles, como lo muestra la Figura 3. La energía suministrada durante las reacciones de hidrogenación catalítica, bajo las condiciones antes mencionadas, es suficientes para provocar en la estructura tipo archipiélago, la ruptura (hidrocrqueo) de las cadenas alifáticas (más débiles) que unen las unidades policíclicas (ver Figura 3).

Este trabajo refuerza resultados obtenidos en trabajos anteriores realizados en la que utilizando técnicas de ionización de por desorción laser acoplado por un detector de tiempo de vuelo (LDI-TOF), se obtuvo la fragmentación del asfalteno así como la lograda en procesos de HDT en condiciones de baja severidad [9] . Las uniones conformadas por cadenas alifáticas entre los centros de anillos policíclicos propuesta para el modelo de estructura asfalténico tipo archipiélago (ver Figura 3), al ser sometidas a procesos energéticos capaces de romper los enlaces entre los átomos de carbono de dichas cadenas alifáticas, dan como resultado la obtención de fragmentos

de masa molecular mayor y una de masa molecular menor. La estructura tipo continental es incapaz de explicar estos resultados obtenidos en nuestros trabajos.

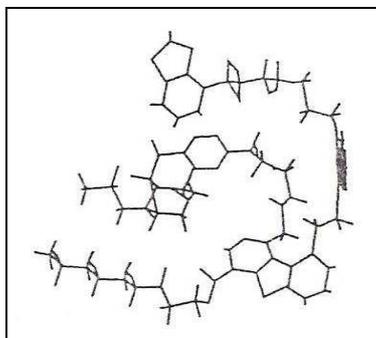


FIGURA 3. Estructura tipo archipiélago para el asfalto [8]

4. CONCLUSIONES

La principal conclusión que se puede obtener a partir de las experiencias realizadas mediante las reacciones de HDT es la obtención de una clara fragmentación de los asfaltos: un fragmento de masa molecular alta y otra de masa molecular tres veces menor. Esto refuerza la hipótesis del presente trabajo, puesto que las estructuras tipo archipiélago cuando son sometidas a procesos energéticos capaces de romper los enlaces carbono-carbono, esto origina fragmentos de pesos moleculares menores.

Partiendo de lo dicho anteriormente, es posible entonces obtener información acerca de la estructura asfáltica llevando a cabo reacciones de HDT en condiciones de baja severidad. Bajo estas condiciones es posible mantener la identidad fundamental de la macroestructura asfáltica e identificar los fragmentos moleculares que las componen.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (UCV); al Programa de Colaboración de Postgrado (PCP) asfaltos entre Venezuela y Francia, y la Dirección de Investigación y Postgrado (DIP) Coordinación de Investigación, UNEXPO, Vicerrectorado Barquisimeto, por su financiamiento económico.

REFERENCIAS

- [1]. Acevedo, S; Gutierrez, L.; Negrin, G.; Pereira, J. C.; Mendez, B.; Delolme, F.; Dessalces, G.; Broseta, D. Molecular weight of petroleum asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry. *Energy & Fuels*, Vol. 19, No 4, Febrero 2005, Pp: 1548-1560.
- [2]. S. Acevedo, B. Méndez, AB.; Rojas, I. Layrissé, H. Rivas. "Asphaltenes and resins from the Orinoco Basin". *Fuel.*, 64, 1741-1747 (1985).
- [3]. Speight, J.G. Petroleum Asphaltenes, Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*. Vol. 59, No. 5, October 2004, Pp: 467-477.
- [4]. Rizzo A, Acevedo S, Bouyssiére B, Lobinski R, Carrier H. Study of Asphaltene Molecular Weight Using Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry. The 8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. Pau, Francia. June 2007, 1.
- [5]. Seki, h.; Kumata, F. Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrodemetallization *Energy & Fuels* Vol. 14, No 5, June 2000, Pp. 980-985.
- [6]. Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F. y Marroquín, G. Change in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes. *Energy & Fuels*, Vol. 17, No. 5, January 2003, Pp: 1233-1238.
- [7]. Calemma, V.; Iwanski, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. Structural characterization of asphaltenes of different origins. *Energy & Fuels*, Vol. 9, No 2, November 1995, Pp: 225-1560.
- [8]. Murgich, J.; Garcia, M. D.; Andersen, I. S.; Manuel del Rio. J.; Galeana L. *Langmuir* Vol. 18, No. 23, July 2002, Pp: 9080-9086.
- [9]. Rizzo A. "Estudio Estructural de los Asfaltenos mediante Hidrotratamiento Catalítico e Investigación de las Transiciones de Fase Sólido-Líquido en Fluidos Petroleros en Condiciones de Alta Presión y Temperatura." Universidad Central de Venezuela, 2008.