



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉTODOS APLICADOS EN LA PREVENCIÓN DE LA PRECIPITACIÓN  
Y USO DE INHIBIDORES EN EL TRATAMIENTO A LOS ASFALTENOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A:

PEDRO JAVIER LÓPEZ



DIRECTOR DE TESIS: M. en C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ

MÉXICO D.F

Junio 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN  
60-I-616

**SR. PEDRO JAVIER LÓPEZ**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M.C. Miguel Márquez Martínez y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**MÉTODOS APLICADOS A LA PREVENCIÓN DE LA PRECIPITACIÓN Y USO DE  
INHIBIDORES EN EL TRATAMIENTO A LOS ASFALTENOS**

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVO**

**I GENERALIDADES**

**II ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DE LOS  
ASFALTENOS**

**III MÉTODOS DE ESTUDIO EMPLEADOS PARA  
CARACTERIZAR A LOS ASFALTENOS**

**IV MÉTODOS DE CONTROL Y SOLUCIÓN DEL DAÑO  
CAUSADO POR LOS ASFALTENOS**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

**APÉNDICE**

**BIBLIOGRAFÍA**

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

Cd. Universitaria, D. F., a 27 de mayo de 2008

EL DIRECTOR

**MTRO. JOSÉ GONZÁLO GUERRERO ZEPEDA**

RJPYS\*tjh



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIRECCION






**Notificación de Jurado y Fecha para Examen Profesional**

Director General de Administración Escolar  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Presente.

Por este conducto le comunico que el día 26 de Junio de 2009 a las 12:00 horas, se llevará a cabo en esta Facultad el Examen Profesional del señor JAVIER LOPEZ PEDRO con número de cuenta 08004722-7 en la carrera de INGENIERÍA PETROLERA quien presenta :

" METODOS APLICADOS EN LA PREVENCIÓN DE LA PRECIPITACION Y USO DE INHIBIDORES EN EL TRATAMIENTO A LOS ASFALTENOS "

Debido a que dicha persona ha cumplido con los requisitos que establece el Reglamento General de Exámenes, esta Dirección le asigna el jurado integrado por los profesores:

- PRESIDENTE: ING. MANUEL VILLAMAR VIGUERAS 
- VOCAL: M.C. MIGUEL MARQUEZ MARTINEZ 
- SECRETARIO: QUIM MARIA GUADALUPE CONTRERAS ORDAZ 
- 1o. SUPLENTE: DRA. ROCIO DE LA TORRE SANCHEZ 
- 2o. SUPLENTE: ING. ALEJANDRO CORTES CORTES 

Al asentar la firma cada uno de los miembros del jurado se compromete a estar presente a la hora y fecha del examen (Art. 56 inciso del Estatuto del Personal Académico de la UNAM) por lo que solicito, de la manera más atenta, se elabore el acta respectiva para asentar el resultado del examen.

Atentamente,  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 12 de Junio de 2009.  
EL DIRECTOR

Mtro. José Gonzalo Guerrero Zepeda

JGGZ' MFB' ICH 



R E C I B I

FACULTAD DE INGENIERIA  
SSA  
COORDINACIÓN DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES

EP-7

## **DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS**

### **A la Universidad Nacional Autónoma de México**

Agradezco por haberme permitido formar parte de su grupo de universitarios y ser un universitario con el propósito de lograr una profesión y hacerme sentir su lema.

### **A la Facultad de Ingeniería.**

Gracias por darme la oportunidad de pertenecer y formar parte de su amplio grupo de estudiantes, por todos esos días que se me abrieron las puertas de sus aulas para cumplir con mis horarios de clases y formarme como ingeniero.

### **A mis profesores.**

Agradezco a todos los Ingenieros que con su empeño y dedicación me transmitieron sus conocimientos y experiencias, contribuyendo con ello a mi formación profesional.

### **A mis compañeros y amigos**

Gracias por darme la oportunidad de haber disfrutado de su compañía y con ello no sentirme sólo, y por todo su apoyo en el camino estudiantil. Juan Alemán Moreno, Miguel A. López Cruz, Hugo Carrillo, Jesús Martínez y Fernando Ramos.

### **A mi director de Tesis**

M. en I. Miguel Márquez Martínez gracias por su apoyo y tiempo que me dedico para la realización de este trabajo.

### **Al Il. personal de la compañía Rotenco S. A de C. V.**

Gracias a los Srs. Gerardo Campos Hernández y Carlos Marconi, por la confianza y que me han brindado y darme la oportunidad de pertenecer a dicha compañía, también a los Srs. Supervisores Carlos Sosa Ramos y Bernardo García Olvera por todo su apoyo y consejos, para mi superación y mejor desempeño laboral, de igual forma por todas las facilidades brindadas para la realización del presente trabajo.

### **A mis compañeros de trabajo:**

Gracias por todos sus consejos y recomendaciones brindadas para mi aprendizaje y mejor desempeño laboral. Abdiel Martínez, Octaviano Oporto Cruz, y Luis Antonio Cruz

**A los que contribuyeron en este trabajo:**

Gracias por todo lo que dejaron de hacer para brindarme su apoyo para la realización de este trabajo:

Ing. Guadalupe Contreras Ordaz

Ing. Saúl Velasco Tintor

**A los H. trabajadores de la F. I.**

Gracias por todas las atenciones que tuvieron para mi persona, no solo como, trabajadores si no también como amigos:

Silvia Cervantes, Imelda Cortes Flores, Julia Sánchez, Julia Palma, Lourdes, Dolores, Jesús Martínez, Salvador Burgos, Alejandro Martínez, José Hernández, Daniel Gil, Daniel Ramírez, y Jesús.

**A mi madre:**

Gracias por darme el ser y siempre confiar en mí.

**A mi padre:**

Gracias porque me enseñó a trabajar por un ideal.

**A mis hermanos**

Porque siempre me animaron y aun estando lejos siempre sentí su cariño.

Braulia, Natividad, Esperanza, Elisa, Eva y Juan.

**A mis cuñados:**

Por haber elegido a mis hermanas y por todos los años que han sabido amarlas.

**A mi esposa:**

Por haberme aceptado como el compañero de su vida y por los hijos que me ha dado, por todo ese apoyo y paciencia que siempre me brindo para concluir con la carrera.

Hoy te amo más que ayer, y si ayer te amaba demasiado, imagina cuanto te amo hoy.

Pensé que debía darte mi vida, pero me di cuenta que todavía la necesito para seguirte amando.

**A mis hijos:**

Dedico este trabajo a mis hijos por todo el cariño que me hacen sentir, porque son lo mejor que la vida me ha dado.

Educando a los niños, se evita castigar a los hombres.

No le digas a dios que tienes un gran problema, mejor dile a tu problema que tienes un gran dios

El hombre más feliz es el que hace la felicidad del mayor número de sus semejantes

Denis Diderot

Cuando la vida te presente razones para llorar, demuéstrale que tienes mil y una razones para reír.

La vida es aquello que te va sucediendo mientras te empeñas en hacer otros planes.

John Lennon

¡Qué pequeñas son mis manos en relación con todo lo que la vida ha querido darme!

Ramón J. Sender

Todo hombre paga su grandeza con muchas pequeñeces, su victoria con muchas derrotas, su riqueza con múltiples quiebras.

Giovanni Papini

No hay nada peor en la vida que perderla por miedo a vivirla.

La vida cobra sentido cuando se hace de ella una aspiración a no renunciar a nada.

José Ortega y Gasset

La vida es como un arca inmensa llena de posibilidades.

Amado Nervo.

La posibilidad de realizar un sueño es lo que hace que la vida sea interesante.

Paulo Coelho

El que busca la verdad corre el riesgo de encontrarla.

Manuel Vicent

**Pedro Javier López**

**Junio de 2009**

<b>Índice General</b>		<b>pág.</b>
Introducción		1
Objetivos		3
<b>Capítulo I</b>		
Generalidades		
I.1	Constituyentes del Petróleo	4
	I.1.1 Hidrocarburos	4
	I.1.2 Hidrocarburos saturados	4
	I.1.3 Hidrocarburos no saturados	7
	I.1.4 Hidrocarburos aromáticos	9
I.2	Estructura del benceno	9
I.3	Hidrocarburos Aromático Policíclicos o Polinucleares	10
I.4	Otros compuestos del petróleo crudo	11
	I.4.1 Resinas y asfaltenos	11
	I.4.2 Compuestos de azufre	11
	I.4.3 Compuestos oxigenados	12
	I.4.4 Compuestos nitrogenados	12
I.5	Compuestos Organometálicos	12
I.6	Compuestos varios	12
I.7	Propiedades de importancia practica del petróleo	14
	I.7.1 Propiedades físicas	14
	I.7.1.1 Color	14
	I.7.1.2 Olor	14
	I.7.1.3 Densidad	14
	I.7.1.4 Volumen	16
	I.7.1.5 Viscosidad	16
I.8	Fluorescencia	17
	I.8.1 Tipos de fluorescencia	18
I.9	Actividad óptica	18
<b>Capítulo II</b>		
Aspectos fisicoquímicos de los asfaltenos		19
II.1	Definición de asfalteno	20
II.2	Asfaltenos en las fracciones obtenidas en la destilación del petróleo crudo	34
II.3	Asfaltenos en el combustóleo	37
<b>Capítulo III</b>		
Métodos de estudio para caracterizar a los asfaltenos		41
III.1	Concepto de envolvente de precipitación de asfaltenos EDA	42
III.2	Precipitación en tuberías de producción	45
III.3	Método SARA	52
III.4	Modelos matemáticos	57
	III.5 Modelo termodinámico molecular (Liofílico)	57
	III.6 Modelo termodinámico coloidal (Liofóbico)	58
	III.7 Modelo termodinámico coloidal de Leontaritis y Monsoori	59
III. 8	Otros métodos empleados para la prevención de la precipitación de asfaltenos	62
III.9	Métodos que emplean la biotecnología	64



## Capítulo IV

### Métodos de control y solución del daño

IV.1	Factores que promueven la precipitación de los asfaltenos	68
IV.1.1	Factores Termodinámicos	68
IV.1.2	Efecto de la Temperatura	69
IV.1.3	Efecto de la presión	69
IV.2	Factores Químicos	69
IV.3	Factores eléctricos	70
IV.4	Factores mecánicos	70
IV.5	Otros factores	70
IV.6	Soluciones con Herramientas Enercat	72
IV.6.1	Ventajas que brinda la herramienta	72
IV.6.2	Funcionamiento	73
IV.6.3	Aplicaciones	73
IV.6.4	Prevención de costras	74
IV.6.5	Prevención de parafinas y asfaltenos	74
IV.6.6	Efectos negativos del sulfuro de hidrogeno (H <sub>2</sub> S) en la herramienta	75
IV.7	Empleo de un dispositivo magnético como una solución para la depositación de asfaltenos en pozos de alta productividad	75
IV.8	Origen de los asfaltenos	76
IV.9	Dispositivos magnéticos MFC	77
IV.10	Solución con la utilización de anillos magnéticos de cerámica	78
IV.11	Inyección de químicos	79
IV.12	Recubrimiento STREAMAXTM	80
IV.13	Ventajas al utilizar el recubrimiento	81
IV.14	Cosolventes, Disolventes, Dispersantes, y solventes en el tratamiento de asfaltenos	81
IV.14.1	Separación de asfaltenos con disolventes	81
IV.14.2	Utilización de dispersante en el tratamiento de asfaltenos	83
IV.14.3	Separación de asfaltenos utilizando cosolventes	84
IV.15	Métodos térmicos e inyección de agua y vapor	84
IV.16	Tratamiento de asfaltenos con inyección de vapor	85
IV.17	Método de drenaje gravitacional	86

## Capítulo V

	Conclusiones y Recomendaciones	87
	Bibliografía	90
	Apéndice	94

## Índice de Tablas

<b>Capítulo I</b>		
I.1	n-parafinas e isoparafinas más simples	6
I.2	Composición promedio de un petróleo crudo en (%)	13
I.3	Composición química de un aceite, asfalto y kerógeno (en %)	13
I.4	Molécula tipo	13
I.5	Clasificación de petróleo según sus grados API	15
I.6	Relación peso específico en grados API	15
I.7	Nombres del petróleo según los grados API y el país	
<b>Capítulo II</b>		
II.1	Solubilidad de las fracciones pesadas del petróleo	20
II.2	Clasificación y separación de los maltenos	20
II.3	Muestra los métodos empleados estándar empleados para separar las fracciones de asfaltenos	23
II.4	Elementos presentes en la fracción pesada del petróleo crudo	26
II.5	Contenido de asfaltenos	27
II.6	Diferencia de composición de precipitados al utilizar dos tipos de disolventes en diferente aceite crudo	27
II.7	Variación de la masa molecular por el tipo de disolvente y método empleado	28
II.8	Características de los combustóleos empleados para la generación de energía eléctrica	38
II.9	Análisis comparativo de los diferentes tipos de combustóleos con los correspondientes asfaltenos en n-Pentano u n-Hexano	39
<b>Capítulo III</b>		
III.1	Datos de una operación de muestreo de fondo para un crudo vivo	47
III.2	Datos de muestreo de fondo para un crudo vivo	48
III.3	Variación de la localización del punto inicial de precipitación variando el gasto y la geometría del aparejo.	50
<b>Capítulo IV</b>		
IV.1	Ilustración de los ahorros substanciales al utilizar la herramienta Enercat	73

<b>Índice de figuras</b>		<b>Pág.</b>
<b>Capítulo I</b>		
I.1	Reacciones esquemáticas de la unión del carbono con el hidrogeno y el oxigeno	3
I.2	modelo geométrico del metano	5
I.3a	Modelo geométrico de la estructura abierta del n-pentano	5
I.3b	Modelo geométrico de la estructura ramificada del n-pentano	5
I.4	Estructura del ciclo pentano	7
I.5a	Representación esquemática del etileno	8
I.5b	Representación esquemática del acetileno	8
I.6	Diversas representaciones de la estructura del benceno	9
I.7	Molécula del benceno mostrando enlaces	10
I.8	Anillos aromáticos	10
I.9	Compuestos aromáticos polinucleares	11
I.10	Acido carboxílico saturado	12
I.11	Tipos de fluorescencia	17
<b>Capítulo II</b>		
II.1	Estructura media de las resinas	21
II.2	Representación simplificada de la separación de asfaltenos	22
II.3	Distribución del tamaño molecular de asfalteno en solución después de la precipitación	24
II.4	Estructura propuesta de un asfalteno con partes aromáticas	25
II.5	Estructura propuesta para asfaltenos presentes en crudo maya	25
II.6	Representación de un crudo pesado	25
II.7	Estructura representativa de la molécula de resina	29
II.8	Variación de la viscosidad del petróleo crudo del istmo	30
II.9	Formación de micelas de asfalteno en presencia de cantidades en exceso de solventes aromáticos	31
II.10	Variación en el contenido de asfaltenos con respecto al volumen disolvente	32
II.11	Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto	33
II.12	Efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfalteno	34
II.13	Estudio de la destilación de combustóleo	35
<b>Capítulo III</b>		
III.1	Incrustaciones orgánicas debidas a la presencia de parafinas, resinas y asfaltenos	42
III.2	Diagrama de fases de un aceite típico	43
III.3	Envolvente de depositación de asfaltenos	43
III.4a	Envolvente de depositación de asfaltenos típica de un crudo	44
III.4b	Representación de las regiones termodinámicas de la EDA	44
III.5	Uso del grafico EDA por la Cía. Dupont	45
III.6a	Perfiles de presión y temperatura	46
III.6b	Acoplamiento de la EDA a los perfiles de presión y temperatura	46
III.7	Haz de luz sobre una columna hidrostática de líquido (aceite)	48
III.8	Presión de precipitación y presión de burbuja para un crudo a 100°C	49
III.9	Envolvente de depositación de asfaltenos en una muestra de crudo estudiado	49
III.11	Comportamiento de la profundidad inicial de precipitación (PIP) con el gasto (Qo) a dos diferentes geometrías de aparejo.	50

III.12	Predicción de la cantidad de asfalto depositado de aceite crudo	54
III.13	Muestra el inicio de floculación de asfalto (onset)	55
III.13	El onset de floculación localizado a 25.7%	55
III.14	Onset de floculación localizado a 41.17%	56
III.15	Representación esquemática de una molécula de asfalto en estado coloidal	58
III.16	Dirección de flujo de la viscosidad	62
<b>Capítulo IV</b>		
IV.1	Esquema del mecanismo de nucleación de asfaltos en presencia de partículas sólidas	71
IV.2	Esquema del origen de los asfaltos	76
IV.3	Diseño de distintos tipos de dispositivos magnéticos	77
IV.4	Anillos magnéticos de cerámica	78
IV.5	Anillos magnéticos colocados debajo de los centradores	78
IV.6	Magnetos de magnitud corta	79
IV.7	Sistema de inyección continua de productos químicos	80
IV.8	Representación de la acumulación y depositación de incrustaciones orgánicas e inorgánicas	81
IV.9	Efecto del número de carbones de un disolvente sobre sustancias insolubles	82
IV.10	Estimulación cíclica por vapor	85
IV.11	Representación del método de drenaje gravitacional asistido por vapor	86

## INTRODUCCIÓN

La tesis trata los aspectos químicos de uno de los compuestos presentes en el petróleo, los asfaltenos. Se realizó una síntesis de las publicaciones más recientes, en las que se incluye las metodologías actualmente empleadas para el estudio de estos compuestos y las técnicas propuestas y aquellas que sí se emplean ya en producción.

