



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES SARA
DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA**

AUTOR: CLAVIJO GONZALEZ, SANTIAGO JAVIER

DIRECTOR: MSc. LUNA ORTIZ, EDUARDO DAVID

LATACUNGA

2019



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “***OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES SARA DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA***” fue realizado por la señor Clavijo González, Santiago Javier el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del MSc. Eduardo D. Luna.

MSc. Eduardo D. Luna

CC: 180272491-2



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Clavijo González Santiago Javier**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: “**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES SARA DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA**” es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas. Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del autor Clavijo González Santiago Javier.

Clavijo González, Santiago Javier

C.C.: 180451212-5



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **Clavijo González Santiago Javier** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación "***OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES SARA DE CRUDOS ECUATORIANOS DE DIFERENTE PROCEDENCIA***" en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad

Latacunga, 26 de junio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser la del Sr. Clavijo González, Santiago Javier.

Clavijo González, Santiago Javier
C.C.: 180451212-5

DEDICATORIA

El presente trabajo si bien ha requerido de esfuerzo y mucha perseverancia, no hubiese sido posible sin el apoyo de todas y cada una de las personas que me acompañaron en el recorrido.

A mi madre, Lourdes González, por ser el pilar más importante de mi existencia, proporcionándome siempre su cariño, amor y sustento en todas las etapas de mi vida.

A mi padre, Jaime Clavijo, el cual me ha guiado siempre dándome consejos y mostrándome su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTO

Me gustaría agradecer en primer lugar a mis padres que siempre han estado a mi lado, guiándome y siendo siempre mi apoyo en todo este largo camino.

A mis amigos, que siempre me alentaron a culminar de una u otra manera con las metas que me propuse.

A mis profesores que me han dado las pautas para mi formación profesional, en especial a mi tutor MSc. David Luna y Lic. Virginia Valbuena Ph.D los cuales me han instruido con su experiencia y conocimientos en todo el proceso de este trabajo.

A Danny por el apoyo y ayuda que me brindó durante todo este tiempo, siendo una parte importante en esta etapa universitaria.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN i

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD..... ii

AUTORIZACIÓN iii

DEDICATORIA..... iv

AGRADECIMIENTO v

ÍNDICE DE CONTENIDOS..... vi

ÍNDICE DE FIGURAS xi

ÍNDICE DE TABLAS xiii

ÍNDICE DE ECUACIONES..... xiv

RESUMEN..... xv

ABSTRACT..... xvi

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1. Introducción 1

1.2. Planteamiento del problema 2

1.3. Justificación e importancia 3

1.4. Objetivos 4

1.4.1. Objetivo general.....	4
1.4.2. Objetivos específicos	4
1.5. Variables dependientes e independientes	4
1.5.1. Variables dependientes	4
1.5.2. Variables independientes.....	4
1.6. Hipótesis	5

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. El petróleo.....	7
2.1.1. Composición	8
2.2. Clasificación del petróleo	10
2.2.1. Clasificación por gravedad API	11
2.3. Situación actual en Ecuador	13
2.4. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)	14
2.4.1. Fracción de saturados	15
2.4.2. Fracción de aromáticos.....	16
2.4.3. Fracción de resinas.....	18
2.4.4. Fracción de asfaltenos.....	19
2.5. Procesos de fraccionamiento SARA	22

2.5.1. Extracción soxhlet.....	22
2.5.2. Cromatografía líquida en columna	23
2.6. Caracterización de las fracciones	24
2.6.1. Espectroscopia de Infrarrojo	24
2.6.2. Osmometría de presión de vapor.....	25
2.6.3. Cromatografía de Gases.....	27

CAPÍTULO III

METODOLOGIA DE DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1. Equipos, materiales y reactivos	29
3.1.1. Equipos.....	29
3.1.2. Materiales	29
3.1.3. Reactivos	30
3.2. Muestras o materia prima	30
3.3. Gravedad API	31
3.4. Fraccionamiento del Crudo.....	31
3.4.1. Precipitación de asfaltenos	31
A. Agitación	32
B. Filtración al vacío	34
C. Extracción soxhlet.....	35

D.	Evaporación con Rotavapor.....	36
3.4.2.	Fraccionamiento SAR.....	36
A.	Saturados.....	38
B.	Aromáticos.....	39
C.	Resinas.....	40
3.4.3.	Evaporación de las muestras.....	41
3.5.	Caracterización de muestras.....	43
3.5.1.	Cromatografía de gases.....	43
3.5.2.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	44
3.5.3.	Osmometría de presión de vapor.....	45

CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Gravedad API.....	49
4.2.	Fracciones SARA.....	50
4.3.	Caracterización de las fracciones.....	52
4.3.1.	Cromatografía gaseosa.....	53
4.3.2.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.3.3.	Osmometría de presión de vapor.....	68

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones 71

5.2. Recomendaciones 73

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

ANEXOS 79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estimación del consumo mundial de energía en 2017	8
Figura 2. Relación Isómeros-átomos de carbono por hidrocarburo	11
Figura 3. Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados	16
Figura 4. Compuestos aromáticos de mayor importancia en los hidrocarburos	18
Figura 5. Estructura característica de una resina	19
Figura 6. Modelo de una molécula de asfalteno	20
Figura 7. Asfaltenos, la familia de compuestos con mayor peso molecular, aromaticidad y polaridad.....	21
Figura 8. Espectro en unidades de transmitancia	25
Figura 9. <i>Cromatograma en función del tiempo</i>	28
Figura 10. Metodología utilizada para la precipitación de asfaltenos.....	32
Figura 11. Agitación del crudo	33
Figura 12. Filtración de asfaltenos.....	34
Figura 13. Extracción soxhlet de maltenos	35
Figura 14. Separación de resinas y solvente	36
Figura 15. Esquema de fraccionamiento SAR	37
Figura 16. Fraccionamiento de saturados	39
Figura 17. Fracción de aromáticos	40
Figura 18. Fraccionamiento de resinas.....	41

Figura 19. Preparación de VPO.....	46
Figura 20. VPO en funcionamiento.....	48
Figura 21. Componentes saturados obtenidos en la cromatografía gaseosa crudo Sacha Central.....	54
Figure 22. Componentes saturados obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Coca Paraíso.....	55
Figure 23. Componentes saturados obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Auca	56
Figure 24. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Sacha Central.....	58
Figura 25. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Auca	59
Figura 26. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Coca Paraíso.....	60
Figura 27. Cromatograma aromáticos crudo Coca Paraíso.....	60
Figure 28. Espectro IR de resinas crudo Auca	62
Figura 29. Espectro IR de resinas crudo Coca Paraíso.....	63
Figure 30. Espectro IR de resinas crudo Sacha Central.....	64
Figura 31. Espectro IR de asfaltenos crudo Auca.....	67
Figura 32. Espectro IR de asfaltenos crudo Coca Paraíso	67
Figure 33. Espectro IR de asfaltenos crudo Sacha Central	67
Figure 34. Curva de calibración con benzil	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Clasificación de los crudos según su gravedad API.....	12
Tabla 2	Condiciones de operación cromatografía gaseosa	44
Tabla 3	Valores de gravedad API	49
Tabla 4	Porcentajes peso/peso de la precipitación de asfaltenos.....	50
Tabla 5	Porcentajes en peso de saturados, aromáticos y resinas tipo II	51
Tabla 6	Señales características encontradas en las resinas.....	64
Tabla 7	Datos peso molecular de las fracciones.....	69

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 Gravedad API	11
Ecuación 2 Porcentaje masa Saturados	42
Ecuación 3 Porcentaje masa Aromáticos	42
Ecuación 4 Porcentaje masa Resinas	42
Ecuación 5 Porcentaje masa Asfaltenos	43

RESUMEN

Este proyecto tiene como finalidad realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de fracciones SARA de crudos ecuatorianos que se producen en la región amazónica del país, y que se mezclan en el Oleoducto de Crudos Pesados (OCP) para alimentar las diferentes refinerías nacionales, con el fin de evaluar su potencialidad como fuente de combustibles y materia prima petroquímica, además de dar un inicio al desarrollo de estudios para estabilidad de dichos crudos y sus mezclas. Tres crudos fueron utilizados para este proyecto: Sacha Central, Auca y Coca Paraíso. La separación SARA se desarrollará en primera instancia con una precipitación de asfaltenos a través de la adición de un exceso de una parafina de bajo peso molecular como n-heptano, y posteriormente el crudo desasfaltado o maltenos se separará en sus componentes por medio de cromatografía líquida de adsorción en columna, utilizando sílica gel como fase estacionaria y solventes de diferente polaridad de acuerdo con el tipo de compuestos a separar. Finalmente, cada una de las fracciones SARA obtenidas serán sometidas a diferentes técnicas de análisis y caracterización con la finalidad de determinar parámetros moleculares promedio asociados a la cantidad y tipos de hidrocarburos presentes en cada una de las muestras. Los resultados mostraron que existe una buena fuente de materia prima para la industria petroquímica en el caso de ciertos crudos.

PLABRAS CLAVE

- **CRUDOS ECUATORIANOS**
- **ANÁLISIS SARA**

- **PARÁMETROS MOLECULARES**

ABSTRACT

This project has as purpose to carry out a qualitative and quantitative analysis of fractions SARA of Ecuadorian crude oil that take place in the domestic amazon region, and that are mixed in the Pipeline of Heavy crude oil (PHC) to feed the different national refineries, with the purpose of evaluating its potentiality like source of fuels and petrochemical raw material, in addition to giving a start to the development of studies for the stability of these crude oils and their mixtures. Three crude oils were used for this project: Central Sacha, Auca and Coca Paraíso. The separation SARA will be developed in first instance with a precipitation of asphalts us through the addition of an excess of a paraffin of low molecular weight like n-heptane, and later on the crude deasphalted or maltenes will separate in their components by means of liquid chromatography of adsorption in column, using sílica gel like stationary phase and solvents of different agreement polarity with the type of made up to separate. Finally, each one of the fractions obtained SARA will be subjected to different analysis techniques and characterization with the purpose of determining parameters molecular average associated to the quantity and types of present hydrocarbons in each one of the samples. The results showed that a good raw material source exists for the petrochemical industry in the case of certain crude oils.

KEYWORDS

- **ECUADORIAN CRUDES**
- **SARA ANALYSIS**
- **MOLECULAR PARAMETERS**

CAPÍTULO I

1. GENERALIDADES

1.1. Introducción

El petróleo crudo es un líquido viscoso que se puede separar en cuatro fracciones que comprenden hidrocarburos con características fisicoquímicas muy similares entre sí. Dicha clasificación se conoce como las fracciones SARA de los componentes de crudo debido a las siglas de las mismas, es decir, Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. La caracterización molecular del crudo y sus fracciones es de gran importancia en la industria petrolera ya que permite estimar parámetros importantes asociados a su estabilidad, facilidad de conversión de corrientes derivadas, al igual que la potencialidad de sus fracciones para determinadas aplicaciones. Así mismo, siendo el petróleo la principal fuente de materia prima de la industria petroquímica, la caracterización de las diferentes fracciones de crudo representa el primer paso para la producción de GLP (gas licuado de petróleo), olefinas y compuestos aromáticos como Benceno, Tolueno y Xileno (mezcla BTX), que son los principales precursores de la amplia gama de productos petroquímicos existentes.

El fraccionamiento SARA es un proceso de caracterización típico de los crudos que permite obtener y cuantificar dichas fracciones según su afinidad química, utilizando solventes de diferente polaridad y sólidos de superficie activa. (Meléndez, Lache, Orrego-Ruiz, Pachón, & Mejía-Ospino, 2012)

En principio, las fracciones que podrían tener una mayor utilidad para su transformación en precursores petroquímicos son los Saturados y los Aromáticos, sin

embargo, las Resinas y los Asfaltenos, presentes en destilados pesados y residuos de destilación, pueden ser sometidos a diferentes procesos de refinación para la obtención de hidrocarburos livianos. En general, la industria petrolera presenta un inconveniente asociado a la precipitación y deposición de asfaltenos, debido a la acumulación de sólidos indeseables. El estudio de la estabilidad de los asfaltenos en el crudo se realiza mediante obtención de los mismos a través de un fraccionamiento SARA y posterior caracterización de sus fracciones de forma individual o en mezclas, en condiciones de presión y temperatura normales, y en condiciones de yacimiento.(Ashoori, Sharifi, Masoumi, & Mohammad Salehi, 2017)

1.2. Planteamiento del problema

Una de las formas de evaluar la potencialidad de un crudo para destinarse como fuente de combustibles o de materia prima para la industria petroquímica, consiste en la caracterización de sus componentes en términos de cantidad y tipo de hidrocarburos presentes. Adicionalmente, la generación de conocimiento científico para el estudio de estabilidad de fracciones pesadas como parafinas de alto peso molecular y asfaltenos en las diferentes etapas de tratamiento del crudo, requiere estimar la proporción de los mismos en la mezcla de hidrocarburos compleja, así como los tipos de interacciones físicas y químicas que existen entre ellas y el resto de moléculas que constituyen el crudo. Al hacer una revisión bibliográfica exhaustiva de la información disponible de las características de los diferentes crudos ecuatorianos, se puede notar que existe un déficit de información con respecto al tema, por lo que se ha detectado la necesidad de llevar a cabo un estudio detallado

que brinde información de composición específica de los crudos ecuatorianos que se procesan en la actualidad y que eventualmente podrían convertirse en fuente de materia prima petroquímica.

1.3. Justificación e importancia

Una parte importante de los ingresos que recibe el Ecuador por comercialización de materias primas proviene de la exportación de petróleo, sin embargo, tanto los combustibles como los productos petroquímicos que se consumen en el país son en su mayoría, importados. Considerando que el desarrollo de la industria petroquímica en Ecuador depende principalmente del desarrollo de su industria petrolera para la generación de la materia prima requerida, es necesario estimar la potencialidad de los crudos disponibles por medio de estudios de caracterización molecular y fisicoquímica. Sin embargo, no se encuentra información específica de las características de los crudos ecuatorianos con respecto a la cantidad ni tipo de hidrocarburos que comprenden sus fracciones, de igual modo no se cuenta con estudios de estabilidad de sus fracciones pesadas a lo largo de sus diferentes etapas de tratamiento. Así pues, debido a la importancia de generar conocimiento científico en ese sentido, se requiere llevar a cabo un estudio de caracterización de importantes crudos ecuatorianos y sus fracciones, con lo cual se haría un aporte significativo a la incipiente industria petroquímica ecuatoriana, que requiere de materia prima nacional que pueda transformarse en productos derivados de alto valor agregado.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

- Obtener y caracterizar las fracciones SARA de crudos ecuatorianos de diferente procedencia para evaluar su potencialidad como fuente de combustibles y materia prima para la industria petroquímica.