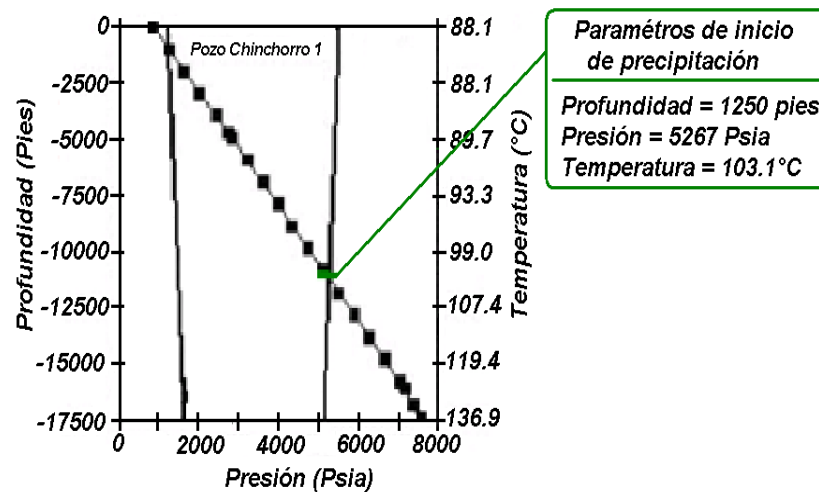
El primer enfoque que se le dio, fue tratar los aspectos fisicoquímicos relacionados con el estudio de los asfaltenos, debido a que muchas de las técnicas de prevención utilizan compuestos químicos para inhibir su formación. Es importante mencionar que actualmente, ya se tiene un método para aislar este compuesto y poder hacer estudios sobre el mismo. Los asfaltenos son estructuras de agregados de moléculas muy complejas, de tipo aromático y polinuclear, en los que además se encuentran presentes compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, principalmente. Se mencionan estos dos aspectos, porque no se ha logrado establecer una estructura de este tipo de moléculas como tampoco su masa molecular, lo que indica que es muy importante continuar con el estudio de estos compuestos, y la bibliografía que se ha reportado debe depurarse para aplicar los nuevos métodos para aislar estos compuestos.

La CFE también ha reportado presencia de asfaltenos en los combustóleos. Este tipo de compuestos afecta la velocidad de quemado del combustible en las calderas, y por su alto contenido de azufre causa problemas de corrosión. Probablemente por arrastre de partículas estos compuestos se concentran en las fracciones pesadas obtenidas de la destilación del petróleo.

Varias técnicas se han propuesto para prevenir la precipitación de los asfaltenos, en estudios directamente en pozo. Desde modelos matemáticos con información obtenida de producción hasta estudios que relacionan presión, temperatura, profundidad, tiempo. Por ejemplo la Cía. Dupont propone recubrimientos antiadherentes, el empleo de calor para evitar la posibilidad de formación de costras debidas a la precipitación de compuestos orgánicos.

La herramienta Enercat se presenta como otro mecanismo para prevenir la formación de asfaltenos, dicha herramienta ya fue probada en Canadá. Otras propuestas involucran la utilización de anillos magnéticos, y la inclusión de distintos tipos de disolventes y el tratamiento de algunos pozos con inyección de agua o vapor.

Una técnica reportada por varios autores, inclusive el IMP, es la de elaborar para cada pozo, las condiciones en las que se presentaría la precipitación de asfaltenos, como se muestra en la siguiente figura.



Elaborar este tipo de gráficos, requiere de muchas pruebas pero permite contar con una herramienta practica para preveer en qué momento se presentaría la precipitación. Ahora ya con una técnica de separación aceptada a nivel internacional es más factible que los estudios realizados permitan agregar compuestos que inhiban la precipitación, sin dañar al aceite crudo. La finalidad de este trabajo, es conocer la información que se está generando para el tratamiento en la prevención de la precipitación de los asfaltenos y de ser posible sirva como bibliografía en el estudio de los asfaltenos.

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de extraer y refinar. Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación del petróleo pesado.

El total de recursos de petróleo del mundo es de aproximadamente de 9 a 13 x10<sup>12</sup> (trillones) de barriles (1.4 a 2.1 trillones de m<sup>3</sup>). El petróleo convencional representa sólo un 30% aproximadamente de ese total, correspondiendo el resto a petróleo pesado, extra pesado y bitumen<sup>(28)</sup>.

## **OBJETIVOS**

- ❖ Existe poca bibliografía especializada en los aspectos químicos de los compuestos presentes en el petróleo. Esta tesis sirva como bibliografía para un curso de Química de los Hidrocarburos.
- ❖ Realizar una síntesis de las publicaciones más recientes, en la que se incluye las metodologías actualmente empleadas para el estudio de asfaltenos
- ❖ El propósito de estudiar la depositación de los asfaltenos es determinar el porcentaje de la acumulación de los asfaltenos durante la producción del aceite y del gas en tuberías.
- ❖ Estudiar los métodos y tratamientos utilizados en la prevención de los depósitos orgánicos en la producción de petróleo.

# **Capítulo I**

## **Generalidades**



## **GENERALIDADES**

El petróleo se forma bajo la superficie terrestre por la descomposición de organismos marinos, los restos de animales minúsculos que viven en el mar se mezclan con las arenas y limos que caen al fondo de las cuencas marinas tranquilas, estos depósitos, ricos en materiales orgánicos, se convierten en rocas generadoras de crudo. Los depósitos, se van haciendo mayores y se hunden en el suelo marino, bajo su propio peso. A medida que se acumulan depósitos adicionales, la presión y la temperatura sobre los situados más abajo aumenta considerablemente. El cieno y la arena se endurecen y se convierten en esquistos y areniscas, los carbonatos precipitados y los restos de caparzones se convierten en calizas, y los tejidos blandos de los organismos muertos se transforman en petróleo y gas natural. Una vez formado el petróleo, éste fluye hacia arriba a través de la corteza terrestre porque su densidad es menor que la de las salmueras que saturan los intersticios de los esquistos, arenas y rocas de carbonato que constituyen dicha corteza.

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas y se encuentra en grandes cantidades formando una mezcla compleja de compuestos orgánicos de ocurrencia natural, que puede existir en las tres fases: sólida, líquida y gaseosa conforme a las condiciones de presión y temperatura. Los compuestos orgánicos formados por átomos de carbono e hidrogeno, se denominan hidrocarburos.

El petróleo se emplea como materia prima para la industria química. El petróleo y sus derivados se emplean para fabricar medicinas, fertilizantes, productos alimenticios, objetos de plástico, materiales de construcción, pinturas o textiles y para generar energía.

El petróleo crudo es una de las fuentes de energía que actualmente demanda la investigación y aplicación de nuevos y mejores métodos de separación, para su explotación, producción y tratamiento a fin de obtener un máximo aprovechamiento.

El petróleo crudo ha sido por muchos años la principal fuente de energía que demanda la investigación y aplicación de nuevas tecnologías para su explotación, producción y tratamiento a fin de obtener un máximo aprovechamiento del mismo.

Hoy en día, las reservas naturales que están siendo agotadas, obligan al tratamiento en las refinerías de petróleo crudo con características de mayor peso específico, (menor °API), mayor viscosidad, mayor contenido de resinas y asfaltenos, mayor contenido de impurezas, mayor contenido de sólidos inorgánicos y agua, siendo más difícil la separación de estos componentes al producirse una fuerte emulsión del petróleo y agua

Las características principales de los átomos de carbono residen en la capacidad de combinarse entre sí para formar cadenas, anillos y estructuras moleculares complejas. Las uniones entre los átomos de carbono pueden ser simples o múltiples. Estas últimas existen cuando el átomo de carbono, comparte electrones, con otros átomos de la capa electrónica extra.

El carbono puede unirse con el hidrógeno (reducción) y el oxígeno (oxidación); en el primer caso se forma  $\text{CH}_4$  y en el segundo  $\text{CO}_2$ . Como se indica en la figura I.1.

Reacciones fundamentales del C

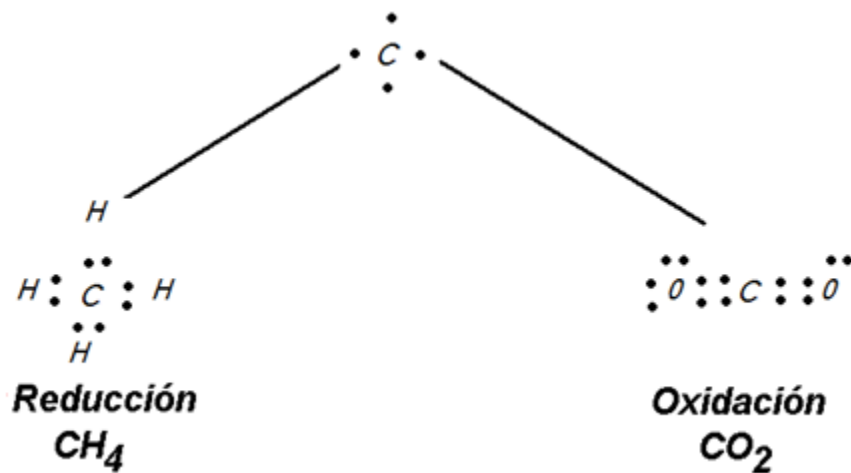


fig.I.1 Representación esquemática de la unión del carbono con el hidrogeno y el oxigeno

## **I.1 CONSTITUYENTES DEL PETRÓLEO**

El petróleo crudo está constituido, principalmente, por hidrocarburos y en menor proporción por compuestos inorgánicos de estructura compleja.

**I.1.1 Hidrocarburos:** son compuestos orgánicos que contienen únicamente carbono e hidrogeno en sus moléculas. Conforman una estructura de cadenas de carbono a la cual se unen átomos de hidrogeno exclusivamente, la estructura total es compleja y, de acuerdo al arreglo estructural de los átomos de carbono en la molécula, se pueden clasificar en:

- ❖ Cadena abierta o lineal. Es una cadena de átomos de carbono unidos entre sí con enlaces sencillos, dobles o triples.
- ❖ Cadena cerrada o cíclica (anillo). Conforme al tipo de enlace entre los átomos de carbono en la molécula, pueden ser.

Saturados o de enlace sencillo

No saturados o de enlace múltiple

### **I.1.2 Hidrocarburos saturados**

También conocidos como alcanos los cuales contienen únicamente átomos de carbono e hidrógeno, no presentan enlace doble o triple entre los átomos de carbono. Los alcanos son moléculas orgánicas formadas únicamente por átomos de carbono e hidrógeno sin funcionalidad alguna. Cada uno de los átomos de carbono tiene sus enlaces cubiertos por otros átomos de carbono o de hidrógeno (enlace sencillo), por lo que presentan la fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ ; los compuestos son estables, ya que su reactividad es muy reducida, en relación a otros compuestos orgánicos, esta es la causa de su nombre: parafinas (poca afinidad), y se subdividen en:

1.\_ Alcanos { n-alcanos = (n-parafinas) o alcanos normales  
Iso-alcanos= (iso-parafinas), isómeros de los alcanos normales

El primero y más sencillo de los alcanos es el metano con un sólo átomo de carbono, en la figura I.2 se presenta un modelo geométrico de la estructura.

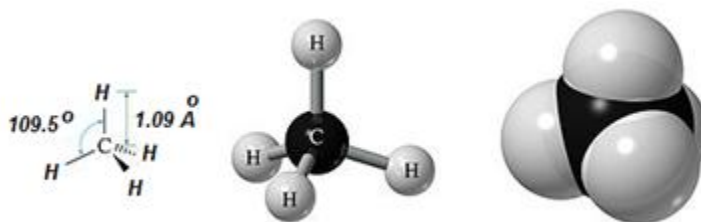


fig. I.2 modelo geométrico del metano.

Los n-alcanos presentan su estructura en cadena abierta simple (fig.I.3a).

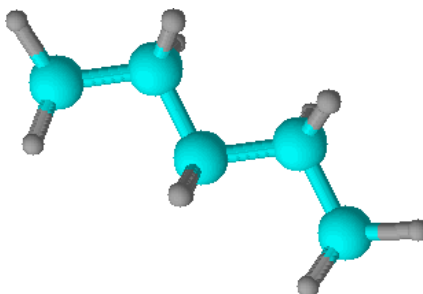


fig. I.3a modelo geométrico de la estructura abierta del n-pentano.

Los isoalcanos presentan una estructura en cadena ramificada (fig. I.3b).

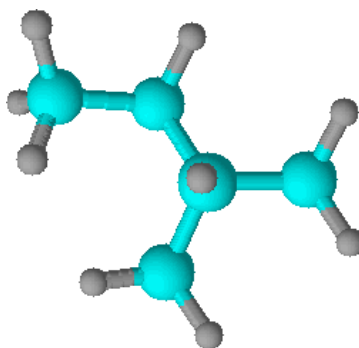


fig. I.3b modelo geométrico de la estructura ramificada del n-pentano.

Algunas n-parafinas e iso-parafinas simples se representan por medio de su fórmula molecular y en modelo en forma de líneas como se indica en la siguiente tabla I.1

n-Parafinas		Isoparafinas	
Nombre	P.ebullición	Nombre	
n-Metano (CH <sub>4</sub> )	- 161°C		
n-Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )			
n-Propano			
n-Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )		Isobutano	
n-Pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )		Isopentano	
n-Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )		Isohexano	

tabla I.1 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> n-parafinas e iso parafinas más simples

Los n-alcanos, conforme a su contenido de carbono e hidrógeno, se presentan en las siguientes fases físicas.

a).- gaseosa: de CH<sub>4</sub> a C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> como se muestra en la tabla I.1

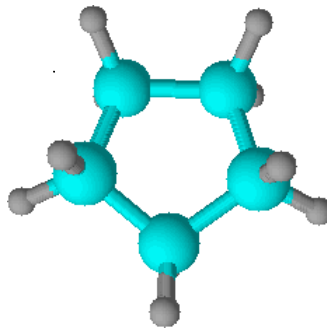
b).- líquida de C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> a C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>

c).- sólida: mayor de C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>

Los compuestos de  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{14}$  y  $C_7H_{16}$  pueden a veces encontrarse, en estado gaseoso en el subsuelo debido a las altas temperaturas.