1.4.2. Objetivos específicos

- Obtener y cuantificar las fracciones SAR mediante cromatografía de adsorción en columna y la fracción de asfaltenos mediante agitación y extracción soxhlet, de cada crudo estudiado.
- Realizar caracterización de las fracciones SARA de cada uno de los crudos estudiados, utilizando diferentes técnicas analíticas como Osmometría de Presión de Vapor (VPO), Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Cromatografía de Gases (CG).
- Realizar un análisis comparativo de las características que presentan las fracciones obtenidas, y establecer la potencialidad de cada uno de ellos.

1.5. Variables dependientes e independientes

1.5.1. Variables dependientes

- Proporción de las fracciones SARA de cada crudo.
- Características composicionales de las fracciones SARA de cada crudo.

1.5.2. Variables independientes

- Tipos de crudos evaluados.
- Número de crudos evaluados.

1.6. Hipótesis

El fraccionamiento SARA y la caracterización de las diferentes fracciones de los crudos estudiados, permitirán obtener información relativa a su potencialidad como fuente de materia prima petroquímica.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. El petróleo

El petróleo actualmente es tal vez considerado la sustancia más importante consumida en la sociedad. Proporciona no solo materias primas para plásticos y otros productos, sino también combustible para energía, la industria, la calefacción y el transporte. La terminología de la palabra petróleo proviene del derivado de latín *petra* y *oleum*, lo cual significa literalmente aceite de roca y se refiere a los hidrocarburos que se encuentran ampliamente en las rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos. (SPEIGHT, 2007)

La composición elemental de los hidrocarburos varía entre carbono e hidrógeno, en donde primordialmente estos contienen más hidrogeno que carbón. A pesar de que los crudos son una serie continua de miles de moléculas de hidrocarburos diferentes, las proporciones de sus componentes varían de acuerdo a las condiciones de su origen. Sin embargo, se encuentra una variación amplia en las propiedades desde los crudos más ligeros hasta crudos extrapesados (Alejandra, Andreina, Ernesto, Narciso, & Gladys, 2016). El petróleo es por lo tanto un recurso fósil no renovable que junto al carbón y al gas natural seguirá abasteciendo la mayor parte de las necesidades energéticas de la sociedad moderna durante varios años como se muestra en la Figura 1.

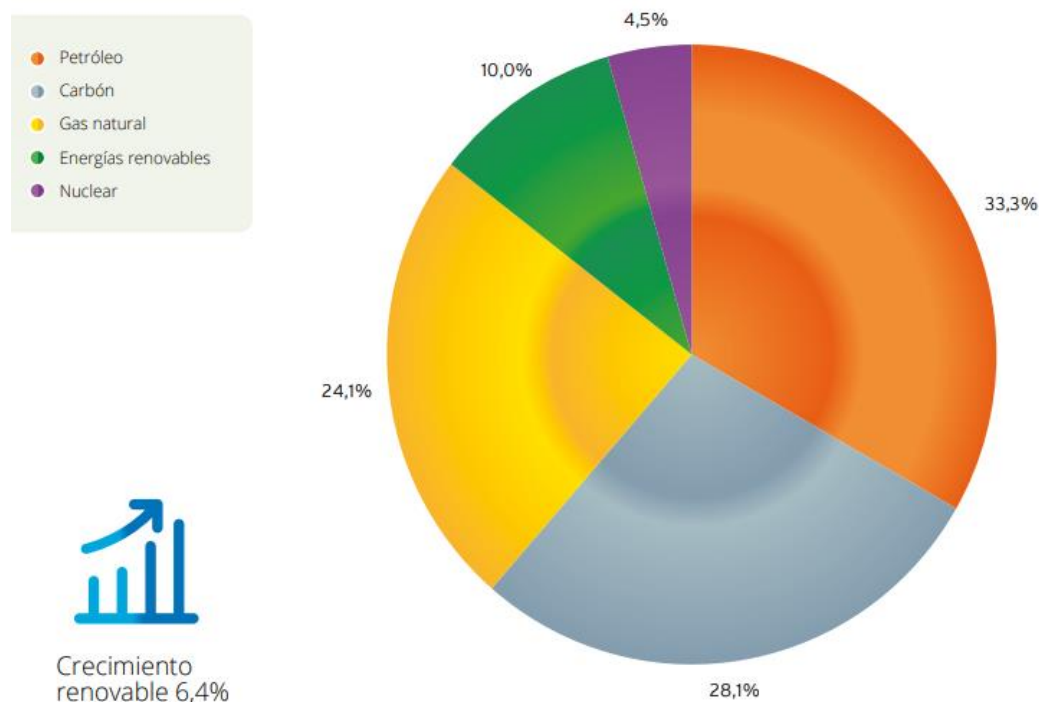


Figura 1. Estimación del consumo mundial de energía en 2017

Fuente (Renovables, 2017)

2.1.1. Composición

Los hidrocarburos que se encuentran principalmente en el petróleo crudo tienen una composición alrededor al 85% -90% de carbono e hidrógeno al 10% -14%, y el resto con elementos no hidrocarbonados: azufre (0.2% -3%), nitrógeno (<0,1-2%), oxígeno (1% -1,5%) además de compuestos organometálicos de níquel, vanadio, arsénico, plomo y otros metales en trazas (en partes por millón o partes por billón de concentración). Las sales inorgánicas de cloruro de magnesio, cloruros de sodio y otras sales minerales también se acompañan con el petróleo crudo del pozo, ya sea debido a la formación de agua o al agua y los productos químicos inyectados durante la

perforación y producción, depende de su origen método de extracción.(Chaudhuri, 2011)

Las propiedades físicas y químicas del petróleo crudo varían dependiendo del número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas. Por lo tanto se puede decir que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono se consideran en estado gaseoso, los que contienen de 5 a 20 están en estado líquidos, y los de más de 20 átomos son sólidos a temperatura ambiente. Mientras mayor sea el contenido de carbono en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo. Esto depende de la antigüedad y de algunas características de los yacimientos. No obstante, se ha comprobado que entre más viejos son, existe una mayor cantidad de hidrocarburos gaseosos y sólidos en su composición.(García, 2015)

Las parafinas son los hidrocarburos en forma de cadena más simples; si en su estructura se encuentran ramificaciones se las conoce como isoparafinas; al presentarse dobles uniones o enlaces entre los átomos de carbono se obtienen los compuestos conocidos como olefinas. Esta amplia serie de compuestos se extiende desde el metano, que forma gas natural, a través de líquidos que se refinan como la gasolina, hasta ceras cristalinas. Una serie de hidrocarburos en forma de anillo con enlaces simples, conocidos como naftenos, van desde líquidos volátiles como la nafta hasta sustancias de alto peso molecular aisladas como la fracción de asfaltenos. Adicionalmente de los compuestos anteriormente mencionados existe otro grupo de hidrocarburos en forma de anillo con enlaces dobles que se los conoce como

aromáticos, los principales compuestos de esta serie son: el benceno, tolueno y xileno, los cuales son utilizados como materia prima popular para la fabricación de productos petroquímicos.

A demás existen constituyentes que no forman parte del grupo de hidrocarburos en el crudo pero están ligados a ellos como por ejemplo: derivados orgánicos de nitrógeno, oxígeno, azufre y organometales como níquel y vanadio. La mayoría de estas impurezas descritas se eliminan durante el refinado y son utilizadas en diferentes procesos.(SPEIGHT, 2007)

2.2. Clasificación del petróleo

El petróleo crudo dispone de varias clasificaciones, una de ellas manifiesta que se lo puede clasificar como base parafínica, base nafténica o base asfáltica, de acuerdo con la prevalencia de los grupos de hidrocarburos. Pero para caracterizar o clasificar un petróleo crudo se requiere tomar en cuenta varias propiedades físicas ligadas a su estructura o comportamiento como por ejemplo la viscosidad, la densidad, el punto de ebullición y el color, ya que pueden variar ampliamente el análisis final o elemental en un rango estrecho para una gran cantidad de muestras de petróleo.

El petróleo crudo convencional y el petróleo pesado también se han definido de manera muy general en términos de propiedades físicas. Las especies moleculares en el petróleo varían desde especies de hidrocarburos simples (en la mayoría) hasta moléculas orgánicas muy complejas que contienen átomos de carbono, hidrógeno y otros compuestos descritos anteriormente. La complejidad del petróleo se ilustra

adicionalmente por el número de isómeros potenciales, es decir, moléculas que tienen la misma fórmula atómica, que puede existir para un número dado de átomos de carbono de parafina, que aumenta rápidamente a medida que aumenta el peso molecular como se muestra en la fig 2 (SPEIGHT, 2007)

Átomos de carbono por hidrocarburo	Número de isómeros
4	2
8	18
12	355
18	60,523

Figura 2. Relación Isómeros-átomos de carbono por hidrocarburo

Fuente (SPEIGHT, 2007)

2.2.1. Clasificación por gravedad API

La gravedad API fue desarrollada por el American Petroleum Institute y se la define con la siguiente fórmula:

$$API = \frac{141.5}{s} - 131.5$$

Ecuación 1 Gravedad API

Donde "s" se considera como la gravedad específica del aceite medida con respecto al agua, ambos a 60 ° F (15.5 ° C). Debido a que el petróleo es más liviano que el agua, la gravedad API casi siempre es mayor que 10. Dado que el petróleo crudo es, de hecho, una mezcla de varios hidrocarburos que varían desde gases hasta asfaltos

semisólidos, es conveniente separarlos en varias fracciones en ebullición en lugar de como especies químicas individuales.(Chaudhuri, 2011)

La clasificación por gravedad API se la puede considerar más práctica que teórica, debido a que en los resultados no se toma en cuenta su composición real u otras características del crudo (como su contenido de azufre) aparte de su fluidez y viscosidad. Los resultados obtenidos se los utiliza para registrar y establecer el precio del crudo teniendo en cuenta los factores y características que determinan su capacidad para la extracción, transporte y refinación. Entonces se puede decir que mientras mayor sea la viscosidad del crudo (menor gravedad API). (Nava, 2014)

A continuación se muestra la tabla 3 en donde se puede apreciar los tipos de crudo según su gravedad API:

Tabla 1
Clasificación de los crudos según su gravedad API

Crudo	Grados API	Características
Ligero	31.1-39	Contiene gran concentración de hidrocarburos de bajo peso molecular, fácil de transportar y extraer. Ideal para combustibles y derivados
Mediano	22.3-31.1	Contiene una concentración media de hidrocarburos de bajo peso molecular. Ideal para combustible y materias primas de polímeros y parafinas.

CONTINÚA



Pesado	10-22.3	Engloba una gran concentración de hidrocarburos de mediano peso molecular, su transporte resulta más complicado. Se lo utiliza para la obtención de parafinas, polímeros, aceites y combustibles.
Extrapesado	Menor a 10	Sus principales componentes son hidrocarburos de alto peso molecular, difícil de transportar y extraer. Se lo utiliza para obtener aceites, parafinas, polímeros y betunes.

Fuente (Nava, 2014)

2.3. Situación actual en Ecuador

Existen dos zonas en el Ecuador en donde se explota crudo, la Península de Santa Elena y la región Amazónica. En la actualidad Ecuador produce en la región amazónica dos tipos de crudos principales, el 'Oriente' y el 'Napo'. El Crudo Oriente es considerado como el más abundante y con una mejor calidad entre los producidos en la Amazonía, con una gravedad de 24 grados API, siendo considerado como un crudo de densidad intermedia. Por otro lado el crudo ecuatoriano Napo, es menos cuantioso y, con únicamente 18 grados API, considerándose como un crudo pesado. Por lo tanto, el Crudo Oriente goza de un mayor precio.(Guarderas, 2017)

Junto con Petroecuador existen otras compañías que explotan el petróleo ecuatoriano obteniendo una producción anual de 520000 barriles de crudo. En la actualidad Ecuador tiene una reserva remanente petrolera total de 3437 mil millones de barriles mmb, tanto de empresas públicas como de compañías privadas.

El país tiene tres centros de producción de derivados: la refinería de Esmeraldas, la refinería de La Libertad y el Complejo Industrial Shushufindi, que agrupa a la refinería Amazonas y la planta de procesamiento de gas asociado. Una pequeña planta en Lago Agrio (1 000 barriles) es operada por EP Petroamazonas.

La refinería ubicada en la provincia de Esmeraldas; tiene una capacidad operativa de 110 000 barriles diarios. Al momento, es la más grande del país; sin embargo, uno de sus principales problemas es la disminución de su producción de derivados, debido a que fue construida para el procesamiento de crudo liviano (28° API) y actualmente procesa un crudo semi pesado (23° API). Ecuador dispone de una capacidad operativa total de refinación de 175 000 barriles diarios en sus tres principales refinerías, con lo que se ha atendido la demanda nacional de combustibles. (Empresa publica de Hidrocarburos del Ecuador, 2013)

2.4. Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)

El análisis SARA se lo considera como un proceso de caracterización típico de los crudos, en el cual se separa las muestras según su afinidad química con solventes de variada polaridad y sólidos de superficie activa (metodología cromatográfica) en cantidades más pequeñas o fracciones, de modo que cada fracción tendrá una

composición diferente en términos de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en los crudos (Flórez, Guerrero, Cabanzo, & Mejía-Ospino, 2017).

2.4.1. Fracción de saturados

Los compuestos saturados (alifáticos) se consideran como hidrocarburos no polares constituidos por hidrógeno y carbono, unidos por enlaces simples, fundamentalmente son cadenas lineales (parafinas o n-alcános) o cadenas cíclicas ramificadas ya que los átomos de hidrógeno pueden ser sustituidos por carbonos o cadenas hidrocarbonadas, formando las isoparafinas o isoalcános (tienen un punto de ebullición inferior al de las parafinas del mismo número de átomos de carbono). Estas ramificaciones pueden situarse en diferentes puntos de la cadena, lo que da lugar a moléculas diferentes, con igual número de carbonos, llamados isómeros.

Esta fracción del crudo no contiene enlaces dobles ni triples. La cantidad de saturados en los crudos pesados generalmente es menor en comparación a los crudos ligeros y medianos, por esta razón se la puede considerar como la fracción más ligera del crudo, con una fórmula general expresada como: C_nH_{2n+2} . (Sanchez-Minero, Ancheyta, Silva-Oliver, & Flores-Valle, 2013).

Su punto de ebullición aumenta con el número de átomos de carbono. En las cadenas más cortas, la adición de un carbono aumenta el punto de ebullición en 25°C, disminuyendo el incremento al aumentar la cadena. Por el contrario las cadenas cíclicas tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a los alcános con el mismo número de átomos de carbono.

Los cicloalcanos de 4 y 5 anillos, en su composición cuentan con hidrocarburos que han conservado, en parte, la estructura de la materia viva en el origen de la formación del petróleo crudo (esteroides, hopanos), a lo cual se los llama biomarcadores.(Wauquier, 2004). En la fig 3 se muestra un ejemplo de la fracción saturada.