## 2.\_ Alicíclicos, ciclo alcanos ciclo parafinas o naftenos

Ciclo-alcanos, “ciclo-parafinas o naftenos”. Son los compuestos que presentan una estructura de cadena cerrada o anillo; en este tipo de estructura se tienen 2 átomos de hidrogeno, menos en comparación al alcano de cadena abierta con igual número de carbonos, por lo que los anillos representan la formula general  $C_n H_{2n}$ , un ejemplo de un compuesto simple es el ciclo-pentano. La nomenclatura se obtiene agregando el prefijo “ciclo” al nombre del alcano y su presentación se muestra en la figura I.4

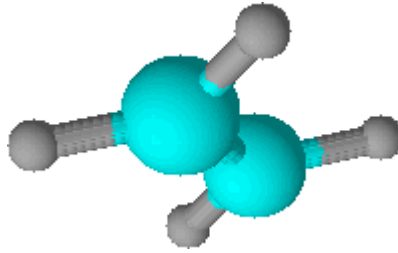


**fig.I.4 Estructura del Ciclo pentano**

A estos anillos pueden unirse cadenas secundarias o radicales de carbono e hidrógeno, formando cicloalcanos ramificados, por lo que se tienen gran cantidad de compuestos

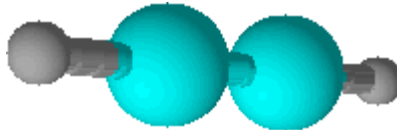
### **I.1.3 Hidrocarburos no saturados**

Estos hidrocarburos tienen uno o más enlaces dobles o triples, entre los átomos de carbono. En las figuras interiores se muestran las estructuras geométricas de los dos hidrocarburos no saturados más simples, el etileno con un doble enlace covalente y el acetileno con un triple enlace, figuras. I.5a y I.5b



Eteno       $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$       Etileno (cadena abierta)

**fig. I.5a Representación esquemática del etileno**



Etino       $\text{HC}\equiv\text{CH}$       Acetileno (cadena abierta)

**fig. I.5b Representación esquemática del acetileno**

Los hidrocarburos no saturados se subdividen en:

- a).- Alquenos (olefinas)
- b).- Alquinos (acetilenos)
- c).- Aromáticos (bencenos)}

Los alquenos presentan uno o más enlaces dobles, pueden ser ramificados, cuando existe un solo doble enlace, su formula general es igual a la de los cicloalcanos  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Los alquinos presentan uno o más enlaces dobles, pueden ser ramificados, cuando existe un solo triple enlace, su formula general es  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Los enlaces múltiples, contrariamente a lo que se puede pensar son puntos de debilidad y menos fuertes que los enlaces simples, por lo que los hidrocarburos de este grupo son inestables y muy reactivos, su permanencia en el subsuelo es de corta duración, excepto los compuestos aromáticos; estos compuestos representan un punto en la evaluación del petróleo.

### I.1.4 Hidrocarburos Aromáticos

Son compuestos cíclicos que guardan estrecha relación con el benceno ( $C_6H_6$ ). Reciben este nombre porque la mayoría de ellos poseen olor. El término aromático indica que el compuesto es muy estable, o sea poco reactivo. La cadena cerrada de seis carbonos, forma un anillo denominado benceno. El benceno es la base de estos compuestos; y su fórmula se puede expresar de una de estas cuatro formas. Como se observa en la figura I.6 los Hidrocarburos aromáticos son un tipo especial de compuestos no saturados, en donde se alternan enlaces simples y covalentes. <sup>(1)</sup>

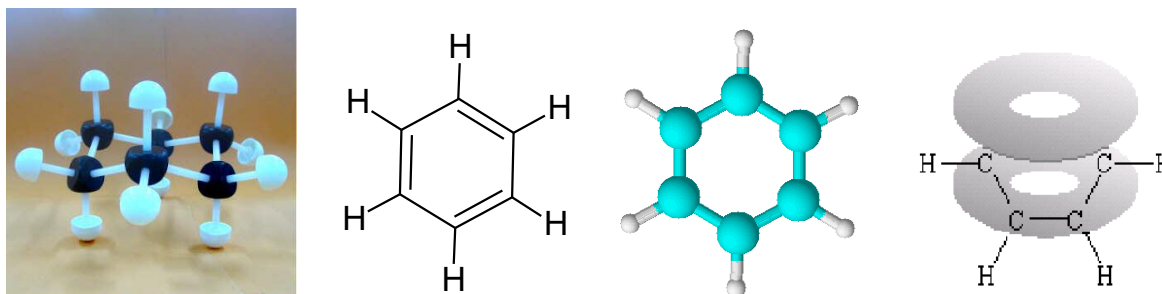


fig. I.6 Diversas representaciones de la estructura del benceno ( $C_6H_6$ ).

## I.2 ESTRUCTURA DEL BENCENO

Los átomos de carbono en el benceno tienen orbitales híbridos de tipo  $sp^2$ , esto ocasiona que sea una molécula con estructura plana. Cada carbono presenta un orbital P, perpendicular a los orbitales híbridos  $sp^2$  y cada uno contiene un electrón. Seis orbitales tipo  $\pi$  se traslapan entre sí para formar una nube  $\pi$  (vea fig. I.7). Esto es lo que se denomina deslocalización de electrones que proporciona mayor estabilidad a la molécula al dispersar la carga en un área mucho mayor. La deslocalización de los electrones en el benceno es una cualidad que se conoce como aromaticidad.



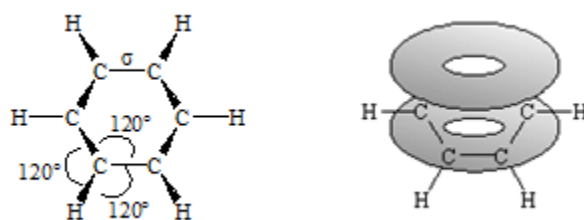


fig. I.7 Molécula del Benceno, mostrando enlaces  $\pi$ .

Los anillos aromáticos pueden unirse a otros anillos aromáticos, también a anillos saturados, a cadenas saturadas ramificadas o abiertas y a diferentes tipos de átomos o grupos funcionales.

Es importante mencionar que existen otro tipo de anillos que presentan carácter aromático, algunos se muestran en la siguiente figura I.8.

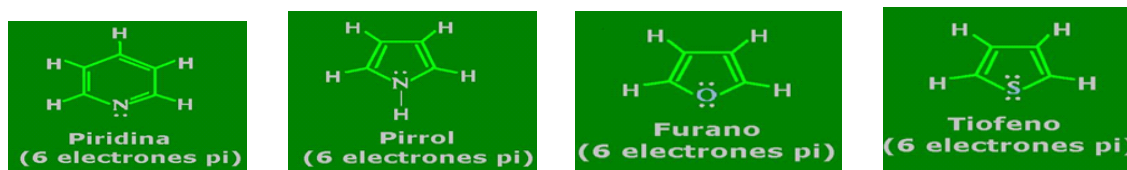


fig. I.8 Anillos aromáticos

### I.3 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS O POLINUCLEARES

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) son una familia de hidrocarburos aromáticos compuesta de estructuras bencenoides policíclicas. Es decir, de compuestos que contienen dos o más anillos de benceno unidos por un extremo común, (un enlace C-C). Tales compuestos también se llaman sistemas de anillos fusionados. Los tres HAP más comunes son el naftaleno,  $C_{10}H_8$  (bolas de naftalina), el antraceno,  $C_{14}H_{10}$ , y el fenantreno,  $C_{14}H_{10}$ . Algunos ejemplos de compuestos aromáticos son los de la figura I.9.

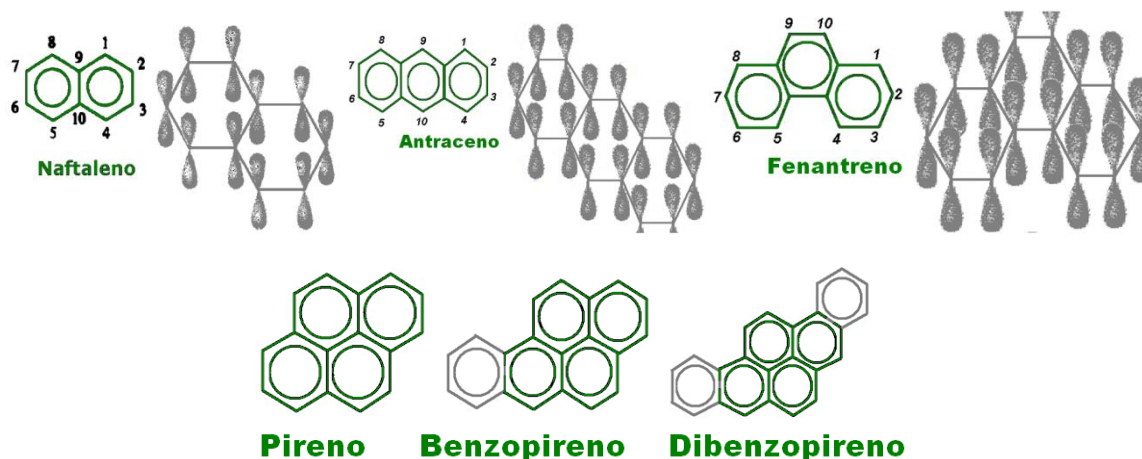


fig. I.9 compuestos aromáticos polinucleares

## I.4 OTROS COMPUESTOS DEL PETRÓLEO

### I.4.1 Resinas y asfaltenos

Los asfaltenos y las resinas, junto con la fracción aromática polar del crudo son importantes factores que modifican el comportamiento del flujo del petróleo. Son compuestos poli-cíclicos con alto peso molecular, que se encuentran normalmente en el petróleo. Se separan entre si por su distinto punto de ebullición y constituyen la parte más densa del petróleo. Comprenden los miembros más pesados de las series nafténica y aromática incluyendo moléculas heteroaromáticas de hidrógeno, por lo cual se les llama “grupo NSO”. Estos elementos substituyen a los átomos de carbono en la estructura molecular.

### I.4.2 Compuestos de Azufre

El azufre se encuentra en la fracción media y pesada del petróleo y comúnmente, su cantidad tiene un promedio de 0.65%, el petróleo crudo con un porcentaje mayor a 1% se considera de alto contenido de azufre, los yacimientos provenientes de rocas carbonatadas generalmente contienen mayor cantidad de azufre el cual se encuentra asociado con los compuestos aromáticos.

### I.4.3 Compuestos oxigenados

Los ácidos carboxílicos son los principales compuestos oxigenados y, en primer lugar se encuentran los ácidos saturados de 1 a 20 carbonos, también los ácidos nafténicos son notables en algunos petróleos crudos nafténicos, la formula siguiente representa al ácido carboxílico saturado de siete carbonos. (figura I.10)

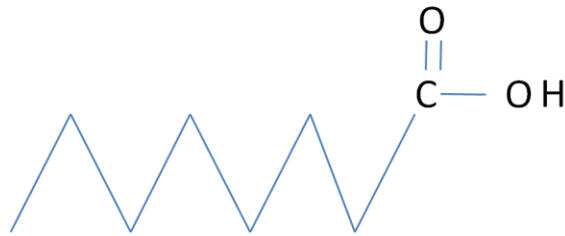


fig. I.10 ácido carboxílico saturado

### I.4.4 Compuestos nitrogenados

El contenido de nitrógeno en el crudo generalmente es bajo, con una proporción menor de 0.25%. El nitrógeno se encuentra en la fracción más pesada del petróleo, o sea en el asfalto.

## I.5 COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

El petróleo crudo contiene trazas de metales, principalmente níquel (N) y vanadio (V), en concentraciones entre 1 y 1200 ppm. En general tales metales son más abundantes en los petróleos crudos ricos en azufre, y se encuentran en la fracción pesada (resina y asfaltenos). También se presentan trazas de hierro (Fe), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Plomo (Pb), Arsénico (As), Molibdeno (Mo), Cobalto (Co), Manganeso (Mn) y Cromo (Cr).

A menudo estos metales son incorporados en los complejos de las parafinas (compuestos orgánicos parecidos a la clorofila de las plantas).

## I.6 COMPUESTOS VARIOS

En el petróleo se encuentran diversas inclusiones, tales como restos de vegetales y esporas. También es frecuente encontrar sales como cloruro de sodio (NaCl),

posiblemente derivadas de las aguas de formación, el cual precipita al disminuir la presión, a veces este compuesto es tan abundante que se necesita desviar petróleo crudo.

Las siguientes tablas muestran la composición promedio de un petróleo crudo.

<b>Hidrocarburos saturados</b>	56.0
<b>Hidrocarburos aromáticos</b>	27.0
<b>Resinas y asfaltenos</b>	14.2
<b>Otros</b>	2.7
<b>Total</b>	100

**Tabla I.2 Composición promedio de un petróleo crudo en (%)**

	ACEITE	ASFALTO	KERÓGENO
<b>Carbón</b>	84	83	79
<b>Hidrógeno</b>	13	10	6
<b>Azufre</b>	2	4	5
<b>Nitrógeno</b>	0.5	1	2
<b>Oxígeno</b>	0.5	2	8
<b>Total</b>	100	100	100

**Tabla I.3 Composición química de un aceite, asfalto y kerógeno (en %)**

<b>Parafinas</b>	30
<b>Naftenos</b>	49
<b>Aromáticos</b>	15
<b>Alifáticos</b>	6
	100

**Tabla I.4 Molécula tipo**

## I.7 PROPIEDADES DE IMPORTANCIA PRÁCTICA DEL PETRÓLEO

### I.7.1 Propiedades físicas

El petróleo crudo se presenta en la naturaleza con características físicas notables, entre las que se pueden mencionar:

I.7.1.1 Color: En cuanto mayor es el peso molecular en los hidrocarburos sólidos (mayor número de carbonos), más oscuro es el petróleo. Los colores que comúnmente se presentan varían de amarillo a café rojizo o verde y de café oscuro a negro.

I.7.1.2 Olor: Esta característica depende de los compuestos químicos que predominan en el petróleo crudo, por ejemplo:

- ❖ El Olor a gasolina indica que hay abundancia de parafinas.
- ❖ El Olor agradable se debe a la presencia de mayor cantidad de aromáticos.
- ❖ El Olor a azufre lo ocasiona el alto contenido de azufre y nitrógeno.

I.7.1.3 Densidad: En la industria petrolera se han adoptado los °API; como una unidad de densidad en el sistema métrico decimal la densidad es igual a la relación entre la masa y el volumen ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ ). El peso específico de una sustancia es la relación entre el peso de un volumen dado de la sustancia y el peso de un volumen iguales de agua, a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Los °API; (American Petroleum Institute) corresponden a la densidad, con la cual se manejan los diferentes tipos de petróleo y su escala es arbitraria conforme a la siguiente relación. <sup>(1)</sup>

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5$$

$\gamma = \text{peso.específico}$

Según los °API se clasifican en:

Clasificación	°API
<b>Condensado</b>	40 <
<b>Liviano</b>	De 30 A 39.9
<b>Mediano</b>	De 22 A 29.9
<b>Pesado</b>	De 10 A 21.9
<b>Extrapesado</b>	< 10

**tabla I.5 Clasificación de petróleo según sus °API**

De acuerdo a la formula anterior, los valores altos en °API corresponden a pesos específicos bajos y viceversa por ejemplo:

Peso específico	°API
<b>0.7</b>	70
<b>0.8</b>	45
<b>0.9</b>	25.7
<b>1.0</b>	10

**tabla I.6 Relación peso específico en °API**

El peso específico disminuye al incrementarse la temperatura, y por lo que, a mayor profundidad el petróleo contiene más cantidad de gas disuelto, lo que significa menor densidad absoluta.

Algunos países, conforme a los °API de los petróleos que producen, han bautizado con nombres propios a sus petróleos, lo cual es común en las transacciones, por ejemplo:

Países del medio oriente	árabe ligero	34 °API
<b>México</b>	Istmo	32 °API
<b>México</b>	Maya	25 °API
<b>Países del mar del norte</b>	Ligero	36 °API

**tabla I.7 Nombres del petróleo según los °API y el país**

I.7.1.4 Volumen: En esta propiedad el petróleo crudo presenta diferentes valores, según su condición, el volumen calculado cuando se encuentra en condiciones de yacimiento (y) es distinto, al de la superficie (s). Esta diferencia se debe a la cantidad de gas disuelto y conforme a datos estadísticos, se estima que un barril de petróleo en el subsuelo corresponde entre 0.6 y 0.8 barriles en la superficie ( $1 \text{ barril} = 158.991 \text{ l} = 0.15899 \text{ m}^3 = 42 \text{ galns. (E.U)}$ )

I.7.1.5 Viscosidad: Es la propiedad que determina la capacidad de flujo de un fluido, cuando se somete a la acción de una fuerza, se produce una deformación de dicho fluido, pero, tal deformación corresponde únicamente a parte de la energía al fluido, ya que el resto de la energía aplicada se transforma en energía calorífica, debido a la fricción. Cuando el fluido es muy viscoso, la energía empleada para vencer la fricción interna será mayor, por ejemplo para un fluido bituminoso viscoso, la viscosidad es inversamente proporcional al cuadrado de la penetración, así se puede afirmar que a mayor viscosidad menos intenso es el flujo. La viscosidad de los hidrocarburos es variable, pues va desde un valor bajo en los gases hasta valores altos en petróleos semisólidos. La viscosidad de las sustancias en la naturaleza depende de:

- ❖ La composición; por ejemplo, los aceites más pesados presentan mayor viscosidad.
- ❖ La temperatura; por ejemplo a mayor temperatura menor viscosidad.

- ❖ La presencia de gas disuelto, en diversas sustancias, favorece a la velocidad de flujo y, debido a una disminución de la viscosidad.<sup>(1)</sup>

## I.8 FLUORESCENCIA

Una forma de conocer y determinar si una roca está impregnada de aceite o petróleo consiste en aplicar la técnica de fluorescencia.

I.8.1 Fluorescencia: Esta propiedad permite reconocer huellas de aceite en rocas superficiales, muestras de canal, recortes procedentes de la perforación y núcleos o lodos de perforación, dado que todos los diferentes petróleos son fluorescentes bajo la luz ultravioleta, presentan cierta luminosidad, este efecto se presenta de forma notable en hidrocarburos aromáticos.

La fluorescencia varía de color amarillo-claro a oscuro, aunque también existen tonalidades verdosas y azulosas como lo muestra la fig. I.10

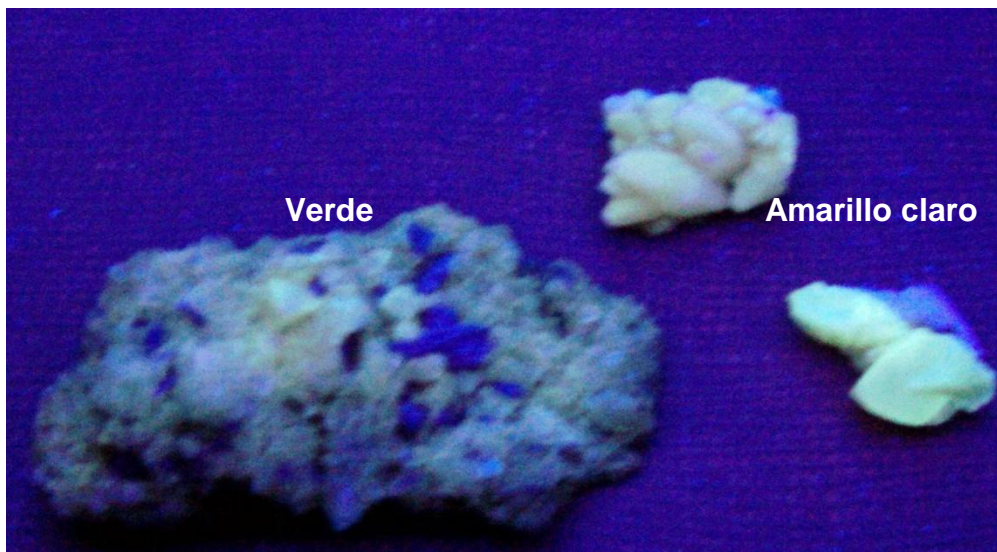


fig. I.11 Tipos de fluorescencia



### **I.8.1.2 Tipos de fluorescencia**

- ❖ Fluorescencia por contaminación; Este tipo de fluorescencia es muy común, se presenta debido a la adición de ciertas sustancias a los lodo de perforación, tales como aceite crudo para emulsionarlo y a las grasas en las juntas y conexiones.<sup>(2)</sup>
- ❖ Fluorescencia mineral; algunos minerales presentan fluorescencia como: el cuarzo, la calcita, entre otros, esta fluorescencia es muy brillante.

I.9 Actividad óptica. La mayor parte de los hidrocarburos presentan lo que se conoce como actividad óptica, que consiste en la rotación del plano de polarización de la luz. Se ha determinado que esta actividad es característica de las sustancias orgánicas, constituye una evidencia del origen orgánico del petróleo.<sup>(1)</sup>

---

# Capítulo II

## Aspectos fisicoquímicos de los asfaltenos

---

La definición clásica de asfalteno, se basa en las características de la solubilidad del residuo del petróleo en varios solventes. La palabra asfalteno fue acuñada en Francia por J.B. Boussingault en 1837, quien describió los componentes de algunos betunes (asfaltos) encontrados en aquel momento al este de Francia y en Perú, nombró al sólido insoluble en alcohol y soluble en la trementina, “asfalteno”, puesto que se asemejó al asfalto que se obtenía de la destilación. <sup>(22)</sup>.

Debido a su complicada estructura molecular y en base a su capacidad de disolverse; en el año 1913, a los residuos pesados del petróleo, se les clasificaba tradicionalmente como se indica en la siguiente tabla II.1.

	S = Soluble		I = Insoluble	
Clasificación	CS <sub>2</sub>	Benceno	CCl <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> – C <sub>8</sub>
<b>Carboides</b>	I			
<b>Carbenos</b>	S	I	I	
<b>Asfaltenos</b>	S	S	S	I
<b>Máltenos</b>				S

tabla II.1 Solubilidad de las fracciones pesadas del petróleo

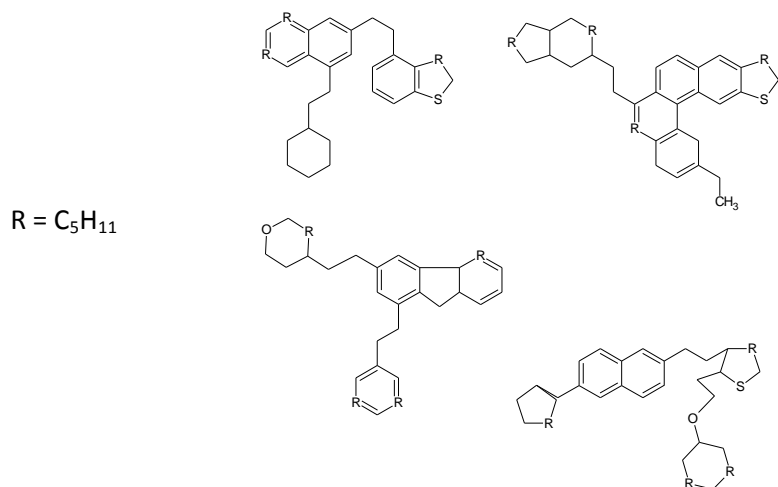
A su vez los máltenos se separaban en fracciones como se muestra en la tabla II.2.

Tabla II.2 Fracción	C <sub>5</sub> - C <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> – C <sub>8</sub> / Benceno (1:9)	C <sub>5</sub> – C <sub>8</sub> / Benceno (2:8)	Benceno	Benceno / alcohol (1:1)
<b>Parafino-nafténica</b>	I				
<b>Aromáticos monocíclicos</b>		I			
<b>Aromáticos Bicíclicos</b>			I		
<b>Resinas</b>				I	I

tabla II.2 Clasificación y separación de los máltenos

La separación cromatográfica de los máltenos dependía de la cantidad de muestra, tipo y actividad del solvente, volumen de el diluyente y tiempo de residencia en la columna, por lo que no se consideró un método preciso para

aislar a los máltenos de las resinas. Las resinas son sustancias sólidas amorfas o líquidos muy viscosos, su color varía desde marrón oscuro hasta el pardo, con una densidad mayor a la unidad y su masa molecular oscila entre 600 y 1000 umas. La separación de las resinas, mediante disolventes de diferente polaridad, no ha aportado información sobre su composición. Se han planteado diferentes modelos, a partir de los cuales se propuso una “estructura media” de las resinas, que concordaron al investigar diferentes tipos de petróleos, como se muestra en la figura II.1. <sup>(22)</sup>

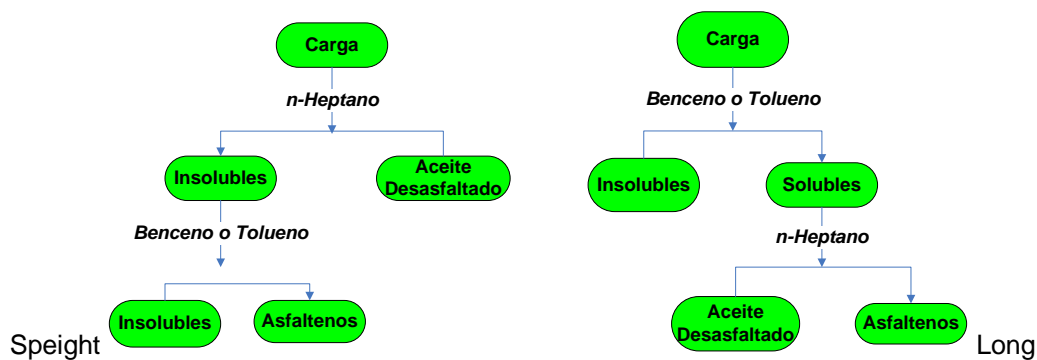


**fig. II.1 Estructura media de las resinas**

Las propiedades químicas observadas de las resinas del petróleo, se pueden considerar en forma muy general como: compuestos inestables que fácilmente se oxidan por el oxígeno del aire y se condensan a asfaltenos. En ausencia de aire, la transformación de las resinas a asfaltenos se presenta a temperaturas entre 260 y 300 °C.

**En 1945 Marcusson clasificó a los asfaltenos y resinas en la forma siguiente:**

- (i) Las resinas se definen como la fracción insoluble en álcalis y ácidos, pero son totalmente miscibles en aceites de petróleo, se incluyen fracciones ligeras.
- (ii) Los asfaltenos se definen como la fracción insoluble en gasolina y éter de petróleo ligero. En contraste con las resinas, los asfaltenos se precipitan en presencia de un éter.
- (iii) El ácido asfaltogénico se define como la fracción soluble en soluciones alcalinas y en solventes como el benceno.
- (iv) Según Nellensteyn (1924) La fracción de asfaltenos, de un petróleo crudo, se define como la parte insoluble en hidrocarburos de bajo punto de ebullición, solamente soluble en Tetracloruro de Carbono y Benceno.
- (v) Según Pfeiffer (1950) los asfaltenos se definen como la fracción insoluble en n-heptano pero soluble en tolueno.
- (vi) Speight (1994) y Long (1981), proponen una definición de los asfaltenos, mediante modelos semejantes, para la separación del petróleo en diferentes fracciones como se observa en la fig. II.2, <sup>(9,10)</sup>



**fig. II.2 Representación simplificada de la separación de asfaltenos.**<sup>(12)</sup>

Método	Agente precipitante	Calentamiento	Vol. precipitante/ Gramo de muestra	Metodología
ASTM D-893	n-pentano grado comercial	65+,-5°C Filtrar los sólidos suspendidos usando 150 ml de Pentano a temperatura ambiente	10	Centrifugar a 600-700 rpm durante 20 min Decantar hasta que queden sólo 3 ml de solución en el tubo de centrifuga. Volver a centrifugar en las mismas condiciones
ASTM D-2006	n-pentano grado comercial	No requiere de calentamiento	50	Secar a +,-105°C durante 30 min. Dejar en reposo durante 15 h. Filtrar, enjuagar 3 veces con 10 ml cada una.
Syncrude	n-pentano grado analítico, benceno grado comercial	Calentar para disolver si es necesario	1 ml benceno, 40 ml nC <sub>5</sub>	Disolver en benceno, calentar si es necesario. Adicionar n-pentano y agitar 5 min. Reposar por 2 h. Enjuagar el matraz donde se hizo la prueba. Secar a 105°C
ASTM D-2207	n-pentano grado comercial	Requiere calentamiento para disolverse	10	Adicionar n-pentano y agitar bien para. Calentar unos pocos segundos hasta disolver. Reposar 30 min. Enjuagar con 10-20 ml de n-pentano.
IP 143-77	n-heptano, tolueno	Requiere reflujo	100	Adicionar n-heptano y refluja durante 1h. enfriar durante 1.5-2.5 h. en la oscuridad. Filtrar sobre papel Whatman no. 42, enjuagar el papel filtro con n-heptano caliente durante 1 h, refluja con 30-60 ml de tolueno hasta que los sólidos obtenidos sean disueltos completamente. Evaporar el tolueno en un baño de agua. Secar a 100-110°C durante 30 min.
ASTM D-3279	n-heptano, con pureza mayor al 99%	Requiere reflujo	100	Adicionar n-heptano y refluja durante 15-20 min., Enfriar durante 1 h. filtrar a vacío. Enjuagar 3 veces con cada una, secar a 107 °C durante 15 min.

**tabla II.3 muestra los métodos estándar empleados para separar las fracciones de asfaltenos.**<sup>(5)</sup>

En forma reciente, a los asfaltenos se les define como la fracción que precipita por la adición de un solvente parafínico de bajo punto de ebullición, tal como el n-pentano y el benceno; si se origina de fuentes carbonosas como petróleo, carbón, o pizarra de aceite. La elección del método es muy importante, como se puede observar en la fig. II.3<sup>(22)</sup>

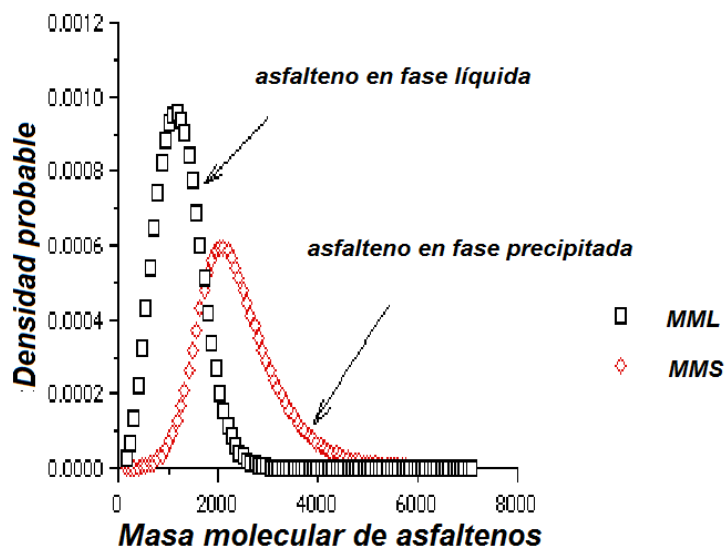


fig. II.3 Distribución del tamaño molecular de asfaltenos en solución y después de la precipitación, por la adición de n-C<sub>5</sub>.<sup>(16)</sup>

Los asfaltenos son materiales sólidos, de apariencia fina como polvo, su color varía desde el negro hasta café oscuro, no tienen un punto de fusión definido, comúnmente presentan una masa molecular que va desde 1000 a 20,000 umas, y un punto de ebullición por arriba de 540 °C, a esta variación, en su masa molecular, se debe la existencia del fenómeno de asociación intermolecular, se conoce que dicha asociación provoca valores altos en la masa molecular.