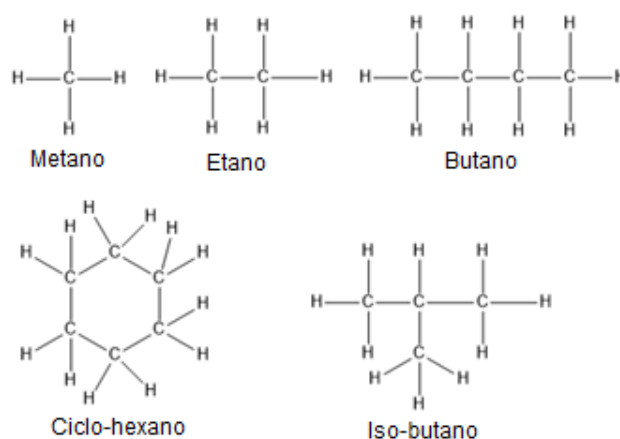


Figura 3. Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados

2.4.2. Fracción de aromáticos

Los compuestos nafténicos o fracción aromática, son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que se encuentran presentes en una gran proporción en los crudos. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados les confiere propiedades notables. Así los primeros compuestos (benceno, tolueno, xilenos) son materias primas fundamentales de la petroquímica (además contribuyen a aumentar el número de octano de las gasolinas), mientras que los homólogos

superiores son, en general, nefastos (problemas de medio ambiente, de sanidad pública, deterioro de la actividad de los catalizadores por su capacidad de formar coque).(Wauquier, 2004)

El término de compuestos aromáticos se refiere al benceno y sus derivados estructurales. La fracción de aromáticos se la considera como hidrocarburos polares comunes en todos los tipos de crudo y se caracterizan por poseer un olor intenso particularmente fuerte.

Esta fracción la conforman los hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos en su estructura, los cuales pueden tener sustituyentes de tipo nafténico o parafínico. Los compuestos aromáticos de mayor peso molecular polares pueden fácilmente llegar a formar parte de las fracciones de resinas o de asfaltenos. Están constituidos por hidrocarburos cíclicos insaturados de seis o más carbonos, que contienen uno o más anillos con cadenas parafínicas acopladas a ellos. Los heteroátomos presentes en esta fracción son el azufre y el nitrógeno. (Salgado, 2017).

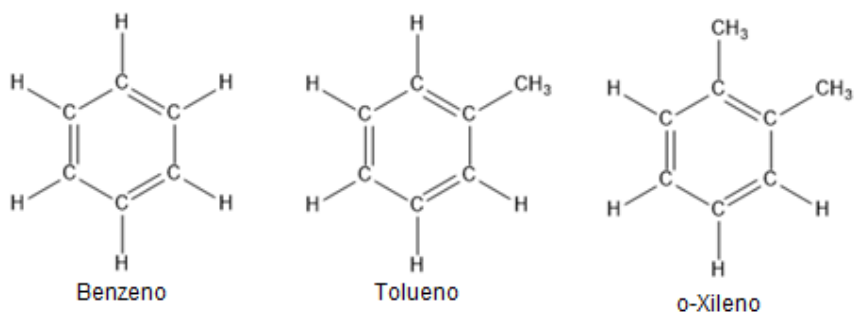


Figura 4. Compuestos aromáticos de mayor importancia en los hidrocarburos

2.4.3. Fracción de resinas

Las resinas son hidrocarburos con polaridad alta, son solubles en alcanos ligeros como n-pentano y n-hexano y en el crudo pero insolubles en álcalis y ácidos. Básicamente consisten en anillos aromáticos, además de estructuras nafticas y alquílicas. Contienen heteroátomos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno como se muestra en la fig. 5, las resinas como tal pueden estar en forma de líquido viscoso o sólido pegajoso (amorfo) y son tan volátiles como los hidrocarburos del mismo peso molecular. Son oscuras y de pesos moleculares elevados entre 500 y 1000 g/mol. En su composición presentan elementos metálicos tales como el níquel, hierro y vanadio. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al

sistema en estabilidad debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals. (Salgado, 2017)

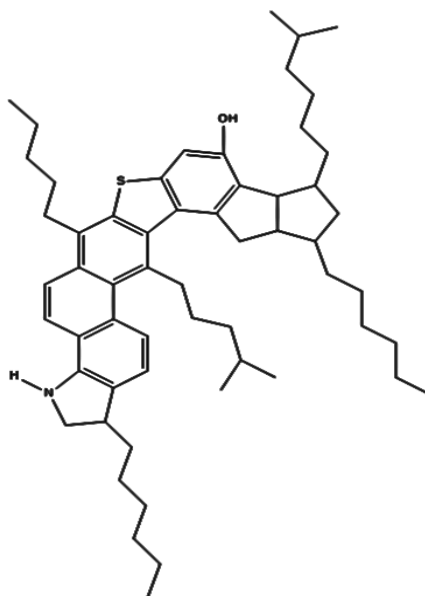


Figura 5. Estructura característica de una resina

Fuente (Murgich, 1996)

La concepción de dos tipos de resinas se debe a que experimentalmente se ha encontrado esta clasificación en el fraccionamiento SARA, según varios autores se las define de la siguiente manera: “La resina I es la fracción que co-precipita con los asfaltenos en su separación y es obtenida por extracción soxhlet, la resina II se obtiene a partir del fraccionamiento de los maltenos mediante cromatografía líquida de columna empleando gel de sílice como fase estacionaria, siendo la fracción retenida en la sílice la fracción denominada resina II”. (Valbuena, 2009)

2.4.4. Fracción de asfaltenos.

En términos de solubilidad, los asfaltenos están definidos como la fracción polar del crudo insoluble en parafinas de bajo peso molecular como el n-heptano, y soluble en

solventes de cierta polaridad como tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF), diclorometano, entre otros. Esta fracción del crudo está constituida por moléculas amontonadas y condensadas de anillos aromáticos unidos y de sus orillas por cadenas alifáticas (saturados) o sistemas de anillos nafténicos complejos, que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos, y contienen heteroátomos como Azufre, Nitrógeno y Oxígeno y trazas de metales como Hierro, Níquel y Vanadio en forma de porfirinas como se muestra en la fig. 6. La cantidad de anillos condensados en los asfaltenos es mucho mayor que en las resinas, por lo que en general los asfaltenos son de mayor peso molecular que éstas. (Valbuena, 2009).

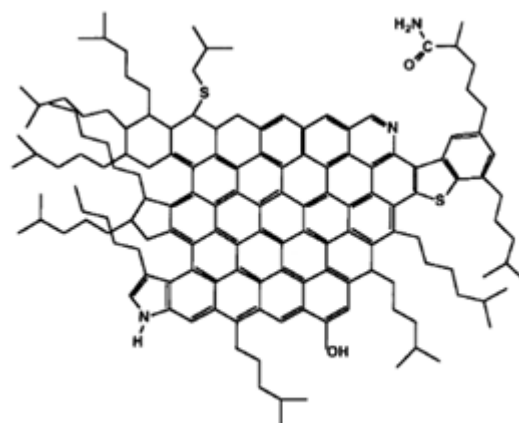


Figura 6. Modelo de una molécula de asfalteno

Fuente (Murgich, 1996)

La estabilidad de la molécula se da gracias a la interacción afalteno-resina con las fracciones de aromáticos y saturados, proporcionando un sistema balanceado. La desestabilización del asfalteno permite la separación de fases, así como también de las resinas tipo I y tipo II. La definición de los asfaltenos tiene correlación con las

propiedades de solubilidad del crudo o sus residuos en varios disolventes. Esta definición se ha ampliado para incluir aspectos de estructura química y análisis elemental, así como de su procedencia. (Salgado, 2017)

Se caracterizan por ser la fracción de mayor polaridad en el crudo como se muestra en la Figura 2, de estructura amorfa y de fórmula empírica promedio $C_{74}H_{87}NS_2O$, siendo su contenido muy variable según la procedencia del crudo.

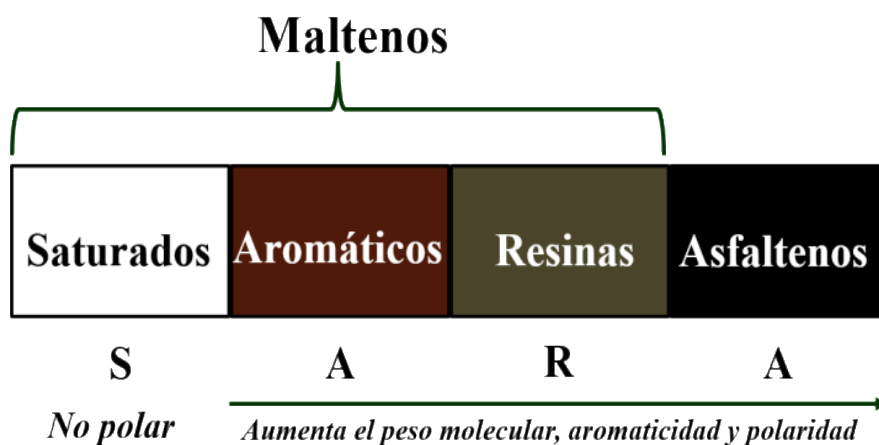


Figura 7. Asfaltenos, la familia de compuestos con mayor peso molecular, aromaticidad y polaridad

Fuente (Salgado, 2017)

El rendimiento en asfaltenos y su constitución varían con la naturaleza del disolvente utilizado.

Existen grandes problemas en la industria por la presencia de los asfaltenos en el crudo, por ejemplo en el seno de los yacimientos de crudo, la propiedad polar de los asfaltenos facilita el mojado de la roca por los hidrocarburos, limitando la extracción.

Por otra parte al momento de la extracción los asfaltenos pueden precipitar, taponando tuberías. Los asfaltenos son responsables, en parte, de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos pesados, dando lugar a diferentes problemas de transporte.

La industria del refino generalmente encuentra que la presencia de heteroátomos, ya sea al eliminarlos o al convertir los productos pesados en productos ligeros, provocan problemas de contaminación (azufre y nitrógeno), de envenenamiento de catalizadores y de corrosión.(Wauquier, 2004).

2.5. Procesos de fraccionamiento SARA

La obtención y separación de las fracciones SARA se llevó a cabo fundamentalmente mediante la extracción soxhlet y la cromatografía de adsorción líquida en columna; es por ello que a continuación se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

2.5.1. Extracción soxhlet

La función principal del equipo soxhlet es recircular los vapores de manera automática, los cuales se condensan con ayuda de un sifón a la fuente del disolvente que se encuentra en una continua evaporación, llegando de manera pura y así arrastrando consigo los principios de la materia prima que se encuentra contenida en los cartuchos desechables.(Caldas, 2012)

La extracción soxhlet ha sido la técnica de lixiviación más utilizada durante mucho tiempo. Esta afirmación se apoya en el hecho de que Soxhlet ha tenido un proceso estándar durante más de un siglo y, en la actualidad, es la principal referencia a la que se compara el rendimiento de otros métodos de lixiviación.

En un Soxhlet convencional, originalmente utilizado para la determinación de la grasa en la leche, la muestra se coloca en un soporte de dedal y, durante la operación, se rellena gradualmente con disolvente fresco condensado de una tarea de destilación. Cuando el líquido alcanza el nivel de exceso de flujo, un sifón aspira el soluto del soporte de dedal y lo descarga de nuevo en la tarea de destilación, llevando los analitos extraídos al líquido a granel. (Luque, 1998)

2.5.2. Cromatografía líquida en columna

La cromatografía líquida (LC) se refiere a cualquier procedimiento o técnica cromatográfica en el que la fase móvil es un líquido, en contraste con la fase gaseosa móvil de la cromatografía de gases. La cromatografía en columna tradicional (ya sea por adsorción, partición o intercambio iónico), la cromatografía en capa fina y en papel y la LC moderna son ejemplos de cromatografía líquida.

La cromatografía líquida de columna o de columna clásica en la mayoría de casos se usa solo una vez, luego se desecha. Por lo tanto, el empaquetado o fase estacionaria de una columna debe repetirse para cada separación, y esto representa un gasto significativo de mano de obra y material. La aplicación de muestra en LC clásica, si se realiza correctamente, requiere cierta habilidad y tiempo por parte del operador. El flujo de solvente en este procedimiento se logra mediante la alimentación por gravedad de la columna, y las fracciones de las muestras individuales se recolectan manualmente. Dado que las separaciones típicas requieren varias horas en la LC clásica, esta es una

operación tediosa y lenta. La detección y la cuantificación se logran mediante el análisis manual de fracciones individuales. Normalmente, se recogen muchas fracciones y su procesamiento requiere mucho tiempo y esfuerzo. (Kirkland, 1979)

2.6. Caracterización de las fracciones

La caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de las muestras obtenidas en este trabajo, ayudó en la identificación y la ponderación de la naturaleza de los compuestos presentes en las fracciones de crudo. Las técnicas utilizadas fueron: Cromatografía gaseosa, osmometría de presión de vapor y Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

2.6.1. Espectroscopia de Infrarrojo

La Espectroscopia de Infrarrojo comprende el espectro electromagnético desde la región visible (Transiciones electrónicas) hasta la región microondas (Rotaciones moleculares). La región utilizada para compuestos orgánicos frecuentemente es entre 4000 y 400 cm^{-1} . Dicha técnica funciona debido a que los enlaces químicos tienen frecuencias específicas, las cuales vibran a correspondientes niveles de energía. Generalmente, esta técnica es utilizada para conocer los grupos funcionales presentes en moléculas complejas. (Valbuena, 2009)

La espectroscopia infrarroja es particularmente importante para la aplicación a los constituyentes sólidos de petróleo de peso molecular más alto (es decir, la fracción de asfaltenos). También es posible derivar parámetros estructurales a partir de datos espectroscópicos infrarrojos y estos son: hidrógeno saturado a carbono saturado;

carácter parafínico; carácter nafténico; contenido de grupo metilo; y longitud de la cadena de parafina.

Las posiciones de los picos en un espectro infrarrojo se correlacionan con la estructura molecular. El espectro se puede presentar en unidades de absorbancia (miden la cantidad de luz absorbida por una muestra) o en unidades de transmitancia como se muestra en la fig 8 (mide el porcentaje de luz transmitida por una muestra).

El tamaño de los picos en % T espectros no es linealmente proporcional a la concentración, por lo que estos espectros no deben usarse para análisis cuantitativos. Sin embargo, los espectros % T son perfectos para el análisis cualitativo. (Smith, 2011).