La unidad estructural de los asfaltenos consiste de una lámina formada por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos, ver fig. II.3. La molécula asfalteno está formada por varias láminas paralelas que permanecen juntas por fuerzas de atracción. Se ha considerado que las moléculas de los asfaltenos (en solución) conforman partículas las cuales, por su movimiento difusional, pueden formar agregados, cada vez más grandes, conocidos como micelas.<sup>(16)</sup>

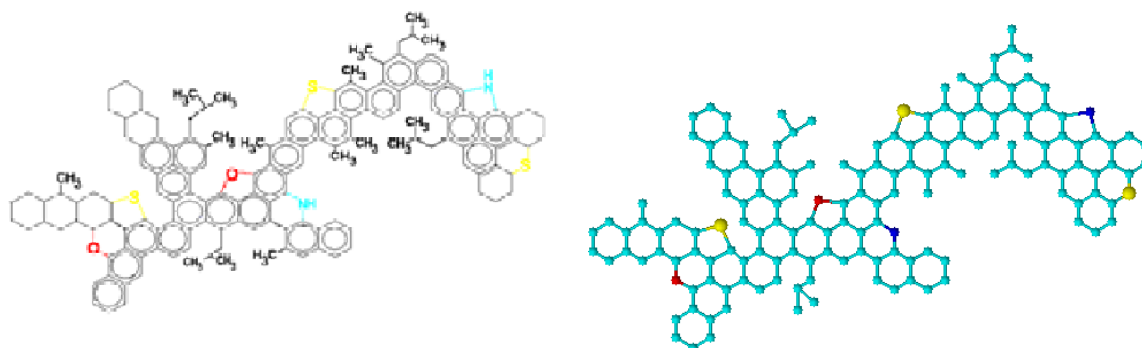


fig. II.4 Estructura propuesta de un de asfalteno en la que se observan partes aromáticas y heterocíclicas comunes. (Los sustituyentes en azul consisten de átomos de nitrógeno, en rojo de oxígeno y en amarillo de azufre).<sup>(16)</sup>

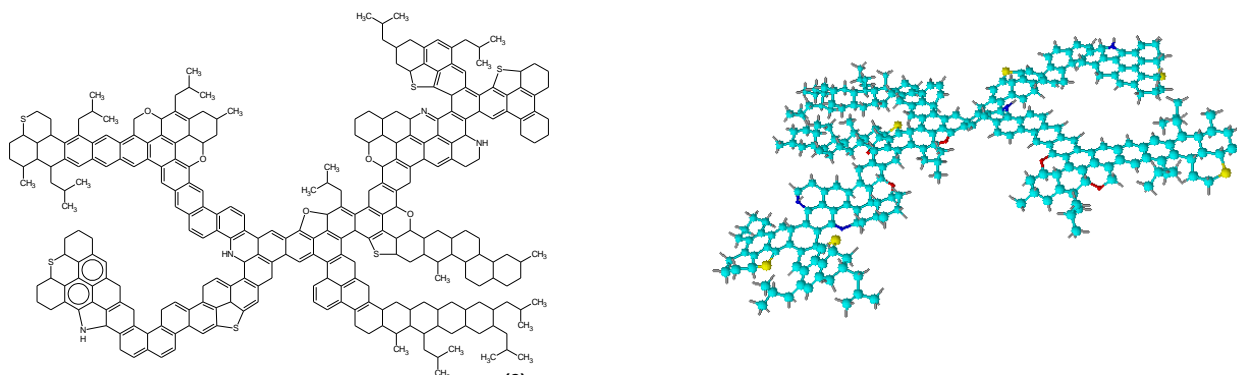


fig. II.5 Estructura propuesta<sup>(2)</sup> para asfaltenos presentes en crudo tipo Maya. fórmula elemental  $C_{282}H_{298}N_4O_5S_6$ , masa molecular 4015.79732 umas. En azul nitrógeno, rojo oxígeno, amarillo azufre.<sup>(28)</sup>

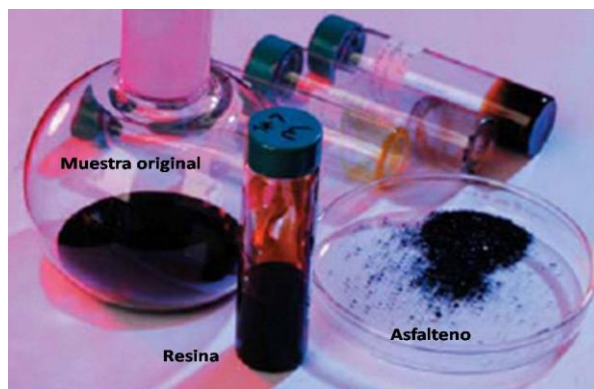
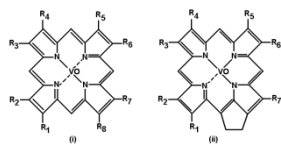


fig. II.6 Cuanto más pesado es el tipo de crudo mayor es el contenido de resinas y asfaltenos. Como ya se planteo las resinas son mezclas de compuestos no volátiles, solubles en n-pentano o en n-heptano, los asfaltenos son fracciones no volátiles, insolubles en n-pentano o en n-heptano, pero solubles en tolueno.<sup>(28)</sup>



Se han realizado esfuerzos considerables para caracterizar a los asfaltenos, en términos de estructura química y análisis elemental, a fin de postular estructuras modelo para los asfaltenos, resinas, y otras fracciones pesadas. Una característica notable de los asfaltenos consiste en su tendencia para formar agregados de anillos condensados de hidrocarburos aromáticos, con lo cual se generan estructuras atómicas complejas que dificultan la formulación de una estructura molecular precisa, esto se puede observar en la figura II.1. Los asfaltenos son moléculas constituidas por anillos aromáticos, con radicales alquilo y alicíclicos heteroelementos (N, O, S) dispersos en posiciones heterocíclicas.<sup>(3)</sup>

<b>Nitrógeno</b>	Por lo general, cuanto más asphaltico es el crudo, mayor es su contenido de nitrógeno. Se ha establecido una correlación entre porcentaje de nitrógeno y residuo de carbón; a mayor valor de este último, más alto porcentaje de nitrógeno.
<b>Oxígeno</b>	Los productos resinosos y asphalticos que se pueden separar de los residuos y de las fracciones de alto punto de ebullición de la destilación de crudo, contienen hasta del 8 % en masa de oxígeno (proporciones mayores en ocasiones), esto representa la mayor parte de oxígeno del crudo. Por cromatografía del extracto de un destilado de aceite lubricante, con dióxido de azufre, se obtienen pequeñas cantidades de dos componentes cristalinos, uno tiene la posible fórmula C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O. Esto sugiere la idea de que parte del oxígeno del petróleo forma de compuestos análogos a los benzotiofenos, que aparecen en las fracciones de más alto punto de ebullición
<b>Azufre</b>	Por lo general, la proporción, estabilidad y complejidad de los compuestos con azufre son mayores en las fracciones pesadas del crudo.
<b>Cu,Ni,Fe,V</b>	<p>En el petróleo crudo se encuentran (con frecuencia) cantidades pequeñas de metales como cobre, níquel, hierro y vanadio. La destilación concentra los metales en los residuos sólidos de la destilación atmosférica, no obstante, algunos aparecen en los destilados de más alta temperatura de ebullición, esto se puede deber a un arrastre mecánico.</p> <p>En estudios de caracterización de asfaltenos, de muestras de crudo mexicano<sup>(19)</sup>, se encontró esencialmente vanadio, este probablemente forme vanadil-porfirinas, las cuales son responsables de la agregación de asfaltenos en tuberías y pozos productores.</p>



**tabla II.4 Elementos presentes en la fracción pesada del petróleo crudo.**

Regularmente la precipitación de asfaltenos se produce cuando petróleo pesado se diluye con ciertos gases o solventes. El color que adquieren los asfaltenos en solución es rojo oscuro, a concentración baja de benceno (0.0003%) la solución presenta un tono amarillento. El color del petróleo crudo y de los residuos se debe al efecto conjunto de las resinas y asfaltenos, ver tabla II.5. Un color negro se relaciona con la presencia de los asfaltenos que no han peptizado, esto es las partículas grandes no se han disgregado, en otras más pequeñas,

mediante el reactivo químico (el peptizante). Este tipo de compuestos son el principal responsable de varios casos de obstrucción en tuberías empleadas en la industria petrolera. Además la interacción de los asfaltenos, con otros compuestos orgánicos pesados, conforman un importante, factor restrictivo de flujo, ya sea que existan (o no) depósitos.

Crudo	° API	% Resinas	% Asfalteno	Asfalteno./Resina
Panuco	11.7	26.0	12.5	0.48
Tecominoacan	36.7	8.8	1.5	0.17
Istmo	37.8	8.1	1.3	0.16

tabla II.5 Contenido de asfaltenos. <sup>(16)</sup>

La determinación de la composición elemental de un asfalteno depende del solvente empleado, en la tabla II.6 se muestra como varía. Al utilizar n-Heptano como solvente, la relación H/C es menor a la presentada por el uso del n-Pentano, se observa mayor aromaticidad en el precipitado producido. Las relaciones N/C, O/C y S/C muestran valores superiores al emplear n-heptano, en comparación a los asfaltenos precipitados por el n-Pentano.

País	Disolvente	Composición (% en masa)					Propiedades atómicas			
		C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	S/C
Canadá	n-Pentano	79.5	8.0	3.8	1.2	7.5	1.21	0.06	0.013	0.035
	n-Heptano	78.4	7.6	4.6	1.4	8.0	1.16	0.044	0.015	0.038
Irán	n-Pentano	83.8	7.5	2.3	1.4	5.0	1.07	0.021	0.014	0.022
	n-Heptano	84.2	7.0	1.4	1.6	5.8	1.0	0.012	0.016	0.026
Iraq	n-Pentano	81.7	7.9	1.1	0.8	8.5	1.16	0.01	0.006	0.039
	n-Heptano	80.7	7.1	1.5	0.9	9.6	1.06	0.014	0.01	0.046
Kuwait	n-Pentano	82.4	7.9	1.0	0.9	7.4	1.14	0.014	0.009	0.034
	n-Heptano	82.0	7.3	1.9	1.0	7.8	1.07	0.017	0.01	0.036
México	n-Pentano	81.4	8.0	1.7	0.6	8.3	1.18	0.016	0.006	0.038
	n-Heptano									

tabla II.6 Diferencia de composición de precipitados al utilizar dos tipos de disolventes en diferente aceite crudo. <sup>(20)</sup>

Así la masa molecular del asfalto varía de forma considerable por el tipo de disolvente y método empleado para su determinación como se muestra en la tabla II.7

Método empleado	Masa molecular obtenida
Ultracentrífuga	> 300000
Presión Osmótica	≈ 80000
Película monomolecular	80000 a 140000
Ebulloscópico	2500 a 4000
Crioscopía	600 a 6000
Determinación de viscosidad	900 a 2000
Coefficientes de adsorción ligera	1000 a 4000
Osmometría de presión de vapor	1000 a 5000
Presión de vapor	2000 a 3000

**tabla II.7 Variación de la masa molecular por el tipo de disolvente y método empleado.**<sup>(6)</sup>

El diámetro de los asfaltenos presentes en un crudo pesado se aproxima a 10 nm. Al calentar una muestra de asfalto, entre 300-400 °C, no se funde, sino que se descompone formando carbón y productos volátiles. Un asfalto es un compuesto altamente polar, no se cristaliza y no se puede separar en componentes individuales o fracciones estrechas, otro aspecto importante al considerar su separación en fracciones individuales consiste en que las resinas están fijadas, por fuerte adsorción por los asfaltenos y no se pueden separar cuantitativamente de este.

Los asfaltenos son liofílicos (presentan afinidad por el disolvente) con respecto a los compuestos aromáticos, en los cuales forman sistemas coloidales altamente dispersadas. Específicamente, los asfaltenos de bajo peso molecular son liofóbicos (no presentan afinidad con el disolvente) con respecto a las parafinas, como el pentano.

Hay una relación cercana entre los asfaltenos, las resinas, y los hidrocarburos policíclicos de peso molecular elevado. En la naturaleza, es posible que los asfaltenos se formen como resultado de la oxidación de resinas naturales.

Por otro lado, las resinas y los asfaltenos se hidrogenan en los hidrocarburos aromáticos. Sin embargo se diferencian, de los hidrocarburos aromáticos policíclicos por la presencia del oxígeno y del azufre en cantidades variadas.

Una estructura representativa de la molécula de resina y asfalteno presentes en una muestra de Athabasca, Canadá. Que contiene carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, sulfuro así como grupos polares y no polares se muestra en la figura II.7

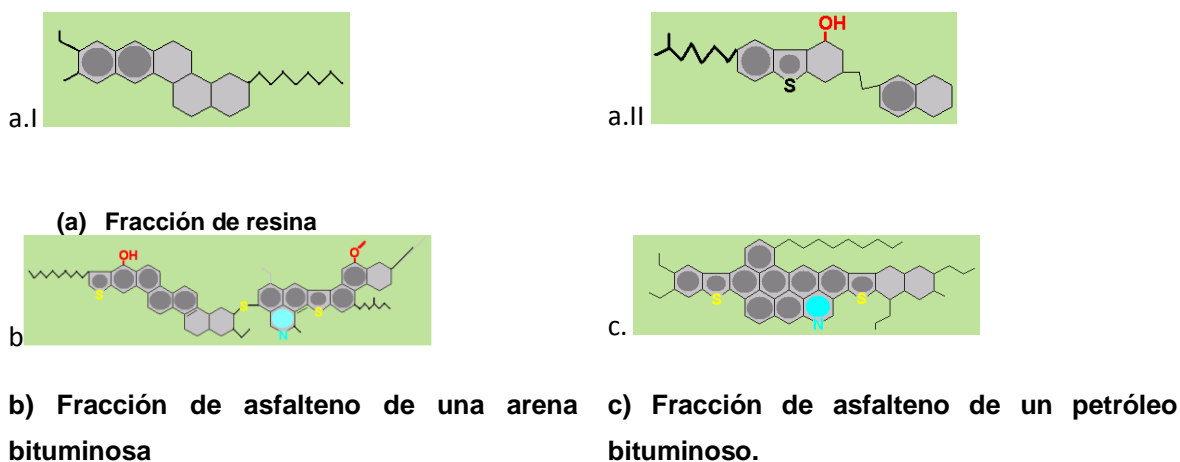


figura II.7 Modelos estructurales, promedio, de las fracciones de una arena bituminosa y un petróleo bituminoso de Athabasca, Canadá <sup>(2)</sup>

Las partículas de asfalteno pueden asumir diversas formas cuando están mezcladas con otras moléculas, dependiendo del tamaño y de las polaridades relativas de las partículas presentes. Debido a esta poli-dispersibilidad, los efectos entropicos son importantes en sus mezclas, además, de su comportamiento liofóbico, estérico, y de las fuerzas electrostáticas de asociación.<sup>(11)</sup>

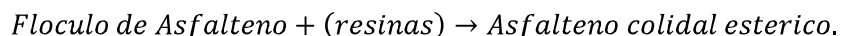
Así, se cree que las partículas de asfalteno pueden presentarse, en el aceite, parte en disolución, en parte en forma coloidal y/o como micela. Que las partículas de asfalteno estén disueltas en petróleo crudo, en estado coloidal estérico o en forma micelar, en gran parte, depende de la presencia de otras partículas (parafinas, compuestos aromáticos, resinas, etc.). Diversos

investigadores han propuesto mecanismos, como por ejemplo, cuando partículas pequeñas de asfalto se disuelven en petróleo líquido, mientras que partículas relativamente grandes flocculan fuera de la solución y entonces forman los coloides estéricos en exceso de cantidades de:

Parafinas:

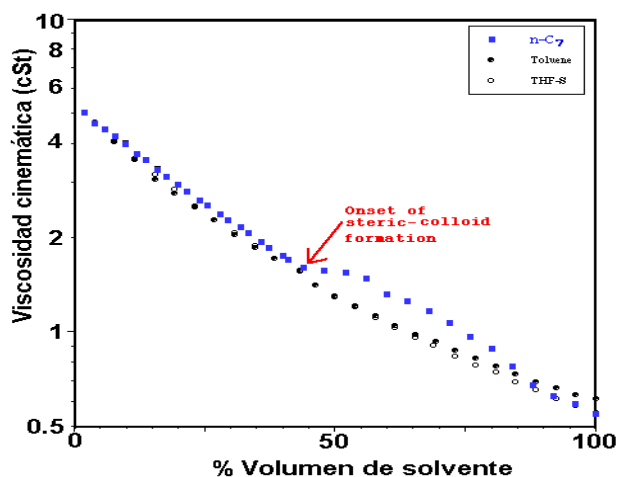
$$\text{Asfalto} \frac{\text{Parafinas}}{>} \text{floculos de asfalto}$$

Resinas



La floculación de asfalto en petróleo crudo parafínico se conoce que es irreversible. Ésta es la principal causa del daño arterial irreparable (tubería), al obstruirse el flujo de los líquidos. Los asfaltenos y floculos, son agentes tensoactivos.