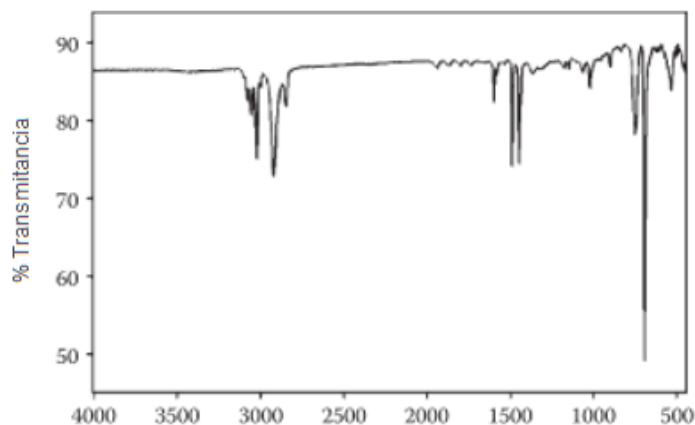


Figura 8. Espectro en unidades de transmitancia

Fuente (Smith, 2011)

2.6.2. Osmometría de presión de vapor

La Osmometría de Presión de Vapor o VPO es una técnica que proporciona el peso molecular promedio de una muestra problema. Las pruebas o mediciones están basadas en las propiedades coligativas de la solución, por lo tanto dependen del número de moléculas disueltas en la muestra.

Esta técnica se basa básicamente en la reducción de la presión de vapor de un solvente puro cuando a éste se le agrega un soluto. El proceso se fundamenta por la ley de Raoult, la cual consiste en que la presión de vapor de una solución es menor que la presión de vapor del solvente puro.

El equipo de VPO, consta de dos termistores, los cuales se encuentran ubicados dentro del equipo en una celda saturada con vapor del solvente puro. Al añadir a ambos termistores una gota pequeña de solvente puro, la diferencia de temperatura y por lo tanto de potencial entre los dos termistores es cero, lo cual indica que el sistema se encuentra en equilibrio. Durante el proceso, se reemplaza la gota colocada en un termistor, por una gota de la solución que se quiere analizar, lo cual ocasiona una diferencia de presión de vapor entre las dos gotas colocadas en las puntas de los termistores. Para lograr establecer nuevamente el equilibrio, una parte del vapor que se encuentra saturando la celda, se condensa sobre la gota de solución hasta que las presiones se equilibran nuevamente; este aumento en la presión de vapor de la solución ocasiona un incremento en la temperatura, el cual es proporcional al número de partículas disueltas en solución. Una vez que el equilibrio es alcanzado, se logra medir un valor constante, el cual es registrado como una diferencia de potencial. De esta manera la masa molar de una muestra puede ser determinada, sí se conoce su concentración (Guerrero Candela & Suárez Ríos, 2005)

2.6.3. Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases se considera un método fisicoquímico por el cual los componentes presentes en una mezcla se separan por partición de un soluto, entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria sostenida sobre un soporte sólido. Esta técnica es adecuada en la caracterización de componentes volátiles sin descomposición, aplicando normalmente temperaturas que van de la ambiental a los 350 °C.(MORALES, 2002)

En la mayoría de las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil recorre a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, fijándose a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases son seleccionadas de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyan de un modo opuesto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se desplazan lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.(ARIAS, 2012)

Si un detector que responde a la concentración del soluto se coloca al final de la columna, y se registra su señal en función del tiempo (o del volumen de fase móvil añadido), se obtienen una serie de picos como se muestra en la fig 9.

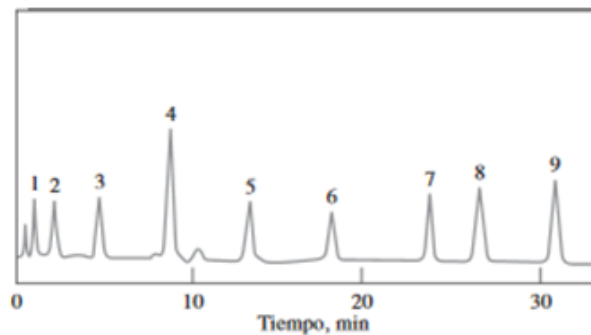


Figura 9. Cromatograma en función del tiempo

Fuente (Skoog, Holler, & Crouch, 2008)

Este gráfico denominado cromatograma, es útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGIA DE DESARROLLO DEL PROYECTO

3.1. Equipos, materiales y reactivos

3.1.1. Equipos

- Balanza analítica digital Denver Instrument Company® Modelo AAA 250LE, Máx. 250 mg \pm 0,1 mg.
- Osmómetro de presión de vapor Knauer modelo K-7000
- Estufa – Boeco - modelo Isotherm OFA.
- Calentador y agitador magnético – Boeco
- Manta de Calentamiento – Boeco – Serie KM-M
- Rotavapor – Boeco- RVO 400 SD
- Espectrómetro infrarrojo FT-IR accesorio de muestreo universal ATR-PerkinElmer, modelo Frontier.

3.1.2. Materiales

- Pipetas graduadas y volumétricas de 1 ml, 2ml, 3ml, 5 ml, 10 ml, 20ml.
- Agitador magnético cerámica.
- Balón de destilación 250 ml, 500 ml
- Matraz Kitasato de 1000 ml.
- Embudo buschner.

- Varilla de agitación.
- Vasos de precipitación de 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, 2000ml.
- Extractor Soxhlet de 250ml
- Refrigerante serpentín
- Papel filtro.
- Columna de cromatografía líquida
- Termómetro escala 100⁰ C y 300⁰ C

- Pinzas, espátula y soporte universal

3.1.3. Reactivos

- Heptano (98.2%) – CAS: 142-82-5
- Tolueno (99.97%) – CAS: 108-88-3
- Cloroformo (99.25%) – CAS: 67-66-3
- Metanol (99.1%) – CAS: 67-56-1
- Sílica gel CAS: 7631-86-9
- Benzil CAS: 134-81-6
- Agua destilada

3.2. Muestras o materia prima

Los crudos usados como materia para el presente trabajo se obtuvieron de los campamentos petroleros Sacha central bloque 60, Coca Paraíso bloque 07 y Auca

bloque 61, los cuales fueron proporcionados por la empresa Petroamazonas EP en términos de confidencialidad.

3.3. Gravedad API

La técnica de gravedad API fue realizada para los tres crudos estudiados por la agencia de regulación y control hidrocarburífero (ARCH) con el fin de conocer los tipos de crudo estudiados, siguiendo la norma ASTM D1298-12b (2017), método de prueba estándar para determinar la densidad, la densidad relativa (gravedad específica) o la gravedad API del petróleo crudo y los productos derivados del petróleo líquido mediante el método del hidrómetro.

3.4. Fraccionamiento del Crudo

Las muestras de crudos se fraccionaron en 4 componentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, con el objetivo de obtener la suficiente muestra para una posterior caracterización de sus fracciones.

Inicialmente se mostrará la metodología asociada a la obtención por medio de precipitación de asfaltenos y maltenos. Posteriormente se encontrará la metodología a emplear para la separación de Saturados, Aromáticos y Resinas por separado, y finalmente, la metodología asociada a las diferentes técnicas de análisis que se emplearán en la caracterización de las muestras.

3.4.1. Precipitación de asfaltenos

Este proceso se llevó a cabo para la obtención de los maltenos y de la propia fracción de asfaltenos, como se resume en la fig 10.



Figura 10. Metodología utilizada para la precipitación de asfaltenos

A continuación se describe el proceso a seguir en esta primera parte del fraccionamiento SARA.

A. Agitación

Este proceso se lo realizó con el propósito de precipitar la mayor cantidad de asfaltenos del crudo por medio del solvente seleccionado, la metodología a seguir se la presenta a continuación:

- Se pesaron 100g de crudo, mezclándolos con n-heptano en una relación másica de disolvente/hidrocarburo 40:1 para crudos livianos y 60:1 para crudos pesados
- Cada muestra pasó por un proceso de agitación durante 4 horas a 696 rpm como se muestra en la fig. 11.
- Finalmente se las dejó reposar por un periodo de 24 horas con el fin de garantizar la precipitación total de los asfaltenos



Figura 11. Agitación del crudo

B. Filtración al vacío

La filtración al vacío tuvo la finalidad de separar los maltenos de la fracción de asfaltenos insolubles en n-heptano que pudieran quedar aún suspendidos en el líquido. En la fig. 12 se muestra la masa asfáltica atrapada en el filtro de celulosa utilizado (marca Macherey Nagel MN 65). Los asfaltenos obtenidos por la filtración se secaron en una estufa aproximadamente a 100 °C durante 24 horas con el fin de eliminar el exceso de n-heptano atrapado en la fracción.



Figura 12. Filtración de asfaltenos

C. Extracción soxhlet

La extracción soxhlet, fue el método usado para remover los maltenos presentes en la fracción de asfaltenos procedentes de la filtración al vacío. La fracción de maltenos recuperada por extracción soxhlet con n-heptano corresponde principalmente a las resinas tipo I, las cuales co-precipitan con los asfaltenos debido a su estructura generando interacciones moleculares con los asfaltenos formando micelas. El montaje y los equipos usados para la extracción soxhlet se muestran en la Fig. 22. Los dedales de extracción soxhlet usados fueron de celulosa de la marca Aqualab No. CT3380, de un tamaño de 33 mm de diámetro interno y 80 mm de longitud externa



Figura 13. Extracción soxhlet de maltenos

D. Evaporación con Rotavapor

La evaporación con rotavapor se empleó con la finalidad de separar las resinas del solvente n-heptano, obtenidas en el proceso anterior. En la Figura 14 se muestra el equipo usado, el mismo que se lo programo a 90 °C y a una presión de 420 mmHg



Figura 14. Separación de resinas y solvente

3.4.2. Fraccionamiento SAR

Por otra parte, la separación de las fracciones SAR de los maltenos se llevó a cabo utilizando el método de cromatografía líquida de adsorción en columna, empleando gel de sílice marca Sorbtech con una porosidad de 60 Å y un tamaño de partícula de 63-

200 μ m como fase estacionaria, y solventes de diferente polaridad obteniendo cada una de dichas fracciones por separado. A continuación se muestra la Fig. 15 en donde se detalla dicho procedimiento experimental.

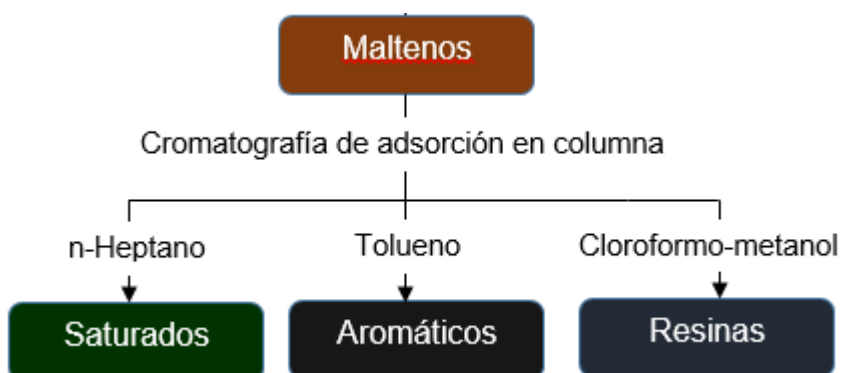


Figura 15. Esquema de fraccionamiento SAR

Este proceso inicio con la instalación del equipo conformado por una columna de separación de 250ml acoplada en su parte superior a un serpentín de refrigeración y en su parte inferior a un balón de 500 ml el cual se calentó por medio de una manta de calefacción, la columna consta de un reflujo con una semejanza al de un equipo soxhlet, con el fin de utilizar la menor cantidad posible de solvente al momento de la separación. En el interior de la columna se colocó sílica gel en una relación 60:3 con la cantidad de maltenos.

Preparación de la muestra

El procedimiento descrito a continuación se realizó con el fin de acoplar la muestra a la silica gel mejorando la elución de la columna

- Se pesó aproximadamente 3.50 gramos de muestra de maltenos de cada crudo
- La muestra se mezcló con alrededor de 30 ml de cloroformo
- Posteriormente se agregó 20 g de sílica gel y se agito hasta formar una pasta homogénea
- Para eliminar el cloroformo de la mezcla, la pasta se la colocó en una estufa a 120 °C por un tiempo aproximado de 6 horas asegurándose de que al final quede completamente seca.

A. Saturados

El procedimiento realizado para la obtención de saturados fue el siguiente:

- Se añadió 50ml de n-heptano en la parte superior de la columna, mojando a la silica gel y homogenizando el sistema
- Se colocó la muestra de maltenos previamente tratada en la parte superior de la columna.
- Posteriormente se adicionó 250ml de heptano en un balón colocado en la parte inferior de la columna.
- Se colocó el refrigerante y se procedió a encender la manta de calentamiento

- El proceso para la obtención de saturados duró aproximadamente 6 horas, en donde se tuvo que controlar el flujo con el fin de impedir que la columna se secara.
- Se recolectó la mezcla del solvente con los saturados para un posterior proceso que es la evaporación



Figura 16. Fraccionamiento de saturados

B. Aromáticos

A continuación se detalla el procedimiento seguido para la obtención de esta fracción:

- Se colocó un balón con tolueno en la parte inferior de la columna.

- Se encendió la manta de calentamiento y se reguló el nivel del agua.
- El proceso de extracción de la fracción de aromáticos duró aproximadamente 5 horas.
- Una vez cumplido este tiempo se retiró el balón con la fracción de saturados para un posterior tratamiento.



Figura 17. Fracción de aromáticos

C. Resinas

Por último se obtuvo la fracción de las resinas siguiendo los pasos descritos posteriormente:

- Se colocó en un nuevo balón 250ml de mezcla con una proporción de 50:50 cloroformo-metanol
- Se realiza el mismo procedimiento descrito para las anteriores fracciones
- La elución de las resinas duró aproximadamente 3 horas



Figura 18. Fraccionamiento de resinas

3.4.3. Evaporación de las muestras

Los frascos que contenían las mezclas de cada fracción (saturados, aromáticos y resinas) con disolvente, se colocaron en una estufa a una temperatura de 110°C con el fin de evaporar el solvente presente.

La evaporación se realizó hasta que las muestras consigan una consistencia viscosa característica de cada fracción, finalmente se las dejó enfriar para posteriormente pesarlas.

Finalmente la cantidad de fracción recuperada se calculó en porcentaje de masa mediante las siguientes ecuaciones:

Saturados

$$\% = \frac{S}{M} * 100$$

Ecuación 2 Porcentaje masa Saturados

Aromáticos

$$\% = \frac{A}{M} * 100$$

Ecuación 3 Porcentaje masa Aromáticos

Resinas

$$\% = \frac{R}{M} * 100$$

Ecuación 4 Porcentaje masa Resinas

Asfaltenos

$$\% = \frac{As}{M} * 100$$

Ecuación 5 Porcentaje masa Asfaltenos

Donde:

M=gramos de muestra

S=gramos de saturados

A=gramos de aromáticos

As=gramos de asfaltenos

3.5. Caracterización de muestras

Una vez obtenida cada fracción de los crudos (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), se procedió a realizar los procedimientos de caracterización de acuerdo a sus propiedades físico-químicas.

3.5.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se realizó en la Universidad Central del Ecuador, para este procedimiento se utilizó un Cromatógrafo Agilent 7890^a (DHA), siguiendo la norma ASTM D 5134 con las siguientes condiciones de operación:

Tabla 2
Condiciones de operación cromatografía gaseosa

Temperatura de inyección	150 °C.
Volumen de inyección	1 µL; modo splitless.
Programa de temperatura en el horno	T. inicial = 40 °C (2 min)
Rampa	10 °C/min, T. final = 300 °C (10 min).
Columna	DHA
Gas de arrastre	He; flujo: 1 mL/min.
Detector	FID T: 250 °C Flujo de H ₂ : 30 mL/min Flujo de aire: 300 mL/min.

3.5.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Este procedimiento se realizó por medio de un espectroscopio infrarrojo vibracional FT – IR Perkin Elmer – USA, cada muestra se la registró con los siguientes detalles:

- Temperatura ambiente $\pm 20^{\circ}\text{C}$.
- Longitud de onda de 4000 a 650 cm^{-1}
- Corrección atr
- Suavizado
- Corrección línea base
- Normalización

3.5.3. Osmometría de presión de vapor

Con el objetivo de medir la masa molar promedio de las fracciones SARA, se utilizó un equipo de VPO marca Knauer k-7000, además del software Euro Osmo 7000 el cual registra los valores obtenidos por el equipo.

Adicionalmente consta de dos termistores los cuales son parte de un puente de Wheatstone, en donde se realiza las mediciones diferenciales de las corrientes debido a las diferencias de temperatura.

La presión de vapor de cualquier solución que contenga solutos es más baja que la presión de vapor de un solvente puro. Por lo tanto, reemplazar una gota de solvente puro con una gota de una solución conduce a una diferencia de presión de vapor entre las dos gotas. Sin embargo, esta diferencia se compensa de la siguiente manera: un poco de vapor del disolvente puro que satura la fase gaseosa se condensa en la gota de la solución hasta que las presiones de vapor se equilibran. El aumento de la presión de vapor de la gota de solución conduce a un aumento de la temperatura. Una vez que se alcanza el equilibrio, se alcanza un valor de medición constante.

Este ΔT particular entre los termistores es siempre proporcional al número de partículas o al número de moles disueltos en la solución. Por lo tanto, se pueden determinar las concentraciones o la masa molecular, en este último caso, sin embargo, solo si se conocen las concentraciones de la muestra.

Antes de iniciar con el proceso, se preparó el equipo para la medición, primero se retiraron los tornillos de la parte superior y lateral de la cabeza. Posteriormente se desconectó la conexión eléctrica del equipo como se muestra en la fig 19, finalmente se

llena el vaso de cristal con 20ml del solvente, en este caso tolueno. Se vuelve a armar el quipo y se continúa con el siguiente procedimiento.



Figura 19. Preparación de VPO

Para hallar el valor de la constante K de calibración para pesos moleculares mayores a 500g/mol se siguió el procedimiento detallado a continuación:

- Se prepararon soluciones de 5, 10, 15 y 20 mg/ml de concentración de benzil como patrón de calibración en tolueno.
- Se prendió el equipo programándolo a una temperatura de 70°C
- Se colocó las 4 soluciones en cada jeringa en forma creciente, las 2 jeringas restantes sirvieron para colocar tolueno puro

- Se estabilizó el equipo inyectando tolueno puro en los termistores, dejándolo reposar por aproximadamente 1 hora
- Transcurrido el tiempo se procedió a inyectar las soluciones con respecto al tolueno puro por duplicado, obteniendo los puntos para cada concentración
- Con estos resultados el equipo calcula automáticamente el valor de Kcal y construye la curva ΔE vs C tomando como inicio el punto (0,0)
- La constante de calibración se definió mediante la siguiente fórmula.

$$K_{cal} = \frac{\text{Valor medido}}{\text{Concentración}}$$

Ecuación 6 Ecuación de k de calibración

Posteriormente, para determinar el peso molecular de cada muestra se siguió el siguiente procedimiento individualmente:

- Se prepararon soluciones de 5, 10, 15 y 20 mg/ml de cada fracción de cada crudo en tolueno
- Se programó el equipo a una temperatura de 70°C
- Se midió el blanco del equipo por duplicado inyectando tolueno puro en ambos termistores
- Se llevó a cabo la medición de cada una de las concentraciones con respecto al tolueno

- El software automáticamente calcula el peso molecular, la constante de la solución y la gráfica correspondiente.



Figura 20. VPO en funcionamiento

CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Gravedad API

El método de prueba estándar para determinar la gravedad API del petróleo crudo mediante el método de densímetro a 15.6 °C mostró los siguientes resultados:

Tabla 3
Valores de gravedad API

Tipo de crudo	Gravedad API	Densidad (g/cm³)
Auca	22.2	0.920
Coca Paraíso	23.2	0.914
Sacha Central	25.3	0.902

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 3, los crudos Coca Paraíso y Sacha Central se considerarían en el rango de los crudos medianos, por el contrario el crudo Auca estaría en el rango de los crudos pesados. A demás se puede observar que la densidad no varía en gran medida, esto se podría dar debido a que los crudos estudiados lograron estar en condiciones similares de temperatura y presión en el yacimiento, así como también tener valores idénticos de gas disuelto o solución de gas en el petróleo.

4.2. Fracciones SARA

Con la finalidad de caracterizar las fracciones SARA individualmente de los crudos analizados, se llevó a cabo los procesos de obtención detallados en secciones anteriores, iniciando a partir de la precipitación de sus asfaltenos y la obtención de maltenos, seguido de la extracción soxhlet para la obtención de las resinas tipo I de los precipitados. Culminado este proceso se procedió a cuantificar las fracciones anteriormente dichas por medio de porcentajes peso/peso en relación al crudo inicialmente medido. Dichos resultados se presentan a continuación en la tabla 4.

Tabla 4
Porcentajes peso/peso de la precipitación de asfaltenos

	Crudo (g)	Maltenos (%p)	Resinas tipo I (%p)	Asfaltenos (%p)
Coca Paraíso	94.435	91.345	1.862	6.790
Sacha	89.256	91.637	1.806	6.555
Central				
Auca	88.147	88.774	2.811	8.415

Al evaluar los resultados presentados en la tabla 4 se aprecia que los crudos Coca Paraíso y Sacha Central contienen menor cantidad de resinas tipo I y asfaltenos, caso contrario del crudo Auca, lo cual sería teóricamente lógico debido a que estas fracciones están directamente relacionadas con su viscosidad y por ende con su carácter de crudos medianos y pesado respectivamente.

Una vez obtenida la muestra de maltenos, se procedió a realizar una cromatografía de adsorción líquida en columna con el fin de separar cada fracción por medio de solventes de diferente polaridad y con una fase estacionaria de sílica gel. La cuantificación de las fracciones para cada crudo se realizó en porcentaje de peso con respecto a la muestra de maltenos colocados inicialmente en la columna, como se muestra a continuación en la tabla 5.

Tabla 5

Porcentajes en peso de saturados, aromáticos y resinas tipo II

	Maltenos	Saturados	Aromáticos	Resinas II
	(g)	(%p)	(%p)	(%p)
Coca	4.03	72.288	11.96	15.781
Paraiso				
Sacha	4.04	77.99	7.747	14.257
Central				
Auca	4.11	68.00	14.136	17.858

Los datos presentados por la tabla 5 revelan que el crudo Auca contiene una menor cantidad de saturados y una mayor cantidad de asfaltenos lo que era de esperarse, debido a que este crudo es el que presenta una viscosidad más elevada con relación a los otros dos crudos. En el caso del porcentaje de saturados, no es posible establecer una orientación ya que en todos los casos de fraccionamiento se obtuvieron valores diferentes sin tendencia aparente, esto puede ser debido al tamaño de partícula en la fase estacionaria de la columna, ya que a menor tamaño de las partículas mayor es la proporción en peso de los compuestos aromáticos obtenidos, esto es atribuido a la facilidad de adsorción de estos compuestos sobre las partículas que presentan mayor área superficial.

Para todos los casos, las fracciones de saturados presentaron una coloración amarillenta. La fracción de aromáticos obtenida mostro un color rojizo, en tanto que las resinas presentaron un color marrón oscuro muy parecido a la muestra inicial de maltenos.

4.3. Caracterización de las fracciones

Con el fin de elaborar un estudio completo que permita observar las características físico-químicas de cada fracción, encontrando sus principales diferencias y posteriormente realizar un análisis comparativo, se presentaran los resultados de la cromatografía gaseosa, espectroscopia infrarroja y osmometría de presión de vapor.

De la metodología experimental descrita en la sección 3.5 se derivan los siguientes resultados:

4.3.1. Cromatografía gaseosa

El procedimiento desarrollado para la obtención de los resultados descritos a continuación se realizó en el laboratorio de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador, siguiendo norma ASTM 4686.

Este estudio se lo llevo a cabo solo para las fracciones de saturados y aromáticos en cada crudo, debido a que, las fracciones de resinas y asfaltenos a causa de su gran estructura molecular contienen un sin número de componentes muy difícil de caracterizarlos, los cuales aportan de una manera nula o casi nula a la industria petroquímica.

Fracción Saturada

- Crudo Sacha Central

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
15.695	665.3	2-methylhexane	0.0286	1.146
16.713	674.2	3-methylhexane	0.0513	2.057
20.262	701.7	heptane	91.0064	3.6512E+03
23.145	720.8	methylcyclohexane	0.1259	5.154
30.289	759.5	3-methyl-3-ethylpentane	0.0606	2.482
33.746	775.0	2-methylheptane	0.0271	1.091
40.182	800.4	n-octane	0.0567	2.278
44.426	834.0	ethylcyclohexane	0.0330	1.353
44.937	837.8	2,6-dimethylheptane	0.0253	1.019
45.222	839.9	1,1,3-trimethylcyclohexane	0.0601	2.458
54.100	900.0	n-nonane	0.0655	2.639
58.011	939.5	I14	0.0525	2.120
58.753	946.7	3,6-dimethyloctane	0.0259	1.046
60.881	966.9	I16	0.0548	2.211
61.150	969.4	I17	0.0308	1.243
61.776	975.2	N35	0.0355	1.454
62.465	981.5	I19	0.0814	3.285
62.900	985.4	I20	0.0334	1.347
64.537	1000.0	n-decane	0.1760	7.105
66.519	1023.7	sec-butylcyclohexane	0.0434	1.779
69.805	1061.4	I37	0.0284	1.149
70.073	1064.4	I38	0.0360	1.456
70.242	1066.3	-	0.0353	1.425
70.916	1073.7	I40	0.0894	3.612
71.253	1077.4	-	0.0304	1.229
71.390	1078.9	I41	0.0559	2.257
71.831	1083.8	I43	0.0300	1.214
73.336	1100.0	n-undecane	0.2737	11.05
77.242	1151.0	1t-M-2-(4-MP)cyclopentane	0.0319	1.306
80.495	1191.6	A5	0.0835	3.543
81.184	1200.0	n-dodecane	0.4587	18.55
88.382	1300.0	n-tridecane	0.4319	17.486
89.308	1314.3	-	0.1058	4.285
95.088	1400.0	n-tetradecane	0.4620	18.705

Figura 21. Componentes saturados obtenidos en la cromatografía gaseosa crudo Sacha Central

- Crudo Coca Paraíso

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
14.324	652.3	3,3-dimethylpentane	0.0349	1.281
15.696	665.3	2-methylhexane	1.9858	72.969
15.865	666.8	2,3-dimethylpentane	0.7714	28.347
16.716	674.3	3-methylhexane	6.3385	232.911
17.453	680.4	1c,3-dimethylcyclopentane	0.1174	4.403
17.806	683.3	1t,3-dimethylcyclopentane	0.1311	4.917
18.015	684.9	3-ethylpentane	1.2037	44.231
18.161	686.1	1t,2-dimethylcyclopentane	0.2822	10.580
18.413	688.0	2,2,4-trimethylpentane	0.2441	8.989
20.170	701.0	n-heptane	39.7110	1.4592E+03
23.137	720.8	methylcyclohexane	3.7364	140.097
23.861	725.2	2,2-dimethylhexane	3.5067	129.115
25.395	734.2	ethylcyclopentane	2.8577	107.150
25.921	737.1	2,5-dimethylhexane	2.8331	104.314
26.284	739.1	2,4-dimethylhexane	3.9177	144.245
27.279	744.4	1c,2t,4-trimethylcyclopentane	0.1767	6.627
27.653	746.4	3,3-dimethylhexane	0.3756	13.828
28.293	749.7	2,3,3-trimethylpentane	0.3063	11.276
28.903	752.8	1t,2c,3-trimethylcyclopentane	0.0567	2.128
29.607	756.2	2,3,4-trimethylpentane	0.0414	1.523
32.319	768.8	1c,2c,4-trimethylcyclopentane	0.1163	4.362
33.759	775.1	4-methylheptane	0.1224	4.506
34.047	776.3	-	0.0675	2.485
35.260	781.4	3-methylheptane	0.1700	6.261
54.096	899.9	n-nonane	0.0950	3.503
58.010	939.5	I14	0.0552	2.040
59.772	956.5	1,4-methylethylbenzene	0.0353	1.392
60.877	966.9	I16	0.0669	2.475
61.140	969.3	I17	0.0605	2.237
61.584	973.4	3-ethyloctane	0.0308	1.140
61.905	976.4	3-methylnonane	0.0440	1.626
64.535	1000.0	n-decane	0.3199	11.82
66.519	1023.7	sec-butylcyclohexane	0.0802	3.008
73.332	1100.0	n-undecane	0.6914	25.585
81.180	1199.9	n-dodecane	0.7344	27.203
88.381	1300.0	n-tridecane	0.8388	31.102
95.087	1400.0	n-tetradecane	0.6764	25.079
96.099	1304.6	-	0.0394	1.461

Figure 22. Componentes saturados obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Coca Paraíso

- Crudo Auca

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
16.709	674.2	3-methylhexane	0.0406	1.591
20.235	701.5	n-heptane	72.9450	2.8580E+03
23.148	720.8	methylcyclohexane	0.1078	4.309
30.295	759.5	3-methyl-3-ethylpentane	0.1676	6.702
33.761	775.1	4-methylheptane	0.0418	1.641
35.118	780.8	1c,3-dimethylcyclohexane	0.0348	1.390
38.645	794.5	1t,2-dimethylcyclohexane	0.0267	1.068
40.185	800.4	n-octane	0.0898	3.525
44.431	834.0	ethylcyclohexane	0.0533	2.129
44.946	837.9	2,6-dimethylheptane	0.0420	1.654
45.227	840.0	1,1,3-trimethylcyclohexane	0.0969	3.874
54.103	900.0	n-nonane	0.0638	2.511
58.015	939.6	I14	0.0337	1.330
60.878	966.9	I16	0.0320	1.261
62.460	981.4	I19	0.0487	1.918
64.538	1000.0	n-decane	0.0935	3.686
88.386	1300.1	n-tridecane	0.4885	19.314
95.090	1400.1	n-tetradecane	0.4750	18.779

Figure 23. Componentes saturados obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Auca

Las tablas mostradas anteriormente señalan la presencia de una cantidad importante de hidrocarburos ligeros presentes en la muestra por debajo de C9 (hasta aproximadamente por el tiempo de retención 54 segundos). Estos datos indican que existe una baja ebullición de los compuestos lo cual se vuelve muy valioso para las refinerías ya que afectan directamente el rendimiento y por tanto, pueden alterar las decisiones sobre los productos finales.