La evidencia experimental sugiere que en una mezcla de aceite existe una concentración crítica de las resinas en la cual el asfalto floccula y puede precipitarse. El inicio de la formación de coloides estéricos de asfaltenos, en un petróleo crudo, se puede detectar exactamente con la utilización de técnicas de medición de viscosidad .<sup>(7)</sup> Esto se muestra en la fig. II.8.



**fig.II.8 Variación de viscosidad del petróleo crudo del Istmo, debido a la adición de diferentes solventes y la detección del onset de formación de coloides estéricos de asfalto**

También se ha establecido la existencia de micelas de asfalteno cuando en exceso hidrocarburos aromáticos se han llevado a cabo medidas experimentales sobre la concentración crítica de la micela en solventes de los compuestos aromáticos. Además, el fenómeno de la auto-asociación en sistemas asfalteno/tolueno, confirmado con medidas de la tensión superficial.

A concentraciones inferiores, a la concentración crítica de la micela (CMC), el asfalteno en la solución está en un estado molecular, sobre la CMC, la formación de la micela del asfalteno ocurre de forma similar a un sistema de surfactantes, donde es más uniforme en su estructura y menos polidispersos los monómeros del surfactante. Con el uso de técnicas de dispersión se encontraron modelos para describir la morfología de la micela del asfalteno, como un disco, esférico y cilíndrico.

En la figura II.9 se muestran las tres formas posibles de la micela-asfalteno.



**fig.II.9 Formación de micelas de asfalteno, en presencia de cantidades en exceso de solventes aromáticos** <sup>(2)</sup>

Todas estas investigaciones sugieren el hecho de que las partículas de asfalteno pueden asociarse, pero no flocular, pero se forman micelas en presencia de un exceso de hidrocarburos aromáticos.

Mientras que los mecanismos de la floculación de asfalteno y de la formación de coloide esférico se entienden, y se modelan bien, el comportamiento de la fase de formación de micelas de asfalteno no se ha caracterizado. A pesar de la evidencia experimental en la formación de micelas de asfaltenos, poca investigación teórica se ha realizado para explicar y para cuantificar este fenómeno. Sin embargo, la teoría de soluciones micelares del aceite/ surfactante/ agua se puede utilizar para explicar la formación de micelas de asfaltenos en

solventes aromáticos, si se considera que las características de estos sistemas son semejantes a las de los sistemas del aceite/surfactante/agua.

La formación de coloides estéricos de asfaltenos con resinas sigue un proceso irreversible de floculación. Cuando los asfaltenos forman las micelas, un proceso reversible de la auto-asociación es similar al de los surfactantes anfifílicos, en los cuales las resinas no tienen ningún papel.

Los asfaltenos son “amorfos”, no se funden en presencia de calor, los depósitos orgánicos pesados que resultan de la floculación de asfaltenos son absolutamente duros, son también un sitio común de nucleación para la cristalización de parafina y por lo tanto, se encuentra a menudo dentro de los mismos depósitos, la molécula de asfalto es polar y en forma purificada, insoluble en solventes alifáticos no polares.

En los párrafos anteriores ya se mencionó el efecto del tipo de disolvente, clase de crudo y algunos mecanismos de formación de los agregados de asfaltenos. Otros parámetros importantes en el estudio de este tipo de sistemas, son la relación disolvente/carga, el tiempo de contacto, la temperatura y la presión

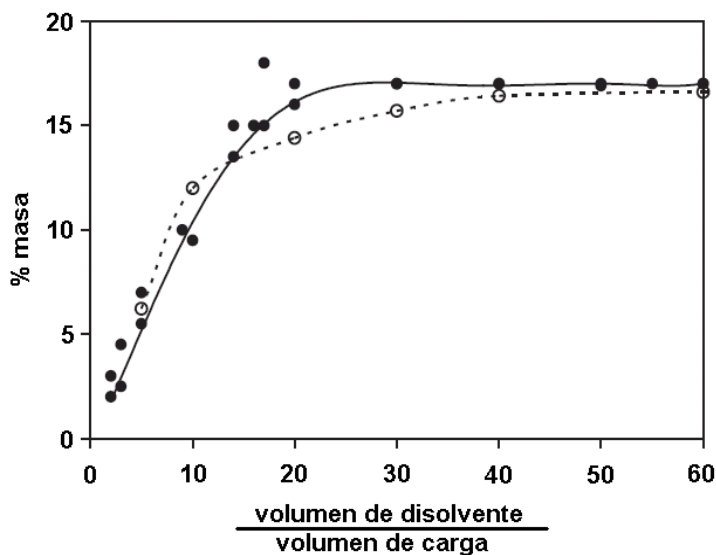


fig.II.10 Variación en el contenido de asfaltenos con respecto al volumen de disolvente usado <sup>(1)</sup>. (—) Bitumen Athabasca, disolvente n-C<sub>5</sub>, (- - -) Crudo Maya, disolvente n-C<sub>5</sub>, ambos a temperatura ambiente.

La relación disolvente/carga, en los estudios experimentales reportados, se recomienda además de lo sugerido por el método de norma (Tabla II.1), desde 40:1 hasta 60:1. Como puede observarse en la fig.II.10, es importante que al realizar la separación de la fracción insoluble se verifique que esta es realmente agotativa, para asegurar extraer la fracción de asfalto.

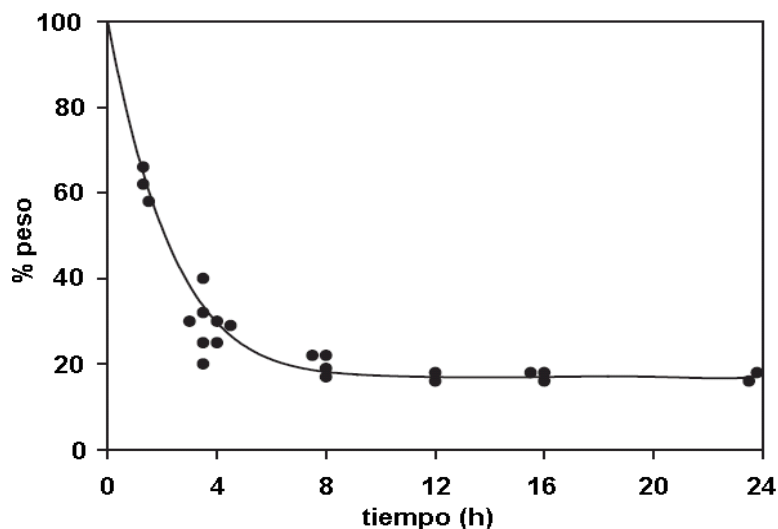


fig.II.11 Contenido de asfaltenos en función del tiempo de contacto <sup>(1)</sup>

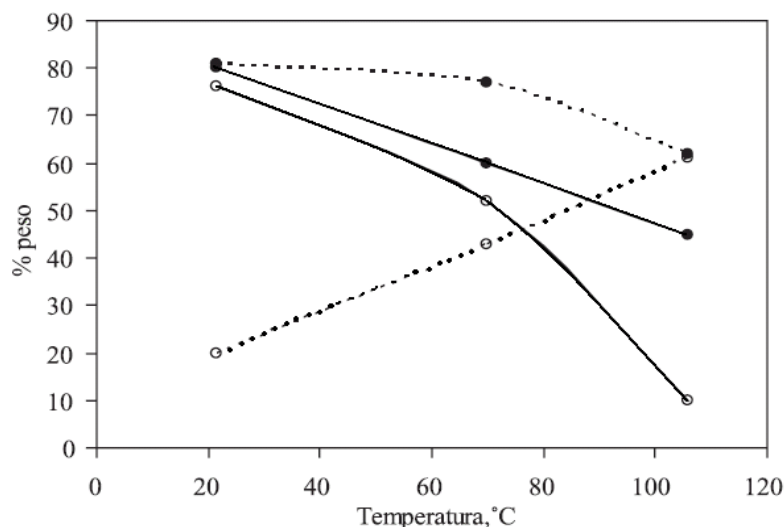
Algunos autores reportan tiempo de contacto de 8 h, en la figura II.11 se muestra que se requiere mayor tiempo.

Con respecto al comportamiento con la temperatura, la solubilidad de los asfaltenos se reduce a temperatura alta, debido a que se logra que la tensión superficial del agente precipitante disminuya y con ello su poder de solvatación a las moléculas de asfalto, por lo cual se precipitan. Es posible que al aumentar demasiado la temperatura comiencen a romperse los enlaces que mantienen unidos a los agregados de asfaltenos y con esto la solubilidad aumenta.

El efecto de la presión en la concentración de los asfaltenos disueltos en el crudo pesado encontrado, consiste en que la cantidad de asfaltenos disminuye a medida que la presión del pozo disminuye a la presión de punto de burbuja y posteriormente se incrementa conforme la presión disminuye aún más, esto se



debe posiblemente al aumento del peso molecular del fluido con la disminución de la presión, figura II.12. <sup>(20)</sup>



**fig.II.12 Efecto de la presión y la temperatura en el contenido de asfaltenos. (•) P = 1 kg/cm<sup>2</sup>; (o) P = 517 kg/cm<sup>2</sup>. (-) Mezcla Pentano-Tetralina; (- - -) Mezcla Decano-Tetralina.**

En los estudios experimentales en los que se considero a la presión y temperatura, el efecto que se encontró es que la solubilidad en n-C<sub>5</sub> y en n-C<sub>10</sub> aumenta con incrementos de la presión, en el n-C<sub>5</sub> la solubilidad de los asfaltenos aumentó con la temperatura en las dos presiones investigadas, mientras que con el decano las curvas mostraron pendientes opuestas.

## II.2 Asfaltenos en las fracciones obtenidas de la destilación del petróleo crudo <sup>(4)</sup>

Probablemente por arrastre, en las fracciones más pesadas del petróleo crudo (diesel y lubricante) se encuentran los asfaltenos y a las parafinas. Para su separación se emplean métodos como extracción con diferentes disolventes.

El Furfural es un líquido de color amarillo paja, de olor agradable, que se obtiene de la madera o de los residuos de los cereales; su peso específico es 1.18 y el punto de ebullición es de 161 °C, no es un disolvente estable, disuelve los

aromáticos y las resinas y se emplea para mejorar el índice de viscosidad y las características de oxidación de los aceites lubricantes.

Las cargas a extraer suelen ser destilados, aunque el residuo de la destilación puede utilizarse si previamente se le desasfalta (con Propano), ya que la presencia de asfaltenos produce emulsiones y la tendencia a reaccionar es ligera con el Furfural. Para cargas no cerosas la temperatura de extracción es de 60 a 90 °C, con gradientes de temperatura de 10 a 20 °C. Con cargas cerosas las temperaturas son de 20 a 40 °C o mayores y los gradientes de temperatura más elevados. La relación de disolvente varía entre 1:1 y 4:1, aumentando para un determinado grado de extracción con la viscosidad de la carga. La extracción se realiza en torres de cuatro o cinco platos de extracción.

El fenol tiene un peso específico de 1.07, punto de ebullición de 183 °C y un punto de fusión de 40 °C. Como disolvente selectivo se asemeja bastante en muchos aspectos al Furfural, incluyendo su limitada relación de solubilidad con el agua. Es un tratamiento limitado a los destilados.

Desasfaltado con Propano consiste en un proceso que se utiliza para los aceites lubricantes residuales, destinados a la extracción con disolventes, si se precisan productos de elevado índice de viscosidad; también es un medio de conseguir cargas excelentes para el craqueo catalítico. En el proceso Duosol se utiliza contracorriente de dos disolventes para conseguir la separación de las materias indeseables de la carga. Uno de los disolventes es el Propano, que disuelve el refinado; el otro lo constituye una mezcla seleccionada de Fenol y cresoles que disuelve preferentemente los asfaltenos, las resinas, los compuestos insaturados y los cuerpos coloreados. El proceso puede tratar residuos cerosos. Los dos disolventes tienen una solubilidad recíproca limitada y, debido a la gran diferencia de densidad, se separan fácilmente en dos fases.

Para la extracción se emplean siete u ocho etapas de mezcla y sedimentación; la carga se introduce normalmente en la segunda o tercera etapa. El sistema de recuperación de disolvente se proyecta para la recuperación de los dos disolventes, cada uno de ellos con solubilidad limitada en la fase opuesta recuperada. La carga se desgasifica y seca por evaporación al vacío.

Se ha indicado que los procesos Edeleanu y Furfural tienen un considerable efecto como desulfurantes, aunque su función principal es la de separar los productos aromáticos. De forma general se ha encontrado, que los disolventes selectivos de los hidrocarburos aromáticos tienen un efecto semejante sobre los que contienen azufre. Este efecto cabe esperar que sea extremadamente marcado para las cargas provenientes de craqueo en las que la mayor parte del azufre, si lo hay, se encuentra en combinaciones aromáticas. La desventaja de la extracción de todas las moléculas que contienen azufre, es la pérdida de productos pesados unidos al azufre. Por otra parte, una vez separado el extracto rico en azufre presenta dificultades para su desecho.

Desparafinado, los principales disolventes empleados en las plantas de desparafinado son el propano líquido, mezcla Benceno-Acetona, Tricloroetileno y mezclas Benceno-Dicloruro de etileno y Benceno-Dióxido de azufre líquido.

Desparafinado con Propano. El Propano posee la ventaja de ser un buen medio de refrigeración. En el proceso de desparafinado, la carga de aceite ceroso se mezcla con dos o tres veces su volumen de Propano líquido a una temperatura de 32 a 55 °C para que la parafina se disuelva. La mezcla se enfría por evaporación de parte del Propano a presión reducida de 13 a 20 °C por debajo del punto de congelación deseado en el aceite desparafinado. En ese momento, la relación de disolvente a carga es aproximadamente de dos a uno. La mezcla se filtra entonces de forma discontinua, o, en las plantas más recientes, continuamente. La parafina se lava en los filtros con Propano enfriado, que se emplea luego para la dilución parcial de la carga. La solución de aceite (filtrada y fría) pasa a través de intercambiadores de calor en los que toma el calor de la mezcla de carga y disolvente antes de su enfriamiento, pasando luego a la planta Duosol. El Propano se elimina de la cera blanda o aceitosa por destilación, separándose las últimas trazas por arrastre con vapor de agua a presión atmosférica.

Desparafinado con Benceno-Acetona. Se emplean Tolueno y Metiletilcetona (MEC) como sustitutos totales o parciales del Benceno y de la Acetona, respectivamente. La MEC tiene más baja solubilidad para las parafinas que la

Acetona, mientras que el Tolueno se mezcla en parte con el Benceno para evitar su cristalización, cuando se emplean temperaturas de desparafinado muy bajas. El aceite parafinoso se diluye con tres o cuatro veces su volumen de disolvente, bombeando los líquidos en proporciones automáticamente controladas a través de un orificio mezclador. La mezcla se calienta hasta que la parafina está totalmente disuelta. Luego se enfría la carga con agua y, por último, en enfriadores, hasta una temperatura de 5 a 10 °C por debajo del punto de congelación deseado para el aceite. Se aprovecha al máximo el intercambio de calor enfriando la carga de aceite y disolvente con la mezcla desparafinada procedente de los filtros. El disolvente se recupera de las fases parafina y aceite por destilación y arrastre con vapor, tal como se ha descrito.

### II.3 ASFALTENOS EN EL COMBUSTÓLEO

La CFE ha iniciado estudios para el combustóleo (residuo de la destilación atmosférica) empleado en la generación de energía eléctrica (termoeléctrica) que representa aproximadamente el 50%, como puede verse en la figura II.13. [9]

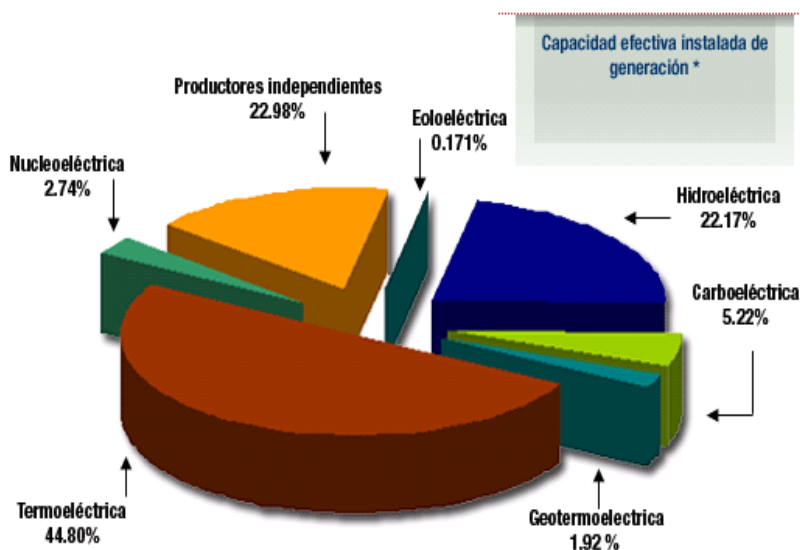


fig.II.13. Estudio de la destilación de combustóleo

Una gran parte de la energía eléctrica generada en el País se obtiene utilizando carbón, gas natural y combustóleo. El carbón y el combustóleo son los de mayor contenido de azufre como se muestra en la tabla II.8

	Combustóleo	Carbón	Gas Natural	
<b>Carbón</b>	85.02	44.2	Metano	95.29
<b>Hidrógeno</b>	10.29	4.12	Etano	3.40
<b>Oxígeno</b>	0.026	0.45	Propano	0.54
<b>Nitrógeno</b>	0.40	0.82	Butano	0.13
<b>Azufre</b>	3.93	0.99	Nitrógeno	0.45
<b>Poder calorífico (Kcal/kg)</b>	10200	4867	Kcal/kg	1043
<b>Cenizas (%)</b>	-----	37.62	CO2	0.31
<b>Humedad (%)</b>	-----	3.8	-----	-----

**tabla II.8 Características de los combustóleos empleados para la generación de energía eléctrica (%) en masa**

Las propiedades del combustóleo importantes para la CFE son:

**Durante su almacenado, manejo y mezclado      Importantes en la etapa de combustión**

Estabilidad.- Resistencia a la separación de sus componentes. (Para evitar la formación de sedimentos, cuando se le mezcle con otros combustóleos, sedimentos que causan taponamientos en filtros y tuberías.)

- Densidad
- Valor calorífico
- Viscosidad
- Contenido de Azufre, Metales y Asfaltenos.

La CFE ha reportado que la presencia de asfaltenos, causa problemas por su tendencia a formar carbón durante la etapa de combustión, su velocidad de quemado, cuando varía el contenido de asfaltenos, debe determinarse para tener buenas condiciones durante la combustión. <sup>(11)</sup>

La presencia de azufre y de metales causa que parte del SO<sub>2</sub> obtenido de la combustión se libere como SO<sub>3</sub> (30 ppm) esta conversión se ve catalizada

probablemente por la presencia de óxidos de vanadio y de níquel, presentes en el combustóleo como porfirinas (vea tabla II.9), con esto generándose un gas ácido que es corrosivo a los equipos y se le considera como un contaminante ambiental (10).

En la tabla II.9, se muestran los resultados obtenidos al extraer los asfaltenos del combustóleo con diferentes solventes.

Al comparar sus resultados con los obtenidos en la literatura, encontraron las mismas tendencias. (11)

Variable	Análisis combustóleo Salamanca	Análisis de asfaltenos		Análisis combustóleo Tula	Análisis de asfaltenos	
		n-C5	n-C7		n-C5	n-C7
<b>C (% peso)</b>	84.2	84	82.9	85.0	84.8	84.7
<b>H (% peso)</b>	10.3	7.6	7.4	10.5	7.9	7.7
<b>N (% peso)</b>	0.43	0.92	0.79	0.33	0.87	0.97
<b>O (% peso)</b>	0.35	0.63	0.81	0.15	0.45	0.78
<b>S (% peso)</b>	4.61	6.78	7.00	4.05	8.30	5.76
<b>V (ppm)</b>	271	1262	1285	150	1036	1211
<b>Ni (ppm)</b>	34.6	182.6	271	23.0	145	223
<b>Fe (ppm)</b>	4.9	4.7	16	4.5	7.7	30
<b>Asfaltenos (% peso)</b>		17.5	12.0		14.0	8.6
<b>Relación H/C</b>	1.45	1.08	1.12	1.47	1.09	1.12

**tabla II.9 Análisis comparativo de los diferentes tipos de combustóleos con los correspondientes asfaltenos en n-Pentano u n-Hexano**

- La pérdida de grupos funcionales aumenta la solubilidad de asfaltenos en solventes no polares.
- La disminución del peso molecular aumenta la solubilidad
- La condensación de aromáticos disminuye la solubilidad, ya que esta se refleja en un aumento del peso molecular,
- Por todo lo anterior se considera que los asfaltenos obtenidos en n-Pentano contienen más grupos funcionales y mayor peso molecular que los

asfaltenos de n-Heptano, es decir son menos solubles en n-Pentano que en n-Heptano por el contenido de grupos funcionales.

El realizar estudios para caracterizar la materia prima con la que trabaja la CFE es importante para conocer la compatibilidad de mezclas de combustóleos, y evitar la formación de sedimentos, cuando se le mezcle con otros combustóleos, sedimentos que causan taponamientos en filtros y tuberías.

Son muchos los efectos de los asfaltenos y todo lo relacionado con sus estudios, parece inconcluso y complejo, sin embargo, debido a la tendencia a extraer y refinar crudos cada vez más pesados, este tipo de compuestos es uno de los materiales más importantes de investigar. Mientras tanto, cualquier esfuerzo que modele o describa el comportamiento de la fase de asfalto en el petróleo crudo, debe considerar la carencia de la información positiva sobre la estructura de los mismos en el aceite original y sus características moleculares. Ésta ha sido la filosofía seguida, según lo reportado en la bibliografía, para predecir el comportamiento de la formación y precipitación de orgánicos pesados del petróleo.

# Capítulo III

## Métodos de estudio para caracterizar a los asfaltenos



Como se expuso en el Capítulo II, de esta tesis, aun no se cuenta con suficiente conocimiento para controlar por medios químicos la precipitación de asfaltenos, no obstante, se han desarrollado muchas correlaciones, con parámetros que normalmente se controlan en pozo, que son parcialmente útiles para ejercer un control de estas sustancias. En la fig. III.1 se muestra el efecto perjudicial que presentan estos precipitados.



**fig. III.1 Incrustaciones orgánicas e inorgánicas debidas a la presencia de parafinas, resinas y asfaltenos.**

El lugar geométrico de los puntos de presión, temperatura y composición (P,T,x) en un diagrama de fases, dentro del cual ocurre la depositación, se llama Envoltente de Depositación de Asfaltenos, sus siglas son EDA. La determinación de este sistema como método de control, se encuentra en sus inicios de desarrollo a nivel experimental. Esta herramienta es de gran utilidad práctica, debido a que se usa en el modelado del comportamiento del fluido en el yacimiento. Con el conocimiento de la EDA, el ingeniero, en principio, puede corregir la operación de proceso de tal forma que evite caer dentro de la zona de la EDA o, si no se puede evitar, al menos llevar el proceso donde las condiciones de depositación sean mínimas.

### *III.1 Concepto de envoltente de depositación de asfaltenos (EDA)*

La figura III.2 muestra el diagrama de fases fluidas para un crudo en el que no hay precipitación de fracciones pesadas. Para el intervalo temperatura dado entre los puntos  $T_{inf}$  y  $T_{sup}$  (como el existente entre la cabeza y el fondo de un pozo,  $T_{wh}$  y  $T_{wf}$ , respectivamente) la curva de presión de burbuja divide al diagrama en dos regiones: aceite bajosaturado y aceite más vapor. Para crudos

asfalténicos, la floculación y precipitación de materia orgánica pesada modifica a la región limitada entre las temperaturas inferior y superior de la figura III.2 ( $T_{inf}$  y  $T_{sup}$ , respectivamente), por medio de la aparición de una envolvente que determina el inicio (onset) de la precipitación de asfaltenos.

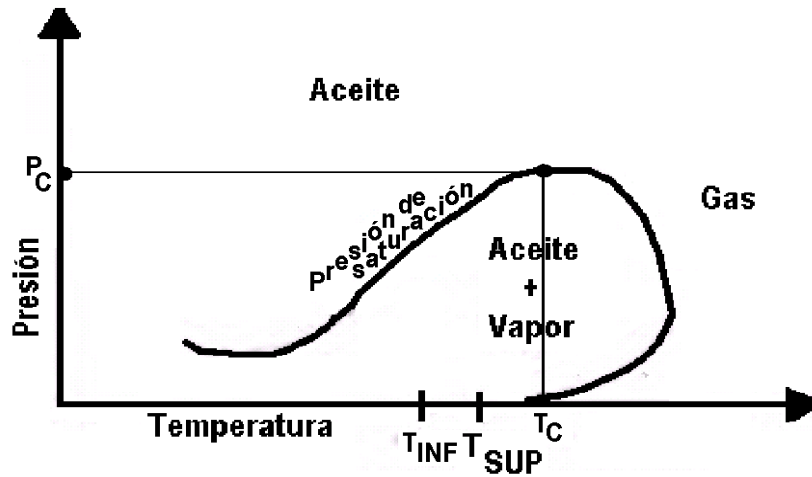


fig.III.2 Diagrama de fase de un aceite típico.

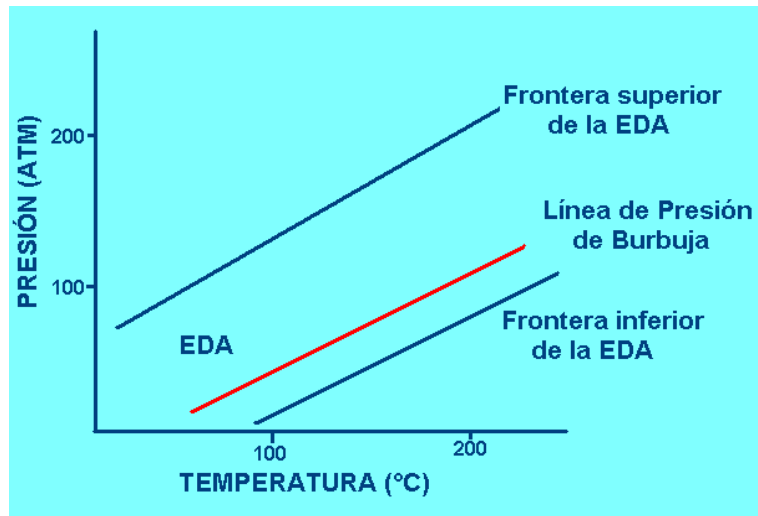


fig. III.3 muestra el primer diagrama de fases publicado por Leontaritis y Mansoori  
1989

En la figura III.4, se muestra la gráfica que actualmente se emplea y que es típica de un Crudo <sup>(6)</sup>.

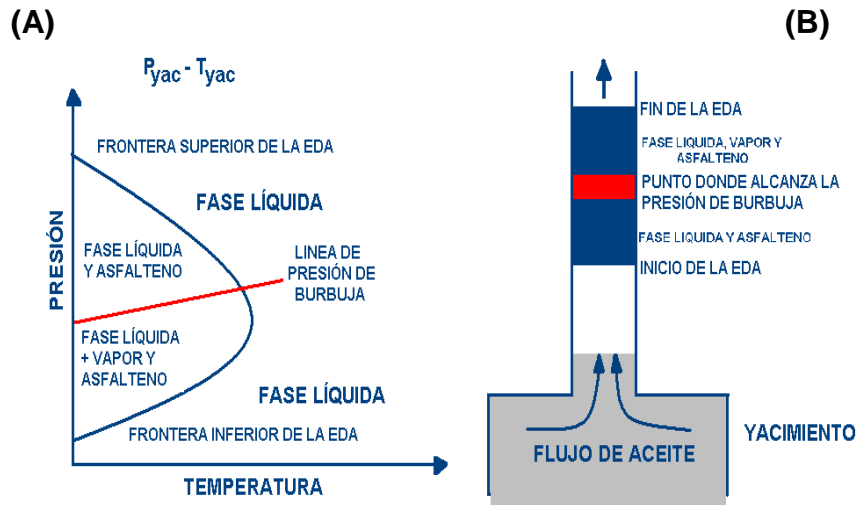


fig. III.4 A) Envolvente de Depositación de Asfaltenos típica de un crudo (Leontaritis, 1996). III.4B) Representación física de las regiones termodinámicas de una EDA <sup>(6)</sup>.

Son cuatro las regiones definidas en una EDA (fig. III.4A), considerando las fases existentes presentes.

- I. Fase líquida.- Región que se encuentra por arriba de la frontera superior de la EDA.
- II. Fase líquida y asfalteno.- región limitada por la frontera superior de la EDA y la línea de presión de burbuja.
- III. Fase líquida, vapor y asfalteno.- región limitada por la línea de presión de burbuja y la frontera inferior de la EDA.
- IV. Fase líquida y vapor. – región que se encuentra en la parte inferior de la frontera inferior de la EDA.

La EDA presentada en la figura III.4A, fue construida al observar las condiciones de temperatura y presión en la cual ocurre el fenómeno. Se observa que la depositación depende de la presión y que en los puntos de presión vecinos a la presión de burbuja el problema es más significativo. También se observa la influencia de la temperatura, a medida que disminuye la temperatura la precipitación se incrementa.