Los crudos Sacha Central y Auca contienen el compuesto n-octano a un tiempo de retención de 40 segundos aproximadamente, el cual es utilizado ampliamente en la industria de combustibles, este compuesto no se encuentra presente en el crudo Coca Paraíso ya que podría existir una degradación de hidrocarburos, o simplemente fueron

las condiciones de yacimiento o envejecimiento que presento el crudo. Esto también explicaría la gran presencia de compuestos con carbonos terciarios y cuaternarios.

La composición de las fracciones saturadas de los crudos no varía con gran significancia, a excepción del crudo Auca, el cual presenta menor número de compuestos a comparación de los otros crudos estudiados. Pero en términos generales los tres crudos presentan similares componentes como parafinas lineales, cíclicas, isoparafinas, naftenos: como por ejemplo el n-nonano y el metil ciclohexano usados en la industria petroquímica.

En los datos presentados existieron compuestos que no pudieron ser asociados con un componente de la base de datos debido a que esta es limitada, por lo tanto no fueron reconocidos por el equipo.

Fracción de Aromáticos

- Crudo Sacha Central

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
16.713	674.2	3-methylhexane	0.0513	2.057
20.262	701.7	heptane	27.2190	2.058E+03
23.145	720.8	methylcyclohexane	0.1259	5.154
30.605	761.0	toluene	72.591	2.482E+03
58.011	939.5	I14	0.0525	2.120
58.753	946.7	3,6-dimethyloctane	0.0259	1.046
59.190	950.9	N32	0.0275	1.125
59.771	956.5	1,4-methylethylbenzene	0.0374	1.609
60.881	966.9	I16	0.0548	2.211
62.465	981.5	I19	0.0814	3.285
62.900	985.4	I20	0.0334	1.347
65.056	1006.3	1,2,3-trimethylbenzene	0.0568	2.442
65.567	1012.4	1,4-methyl-i-propylbenzene	0.0240	1.026
66.792	1026.9	1,2-methyl-i-propylbenzene	0.0998	4.268
67.214	1031.8	N40	0.0388	1.589
68.214	1043.3	1,3-methyl-n-propylbenzene	0.0417	1.785
68.422	1045.7	1,4-diethylbenzene	0.0460	1.968
69.041	1052.8	t-decahydronaphthalene	0.0263	1.075
69.311	1055.8	N41	0.0355	1.453
70.379	1067.8	1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	0.0718	3.072
72.589	1092.0	1,4-methyl-t-butylbenzene	0.0653	2.782
72.973	1096.1	1,2-ethyl-i-propylbenzene	0.0244	1.041
73.564	1103.0	1,4-ethyl-i-propylbenzene	0.0132	1.044
73.882	1107.3	1,2-methyl-n-butylbenzene	0.0259	1.103
74.012	1109.0	1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.0279	1.195
74.914	1120.9	-	0.0557	2.251
75.346	1126.6	5-methylindan	0.0756	3.234
76.033	1135.5	1,2-ethyl-n-propylbenzene	0.0547	2.329
76.403	1140.3	1,3-methyl-n-butylbenzene	0.0949	4.043
76.691	1144.0	s-pentylbenzene	0.0238	1.015
76.837	1145.8	-	0.0275	1.113
76.983	1147.7	n-pentylbenzene	0.0295	1.255
77.765	1157.7	1,2-di-i-propylbenzene	0.0758	3.217
77.864	1158.9	1,4-di-i-propylbenzene	0.0355	1.509
78.168	1162.7	tetrahydronaphthalene	0.0443	1.924
78.284	1164.2	-	0.0659	2.665
78.495	1166.9	naphthalene	0.0600	2.686
78.666	1169.0	1-t-butyl-3,5-dimethylbenzene	0.0293	1.246
78.836	1171.1	-	0.0299	1.210
79.003	1173.2	1,4-ethyl-t-butylbenzene	0.0667	2.831
79.182	1175.4	-	0.0678	2.742
79.631	1181.0	-	0.1068	4.316
79.894	1184.2	I47	0.0654	2.787
80.063	1186.3	I48	0.0306	1.303
80.202	1188.0	1,3-di-n-propylbenzene	0.0612	2.598
80.495	1191.6	A5	0.0835	3.543
84.023	1240.4	1,4-methyl-n-pentylbenzene	0.0487	2.067
84.218	1243.2	-	0.0347	1.403
84.938	1253.2	n-hexylbenzene	0.0528	2.240
86.365	1272.8	1,2,3,4,5-pentamethylbenzene	0.0779	3.319

Figure 24. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Sacha Central

- Crudo Auca

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
20.237	701.5	n-heptane	40.989	2.9682E+03
30.516	760.6	toluene	46.930	3.4026E+03
32.337	768.9	1c,2c,4-trimethylcyclopentane	0.0231	1.705
33.764	775.1	4-methylheptane	0.0356	2.584
34.060	776.4	-	0.0164	1.190
35.265	781.4	1t,4-dimethylcyclohexane	0.0553	4.085
45.221	839.9	1,1,3-trimethylcyclohexane	0.0180	1.333
52.028	886.9	N18	0.0323	1.210
56.933	928.9	N29	0.0493	1.849
59.295	951.9	N32	0.0587	2.201
59.772	956.5	1,4-methylethylbenzene	0.0353	1.392
61.776	975.2	N35	0.0769	2.883
62.658	983.2	1,2,4-trimethylbenzene	0.0497	1.959
65.056	1006.3	1,2,3-trimethylbenzene	0.0640	2.520
65.336	1009.6	1,3-methyl-i-propylbenzene	0.0259	1.016
65.560	1012.3	1,4-methyl-i-propylbenzene	0.0413	1.619
66.166	1019.5	2-3-dihydroindene	0.0472	1.888
66.789	1026.8	1,2-methyl-i-propylbenzene	0.1484	5.813
67.210	1031.7	N40	0.0696	2.608
67.964	1040.5	1,3-diethylbenzene	0.0263	1.029
68.213	1043.3	1,3-methyl-n-propylbenzene	0.0702	2.751
68.422	1045.7	1,4-diethylbenzene	0.0424	1.662
69.039	1052.8	t-decahydronaphthalene	0.0576	2.158
69.313	1055.9	N41	0.0550	2.063
70.239	1066.2	-	0.0516	1.908
70.380	1067.8	1,4,dimethyl-2-ethylbenzene	0.1062	4.162
72.046	1086.1	-	0.0598	2.214
72.270	1088.5	-	0.0668	2.471
72.432	1090.3	-	0.0639	2.363
72.591	1092.0	1,4-methyl-t-butylbenzene	0.0985	3.843
72.745	1093.7	1,2-dimethyl-3-ethylbenzene	0.0465	1.820
72.976	1096.1	1,2-ethyl-i-propylbenzene	0.1113	4.342
73.679	1104.6	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0.2377	9.312
73.882	1107.3	1,2-methyl-n-butylbenzene	0.1479	5.768
74.018	1109.1	1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.2110	8.267
74.495	1115.4	-	0.5890	21.798
74.914	1120.9	-	0.4776	17.678
75.352	1126.7	5-methylindan	0.8073	31.627
76.027	1135.4	1,2-ethyl-n-propylbenzene	0.2293	8.945
76.398	1140.2	1,3-methyl-n-butylbenzene	0.1359	5.300
76.531	1141.9	1,3-di-i-propylbenzene	0.0315	1.226
76.686	1143.9	s-pentylbenzene	0.0493	1.922
76.832	1145.8	-	0.0418	1.549
76.988	1147.8	n-pentylbenzene	0.0493	1.923
77.413	1153.2	-	0.0292	1.080
77.579	1155.3	1,2-di-i-propylbenzene	0.0307	1.194
77.761	1157.6	-	0.1208	4.473
77.861	1158.9	1,4-di-i-propylbenzene	0.0741	2.882
78.163	1162.7	tetrahydronaphthalene	0.0951	3.780
78.282	1164.2	-	0.0863	3.195
78.494	1166.8	naphthalene	0.1282	5.256
78.654	1168.8	1-t-butyl-3,5-dimethylbenzene	0.0769	2.990
78.842	1171.2	-	0.0555	2.056

Figura 25. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Auca

- Crudo Coca Paraíso

Time	Index	Component	Mass %	Peak Area
20.164	701.0	n-heptane	14.4176	1.2644E+03
30.682	761.4	toluene	81.0376	7.1153E+03
52.003	886.7	N18	0.0339	1.355
61.787	975.3	N35	0.0252	1.007
65.057	1006.3	1,2,3-trimethylbenzene	0.0343	1.438
66.792	1026.9	1,2-methyl-i-propylbenzene	0.0618	2.580
70.384	1067.8	1,4-dimethyl-2-ethylbenzene	0.0632	2.641
72.593	1092.0	1,4-methyl-t-butylbenzene	0.0360	1.497
74.033	1109.3	1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.0364	1.519
74.145	1110.8	-	0.0492	1.941
74.920	1121.0	-	0.0914	3.607
75.368	1126.9	5-methylindan	0.2906	12.137
76.405	1140.3	1,3-methyl-n-butylbenzene	0.0642	2.672
77.577	1155.3	1,2-di-i-propylbenzene	0.0242	1.003
77.769	1157.7	-	0.0666	2.628
77.863	1158.9	1,4-di-i-propylbenzene	0.0399	1.654
78.172	1162.8	tetrahydronaphthalene	0.0455	1.930
78.284	1164.2	-	0.0696	2.749
78.499	1166.9	naphthalene	0.0713	3.118
78.651	1168.8	1-t-butyl-3,5-dimethylbenzene	0.0577	2.392
78.840	1171.2	-	0.0467	1.844
79.011	1173.3	1,4-ethyl-t-butylbenzene	0.0897	3.719
80.192	1187.9	1,3-di-n-propylbenzene	0.0802	3.326
80.504	1191.7	A5	0.0830	3.442
80.945	1197.1	A6	0.0778	3.225
84.038	1240.7	1,4-methyl-n-pentylbenzene	0.0764	3.166
86.363	1272.8	1,2,3,4,5-pentamethylbenzene	0.2816	11.712
86.702	1277.4	-	0.0318	2.810
88.255	1298.3	1-methylnaphthalene	0.3137	30.469
89.482	1316.9	-	0.0760	6.725

Figura 26. Componentes aromáticos obtenidos de la cromatografía gaseosa crudo Coca Paraíso

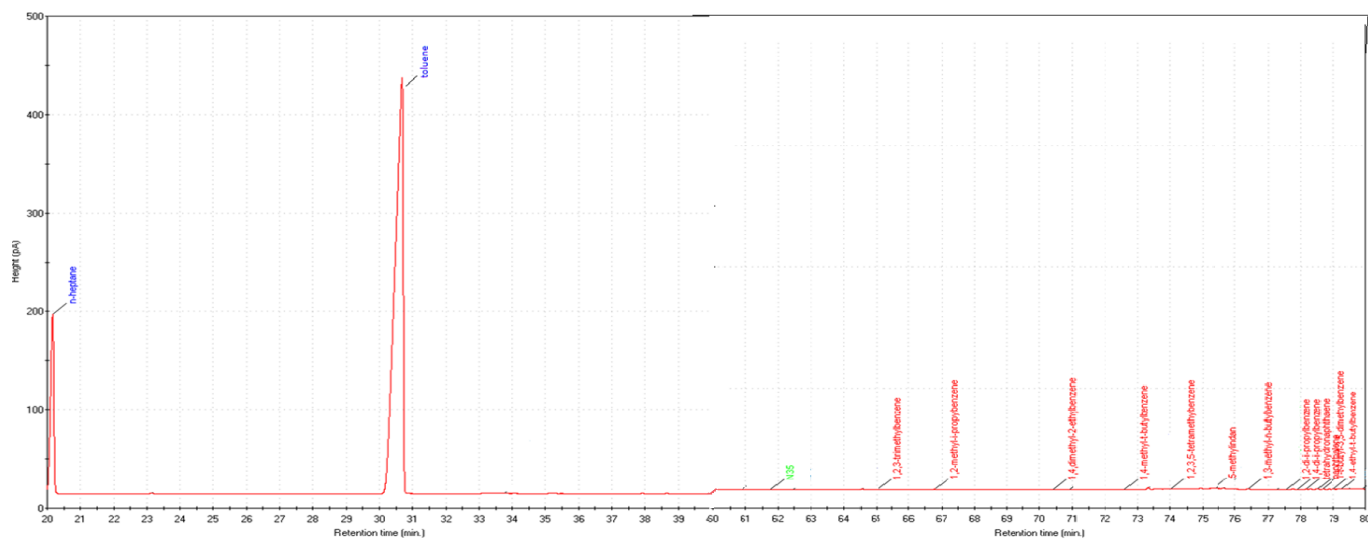


Figura 27. Cromatograma aromáticos crudo Coca Paraíso

NOTA: Las muestras de saturados y aromáticos fueron analizadas con el solvente mediante el cual se fraccionó.

La fracción de aromáticos tiene similitudes apreciables entre cada crudo. La mayor característica de los datos presentados, es la cantidad de compuestos o derivados del benceno apreciables tanto en la tabla de datos como en los cromatogramas lo que indica una tendencia de sustitución heterolítica formando varios derivados con sustituyentes alquilo a diferentes tiempos de retención lo cual puede afectar la reactividad de los anillos aromáticos.

En el crudo Coca Paraíso se logra apreciar un déficit notable de compuestos aromáticos en comparación con los de más crudos, esto podría causar que el crudo sea sensible a la floculación y por ende a la precipitación de sus asfaltenos. Además se puede distinguir en el cromatograma de la fig. 27 una brecha en los tiempos de retención del segundo 30 al 52, en donde existen compuestos saturados que están presentes en los otros crudos estudiados.

Al igual que en la fracción de saturados, el equipo utilizado no reconoció la totalidad de los compuestos presentes en la fracción, por lo que en las tablas presentadas anteriormente como en los cromatogramas ubicados en la parte de anexos, existen espacios en blanco de compuestos no identificados

4.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para la obtención de los espectros se siguió la metodología utilizada en la sección 3.5.2, debido a la similitud de los espectros tanto para resinas como para asfaltenos, en esta sección serán resaltadas las diferencias más importantes encontradas.

Resinas

- Crudo Auca

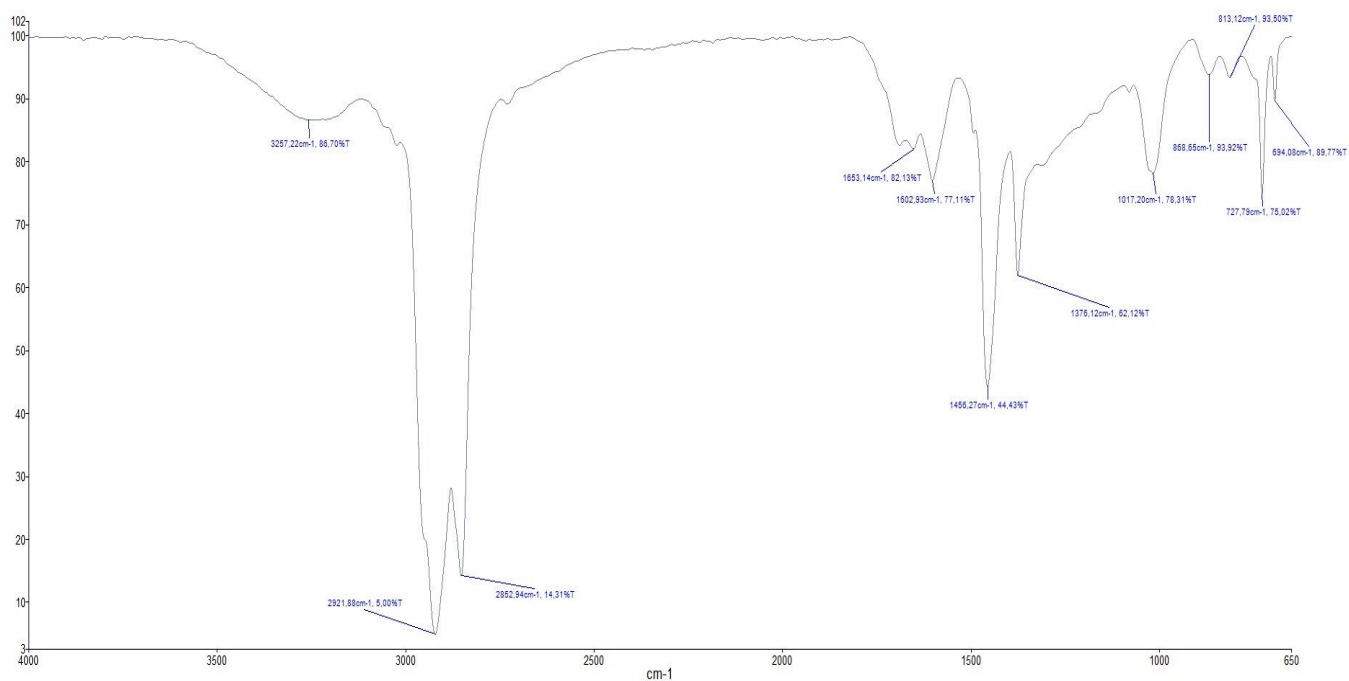


Figure 28. Espectro IR de resinas crudo Auca

- Crudo Coca Paraíso

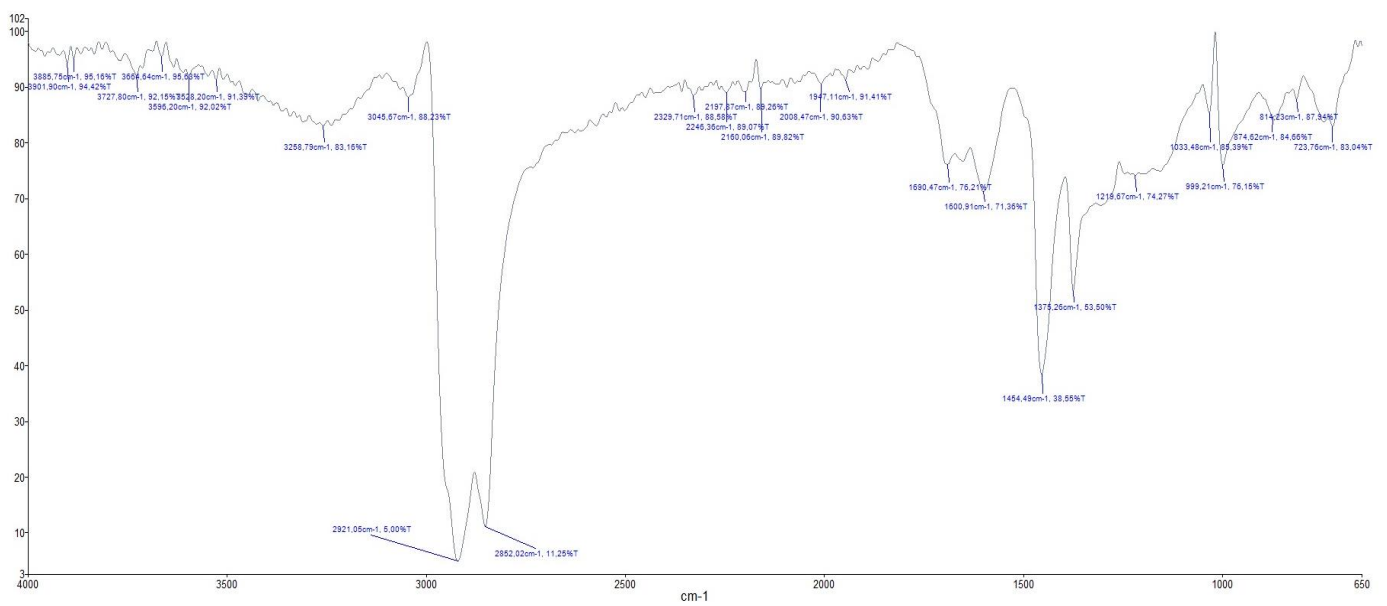


Figura 29. Espectro IR de resinas crudo Coca Paraíso

- Crudo Sacha Central

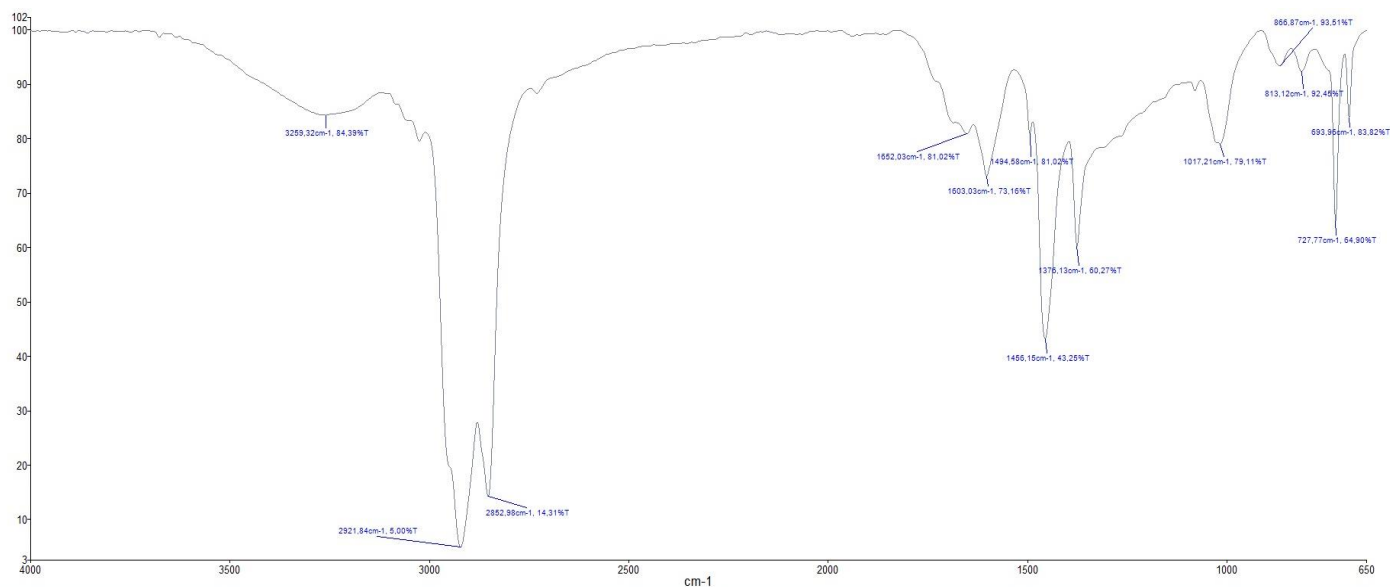


Figure 30. Espectro IR de resinas crudo Sacha Central

Las figuras 27, 28, 29 muestran el espectro de las resinas obtenidas de cada crudo, en donde se puede observar una intercalación de varias señales, las cuales corresponden a frecuencias de vibración de los diferentes enlaces. Se tomó en cuenta las señales más importantes a fin de complementar la información molecular de las fracciones analizadas. A continuación se muestra la tabla 7879, que resume las señales más relevantes en los espectros de IR para el análisis propuesto con sus respectivos intervalos de frecuencia.

Tabla 6

Señales características encontradas en las resinas

Frecuencias (cm^{-1})	Tipos de enlaces característicos
---	---

3650–3200	O-H st fenoles, derivados de ácidos carboxílicos, aminas y/o amidas de intensidad variable.
3450–3200	N-H st Compuestos heteroaromáticos
3090-2860	C-H st Cicloalcanos y compuestos alifáticos de grupos CH ₂ y CH ₃ Ar C-H st hidrocarburos aromáticos
1750-1600	C=O st Cetonas, ácidos, esterés y amidas
1625-1575	C=C asociado a sistemas conjugados y aromáticos
1470-1430	CH ₃ δ asimétrico
1475-1450	CH ₂ δ
1395-1365	CH ₃ δ sy Doblete en compuestos con grupos metilo geminales
1450-1200	O-H δ bandas indicativas de vibraciones en el plano de fenoles y éteres
1225-980	S=O st grupos sulfóxidos
900-650	C-H δ perteneciente a compuestos fuera del plano aromáticos, alcanos, y ciclohexanos

Los datos mostrados en la tabla 6 evidencian bandas características de hidrocarburos como el enlace C=C el cual revela la presencia de sistemas conjugados y aromáticos en un rango de 1625-1575.

Se puede observar frecuencias de estiramiento como: O-H que tiene alrededor de 3650-3200 características en fenoles, derivados de ácidos carboxílicos, aminas y amidas; también se pueden encontrar enlaces N-H en un rango de 3450-3200 los cuales simbolizan a compuestos heteroatomicos ya que se encuentran desplazados por la formación de enlaces hidrogeno. Igualmente, se encuentran bandas entre 1750-1600 las cuales pertenecen a enlaces C=O de compuestos como cetonas, ácidos, esterés y amidas; así como también enlaces S=O que rodean los 1225-980 lo cual nos indica la presencia de grupos sulfóxidos en el compuesto. Finalmente se puede encontrar

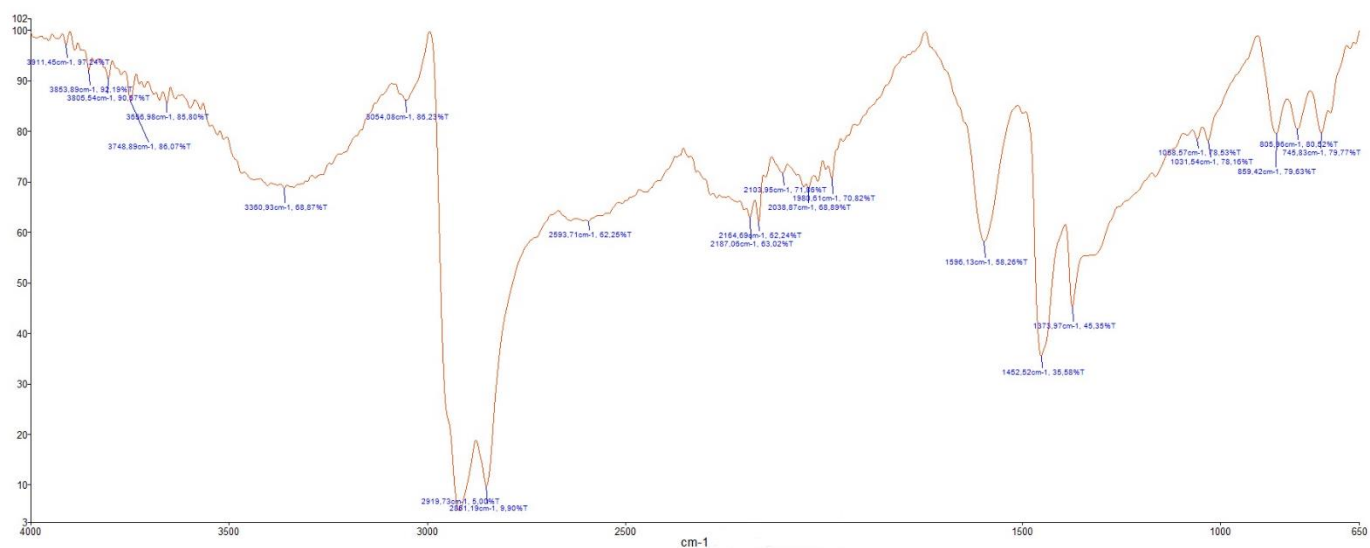
enlaces C-H vinculados a cicloalcanos y compuestos alifáticos de grupos CH₃ Y CH₂; como también ar C-H que representa a los hidrocarburos aromáticos con una banda entre 3090-2860.

En los datos presentados de los espectros IR, adicionalmente se encuentran vibraciones de deformación tanto asimétrica como simétrica de los grupos metilo alrededor de 1470 y 1395 respectivamente; como también enlaces O-H representando a bandas características de éteres con una longitud de 1450-1200. En este tipo de vibraciones se añade el enlace C-H de compuestos fuera del plano (oop) como: aromáticos, alcanos y ciclohexanos.

Los tres crudos estudiados presentan características similares en cuanto a los espectros IR, pero existe una diferencia en el crudo Sacha Central, ya que no cuenta con las bandas entre 3090-2860 perteneciente a los enlaces C-H st y Ar C-H st.