El empleo de estos diagramas se ha popularizado bastante, para el control de este fenómeno de precipitación y, ha representado una herramienta bastante útil para aplicar métodos de prevención a nivel de producción.

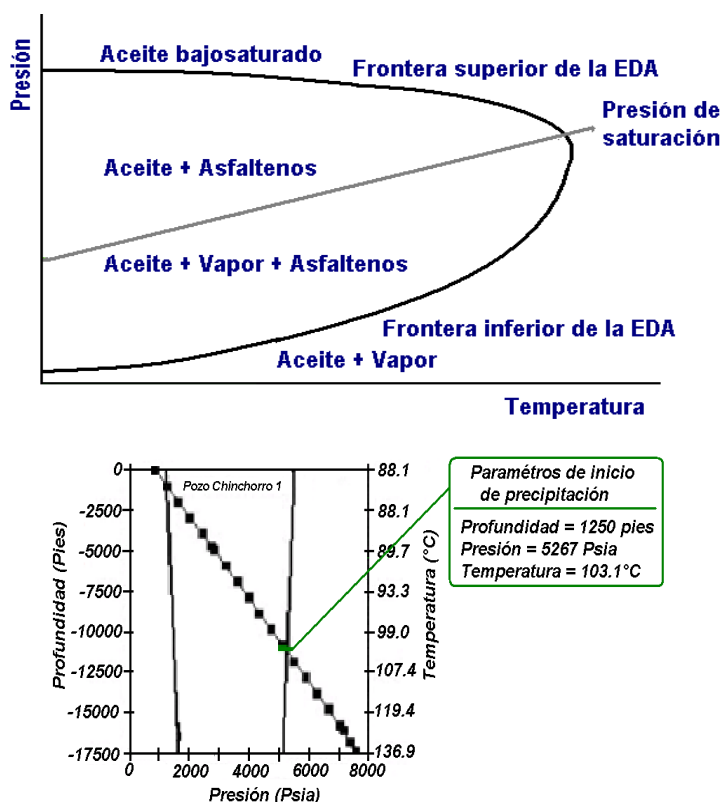


fig. III.5 Uso del gráfico EDA por la Cía. Dupont. <sup>(15)</sup>

### III.2 Precipitación en las tuberías de producción.

Los gradientes de presión y temperatura en flujo multifásico se representan por medio de un diagrama triaxial de coordenadas presión-temperatura-profundidad. Con el uso de un simulador de flujo multifásico en tubería vertical, con los valores de presión y temperatura medidos en el pozo, es

posible obtener los perfiles de presión y temperatura en estado estacionario. La relación que existe entre los valores de presión y temperatura de las figuras III.4A y III.6 constituye una forma de detectar las condiciones en el pozo en la que se presenta la precipitación de asfaltenos o parafinas, ver figura III.6.

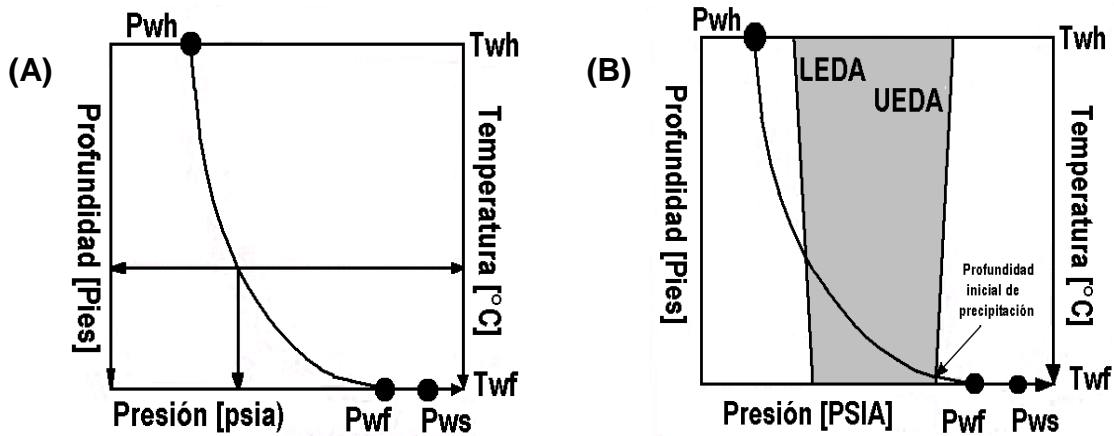
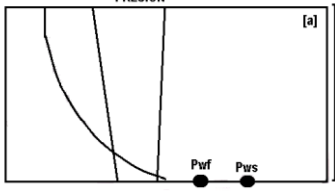
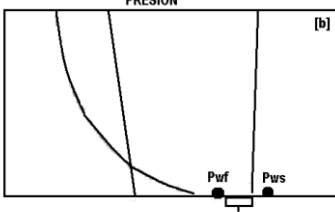
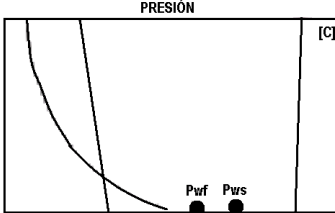
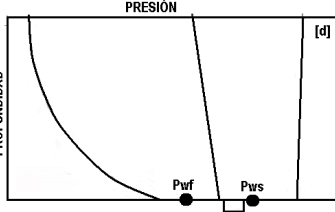
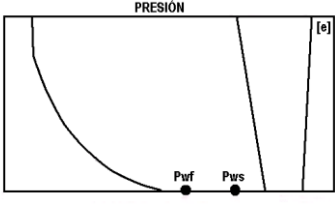


figura III.6A) Perfiles de presión y temperatura. B) Acoplamiento de la Eda a los perfiles de presión – temperatura de la figura III.6A.

Para ello es importante determinar las temperaturas  $T_{wh}$  y  $T_{wf}$  de la figura III.4A que limitan la porción de la EDA que se manifiesta desde el yacimiento hasta la cabeza del pozo. Para el caso de precipitación de asfaltenos la proyección de  $T_{wh}$  y  $T_{wf}$  hacia la curva superior (UEDA) e inferior (LEDA) de la EDA mostrada en la figura III.4A, brindan las coordenadas extremas en presión ( $P_{wh}^{UEDA}$ ,  $T_{wh}$ ), ( $P_{wh}^{LEDA}$ ,  $T_{wh}$ ), ( $P_{wf}^{LEDA}$ ,  $T_{wf}$ ) y ( $P_{wf}^{UEDA}$ ,  $T_{wf}$ ) las cuales al proyectarse en el diagrama III.6.A superponen la porción de la EDA que ocurre dentro del sistema de producción, como se muestra en la figura III.6B. Diagramas similares se pueden obtener cuando se tratan crudos en los que pueden precipitar ceras, caso en el que a esta región se le denomina Envoltorio de Depositación de Ceras (EDC).

Con esta metodología descrita se pueden detectar cinco casos de daño por precipitación orgánica en el sistema pozo-formación, en función del nivel de superposición de las figuras III.4A y III.6B. Estos casos se muestran en la Tabla III.1

	<p>Pws y Pwf fuera de la EDA, a la derecha</p>	<p>Indica que la precipitación de asfaltenos ocurre enteramente en la tubería de producción, debido a que la Pwf y Pws, se localizan fuera de la EDA. Las profundidades inicial y final probables de precipitación se encuentran bien definidas</p>
	<p>Pws fuera de la EDA, a la derecha y Pwf dentro de la EDA</p>	<p>La precipitación ocurre tanto en un tramo de la tubería de producción (desde el punto PFP hasta el fondo del pozo), como en una fracción del radio de drenaje del yacimiento. La extensión en el daño en el radio de drenaje está limitada por la diferencia de presión <math>\Delta P = P - P_{wf}</math>.</p>
	<p>Pws y Pwf dentro de la EDA</p>	<p>Caso crítico, la precipitación ocurre desde el yacimiento hasta un punto PFP de la tubería de producción, debido a que la presión de fondo fluyendo Pwf así como la presión de fondo estática Pws se encuentran dentro de la EDA</p>
	<p>Pws dentro de la EDA y Pwf fuera de la EDA, a la izquierda</p>	<p>Tanto el pozo como una fracción del radio de drenaje se encuentran libres del problema de precipitación. La porción dañada del yacimiento se identifica en el intervalo limitado correspondiente a la diferencial de presiones <math>\Delta P = P_{ws} - P</math>.</p>
	<p>Pws y Pwf fuera de la EDA, a la izquierda</p>	<p>Caso menos crítico, la EDA se encuentra en el yacimiento pero lejos del radio de drenaje. Con el tiempo el sistema [a] se convertirá en un caso [e], de donde una predicción de las condiciones presentes o futuras en el pozo es importante en la vida productiva del yacimiento.</p>

**Pwf: Presión de fondo fluyendo; Pws: Presión de fondo estática.**

**Tabla III.1 Datos de una operación de muestreo de fondo para un crudo vivo.**

El IMP <sup>(16)</sup> reportó el estudio de un caso, en el que se empleó esta metodología. En la tabla III.2 se muestran los datos de una operación de muestreo de fondo para un “crudo vivo”. Este aspecto es importante, ya que la mayoría de los estudios se realizan con una muestra de crudo que no se encuentra a condiciones de yacimiento, a este tipo de muestra se le denomina “crudo muerto” y los resultados no representan al fenómeno.

Profundidad de muestreo	4000 ft
Presión a la profundidad de muestreo	512.2 kg/cm <sup>2</sup> man (7285 psi)
Presión de apertura de muestreo	212.3 kg/cm <sup>2</sup> man (3020 psi)
Presión de traspaso del muestreo	457 kg/cm <sup>2</sup> man (6500 psi)
Presión de saturación del fluido	89.3 kg/cm <sup>2</sup> man (1270 psi)
Presión dejada en la botella de muestreo	0
Volumen de mercurio	130 cm <sup>3</sup>
<b>Datos de producción</b>	
P	60 – 70 kg/cm <sup>2</sup>
P <sub>wf</sub>	440 kg/cm <sup>2</sup>
P <sub>ws</sub>	470 kg/cm <sup>2</sup>
Q <sub>o</sub>	4000 BPD
Φ <sub>est</sub>	11/16 "

tabla III.2 Datos de muestreo de fondo para un crudo vivo.

Para realizar el estudio emplearon una celda laser-PVT, equipada para hacer estudios de composición y PVT. Este equipo tiene un intervalo de trabajo de 0 a 10000 psi y de -40 a 2000°C, para sistemas de muestreo. Una característica importante de este equipo, la cual mencionan en su reporte, es que se puede detectar la formación de materia sólida orgánica parafinas/asfaltenos, mediante la medición de transmitancia vea fig. III.7 empleando una fuente de luz, lo cual permite detectar la presión y temperatura a la cual se forman los sólidos. Se trazan gráficas de potencia de luz contra presión, a temperatura constante en cada medición.

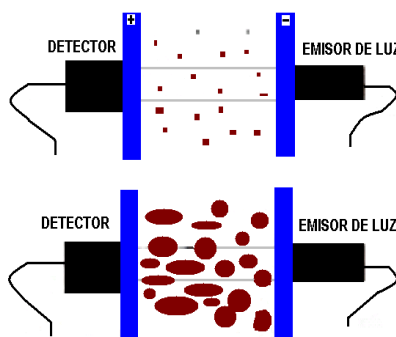


fig. III.7 El haz de luz incide sobre la columna del líquido (aceite), al empezar a formarse materia sólida, se obstruye el paso de luz, disminuye la intensidad en el detector.

La clase de gráfica que se obtiene se muestra en la figura III.8. En esta se observa un cambio en la pendiente superior de la curva, gráfico, que representa la presión de precipitación (onset) de asfaltenos.

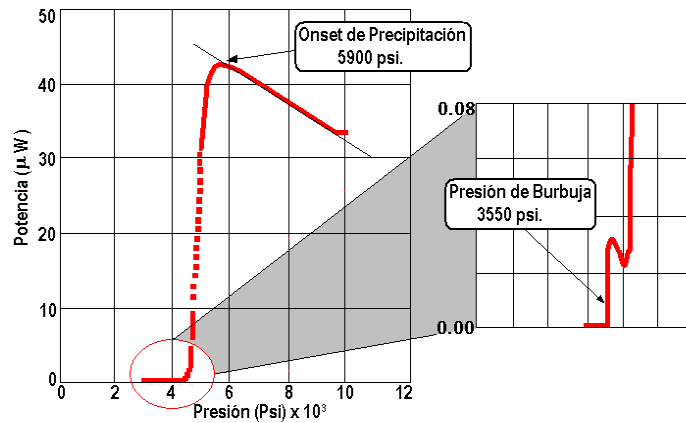


fig.III.8 Presión de precipitación de burbuja para el crudo A (100 °C)

Por medio de muchos experimentos de caída de presión a una determinada temperatura, similares al representado en la fig. III.8, es posible trazar las curvas superior e inferior de la EDA. También se realizan mediciones a la presión de burbuja, fig. III.9 lo que permite el trazo completo de la EDA.

Empleando esta técnica experimental, para el crudo A de la tabla III.2 se obtuvo el gráfico de la fig. III.9.

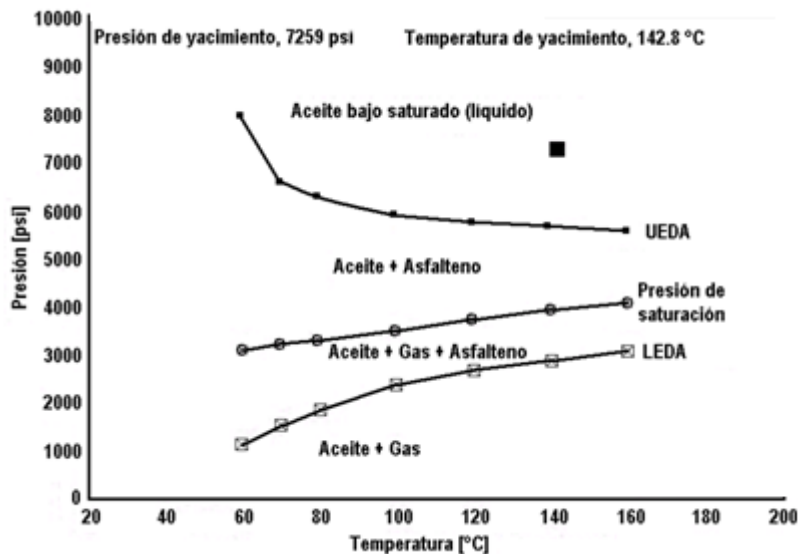


fig. III.9 envolvente de deposición de asfaltenos para la muestra de crudo en estudio.



También se realizaron mediciones, considerando, además del perfil de presión y temperatura, el gasto volumétrico y geometría del aparejo. Los resultados se muestran en la tabla III.3.

Aparejo [pulgadas]	Producción [BDP]	Profundidad inicial de precipitación [pies]	Presión inicial de precipitación [psia]	Temperatura inicial de precipitación [°C]
3.5	2000	9500	5600	147.4
	4000	10250	5570	152.1
	6000	11080	5560	154.9
	8000	12050	5580	157.3
2.375	2000	9500	5550	149.05
	4000	10490	5550	153.49
	6000	11280	5580	156.6
	8000	12100	5580	157.8

tabla III.3 variación de la localización del punto inicial de precipitación variando el gasto y la geometría del aparejo

La fig. III.11 muestra la variación de la localización del punto inicial de precipitación en el pozo, en estos casos se mantiene una constante geométrica de flujo, con diámetros de 3.5 pulg y 2.375 pulg, respectivamente. Puede observarse una tendencia del PIP al profundizarse conforme aumenta el gasto de aceite producido, Q