Asfaltenos

- Crudo Auca



- Crudo Coca Paraíso



Figura 31. Espectro IR de asfaltenos crudo Auca

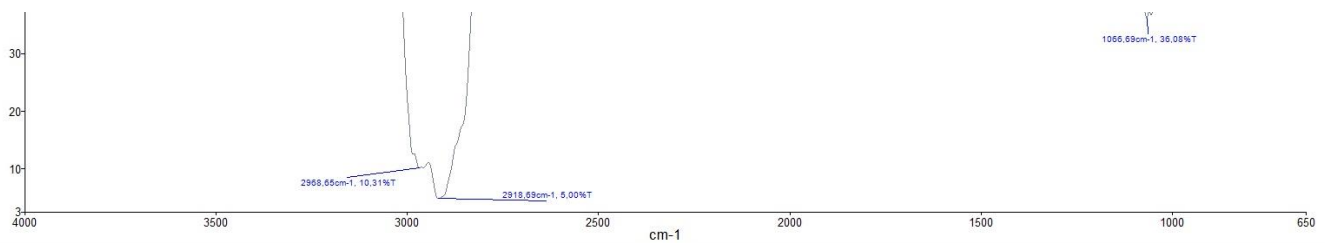


Figura 32. Espectro IR de asfaltenos crudo Coca Paraíso

- Crudo Sacha Central

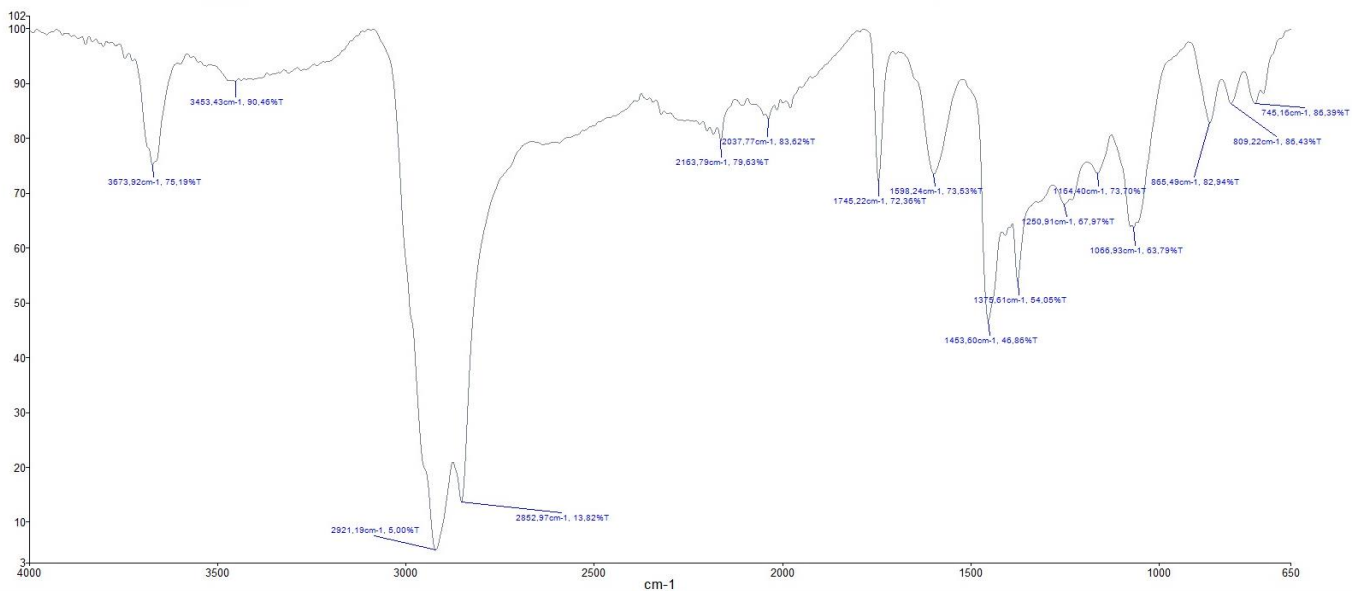


Figure 33. Espectro IR de asfaltenos crudo Sacha Central

Los espectros IR de los asfaltenos mostrados anteriormente, no tienen una gran diferencia con las resinas debido a que estos compuestos son pequeños fragmentos de kerógeno o al menos tienen los mismos orígenes que el mismo y, por lo tanto, se podría anticipar una relación. De manera similar, se puede esperar una similitud en el material expulsado de la misma cuenca de sedimentos. Además existe evidencia de que los aspectos estructurales de los constituyentes de la fracción de resina pueden diferir muy poco de los de la fracción de asfaltenos correspondiente, siendo la diferencia principal la proporción de carbono aromático dentro de cada fracción y relación con las funciones carbonilo. (Taylor, Andersen, Speight, Andersen, & Speight, 2007)

Entre las principales diferencias entre los espectros de resinas y asfaltenos se encuentra una banda entre 1075-1060 que puede pertenecer a los enlaces C=C=C simétrico característico de los alenos, cabe mencionar que el crudo Auca carece de este enlace; adicionalmente contienen una banda en 2260-2130 la cual se la puede adjudicar a los cianatos con un enlace $OC \equiv N$.

4.3.3. Osmometría de presión de vapor

Con el fin de encontrar la masa molar de todas las fracciones de los crudos estudiados, se procedió a realizar una curva de calibración con benzil determinando el valor de la constante Kcal del equipo obteniendo un valor de 195.672 kg/mol

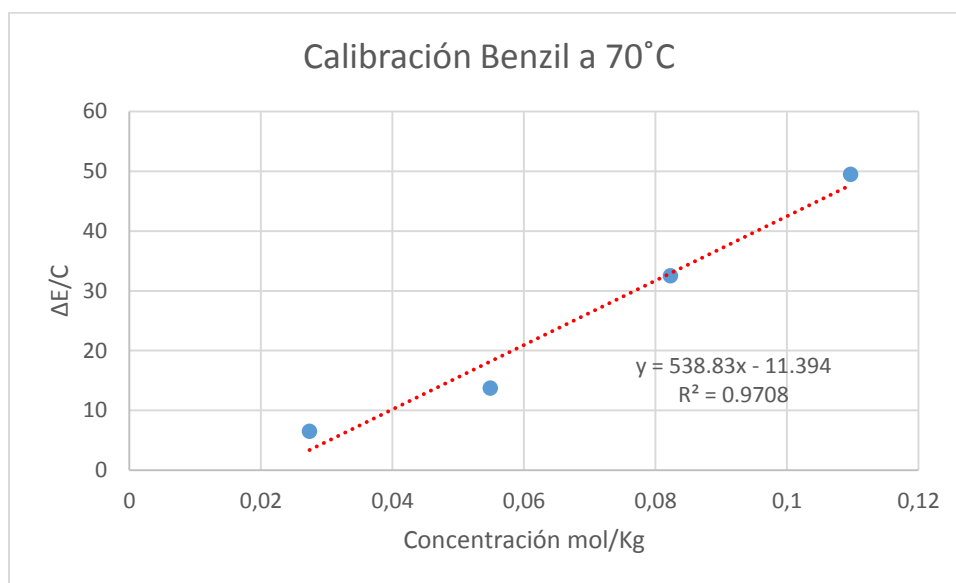


Figure 34. Curva de calibración con benzil

Una vez realizado la calibración con benzil, se procedió a medir cada fracción de crudo por duplicado utilizando el mismo solvente, obteniendo los resultados de las masas molares mostradas a continuación en la tabla 7

Tabla 7

Datos peso molecular de las fracciones

	Coca Paraíso (g/mol)	Auca (g/mol)	Sacha Central (g/mol)
Saturados	552.762±16.381	511.889±8.099	679.795±4.132
Aromáticos	866.810±6.335	824.597±12.680	765.235±30.179
Resinas	1192.619±39.572	1235.300±57.971	1199.851±13.241
Asfaltenos	2561.432±26.821	2740.509±3.838	2329.458±8.319

De acuerdo con los datos reportados se encontró que el peso molecular de las fracciones aumenta, en el orden de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Lo cual puede variar dependiendo del tipo de crudo. Los valores de los pesos moleculares dependerán del patrón de calibración, el método de separación de las fracciones, la temperatura utilizada en el equipo y principalmente de las concentraciones utilizadas en el momento de la medición.

El peso de las fracciones de resinas y asfaltenos es mayor en el crudo Auca con lo que se puede confirmar que es el más pesado de los tres, lo cual indica una mayor presencia del fenómeno de asociación intermolecular en los asfaltenos, el cual incrementa el valor del peso molecular de los mismos. Esto se puede dar por la presencia de luz solar y oxígeno, reduciendo el contenido y peso de las demás fracciones.

Como se indicó en el trabajo de Guerrero Candela & Suárez Ríos, 2005 en el caso que se aumente la temperatura de trabajo del equipo, los pesos moleculares de los asfaltenos disminuirán ya que existirán menos agregados asfalteno-asfalteno, caso contrario pasara con las de más fracciones, ya que estas aumentaran su peso molecular.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- El análisis SARA permite examinar los crudos por medio de sus fracciones, desde la más ligera (saturados) hasta la más pesada (asfaltenos), lo cual brinda información importante para futuros procesos de refinamiento, ya que al contener componentes en una cantidad considerable de n-parafinas y naftas, están aptos para aportar de buena manera en la formación de combustibles o derivados

similares a los mismos, así como también nos indica los problemas de precipitación de asfaltenos que pueden tener al momento de su transporte o comercialización.

- El crudo Auca en cantidades porcentuales contiene 19% y 11% más asfaltenos y resinas II respectivamente, a comparación con los crudos Sacha Central y Coca Paraíso, por lo tanto se puede concluir que es el crudo más pesado confirmando los análisis de gravedad API.
- Todos los crudos investigados presentaron una mayor cantidad de saturados que de aromáticos, esto se podría dar debido a la naturaleza del crudo (características en el yacimiento) y/o a la fase estacionaria (tamaño de partículas o tipo de material) en el momento del fraccionamiento SARA.
- Los pesos moleculares promedio de la fracción de asfaltenos demuestran que el crudo Auca es el más pesado con un valor de 2740.509 g/mol, seguido del crudo Coca Paraíso 2561.432 g/mol, y el más liviano el crudo Sacha Central con 2329.458 g/mol, estos pesos podrían variar de acuerdo a la fuente de materia orgánica que tuvieron los crudos.
- Los espectros IR y los porcentajes peso/peso del crudo Sacha central carece de manera notable de aromáticos en comparación de los crudos Auca y Coca Paraíso, esto puede ser debido al rompimiento de anillos por medio de alguna oxidación o envejecimiento del crudo.
- Según el análisis cromatográfico, el crudo Coca Paraíso es el que presenta un mayor contenido de saturados y aromáticos por lo tanto es una favorable fuente

para la industria petroquímica debido a que contiene compuestos hasta carbono C9 con un menor punto de ebullición, caso contrario del crudo Auca el cual abarca mayor cantidad de compuestos pesados como resinas y asfaltenos.

5.2. Recomendaciones

- Realizar un fraccionamiento SARA variando la silica gel como fase estacionaria y los solventes utilizados para la separación, con la finalidad de observar la cantidad de muestra recuperada de cada fracción.
- Desarrollar un estudio de estabilidad coloidal por medio de las fracciones obtenidas, con el fin de determinar qué tan propenso es el crudo a generar precipitados una vez extraído.

- Elaborar un fraccionamiento SARA utilizando crudos de menor gravedad API, conociendo así los problemas que pueden causar ese tipo de crudos.
- Efectuar el análisis de osmometría de presión de vapor con un distinto patrón de calibración y solvente, comparando los pesos obtenidos de cada una de las fracciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alejandra, M.-Á., Andreina, D. F.-R., Ernesto, R.-H., Narciso, P.-S., & Gladys, R.-P. (2016). *Efecto de la distribución de hidrocarburos SARA sobre las propiedades de residuales de vacío. Ingeniería, Investigación y Tecnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. doi: 10.1016/j.riit.2016.11.003
- ARIAS, D. F. S. (2012). *Caracterización físico-química de naftas producidas en la refinería estatal de esmeraldas, mediante cromatografía de gases*. Universidad Central del Ecuador.

Ashoori, S., Sharifi, M., Masoumi, M., & Mohammad Salehi, M. (2017). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), 209–213. doi: 10.1016/j.ejpe.2016.04.002

Caldas, A. (2012). *OPTIMIZACIÓN, ESCALAMIENTO Y DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO DE EXTRACCIÓN SÓLIDO LÍQUIDO*.

Chaudhuri, U. R. (2011). *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. Calcutta, India: Taylor & Francis Group.

Empresa publica de Hidrocarburos del Ecuador. (2013). *El petróleo en el Ecuador la nueva era*. (M. C. integral y Producción, Ed.). Quito.

Flórez, M. A., Guerrero, J. E., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2017). SARA analysis and Conradson carbon residue prediction of Colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, 966–970. doi: 10.1016/j.petrol.2017.06.007

García, S. C. (2015). *Investigacion_Petroleo*.

Guarderas, V. (2017). El diferencial del crudo. Recuerdo: 21/03/2019 Obtenido de <https://www.elcomercio.com/opinion/diferencial-crudo-petroleo-ecuador-opinion.html>

Guerrero Candela, N. M., & Suárez Ríos, G. E. (2005). *Determinación de pesos moleculares de fracciones pesadas del petróleo por VPO y GPC*. Universidad Industrial de Santander.

- Kirkland, L. R. S. J. J. (1979). *Introduction to Modern Liquid Chromatography* (Second Ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Luque, A. M. D. (1998). Soxhlet extraction of solid materials : an outdated technique with a promising innovative future, 369.
- Meléndez, L. V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J. A., Pachón, Z., & Mejía-Ospino, E. (2012). Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90–91, 56–60. doi: 10.1016/j.petrol.2012.04.016
- MORALES, N. K. C. (2002). *Caracterización de petróleos de México mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales*. Universidad Autónoma Del Estado De Hidalgo.
- Murgich, J. (1996). Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltene and Resins, 293(7), 68–76.
- Nava, M. (2014). Tipos de petróleo crudo según grado API (liviano a extrapesado). Recuperado: 27/04/2019 Obtenido de: <https://www.venelogia.com/archivos/9589/>
- Renovables, A. de E. de E. (2017). Renovables en el mundo y en Europa. Recuperado: 14/01/2019 Obtenido de <https://www.appa.es/energias-renovables/renovables-en-el-mundo-y-en-europa/>
- Salgado, Y. F. (2017). *CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE CRUDOS PROVENIENTES DE HIDRODESINTEGRACIÓN*. Instituto Politécnico

Nacional.

Sanchez-Minero, F., Ancheyta, J., Silva-Oliver, G., & Flores-Valle, S. (2013). Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. *Fuel*, *110*, 318–321. doi: 10.1016/j.fuel.2012.10.027

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (C. Learning, Ed.). México D.F.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. New York: CRC Press.

SPEIGHT, J. G+. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (4th ed.). Boca raton: Taylor & Francis Group.

Taylor, P., Andersen, S. I., Speight, J. G., Andersen, S. I., & Speight, J. G. (2007). PETROLEUM RESINS: SEPARATION , CHARACTER , AND ROLE IN PETROLEUM, (September 2013), 37–41.

Valbuena, V. (2009). “*Obtención y caracterización molecular de resinas tipo i y resinas tipo ii de crudos venezolanos.*” UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.

Wauquier, J.-P. (2004). *El Refino del Petróleo*. Madrid: Díaz de Santos.

ANEXOS



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: SANTIAGO JAVIER CLAVIJO GONZÁLEZ.

En la ciudad de Latacunga, a los 26 días del mes de junio del 2019.

Aprobado por:

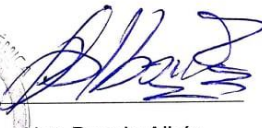

MSc. Eduardo D. Luna

DIRECTOR DEL PROYECTO


Ph.D. Roman Rodríguez

DIRECTOR DE CARRERA

Certificado por:


Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO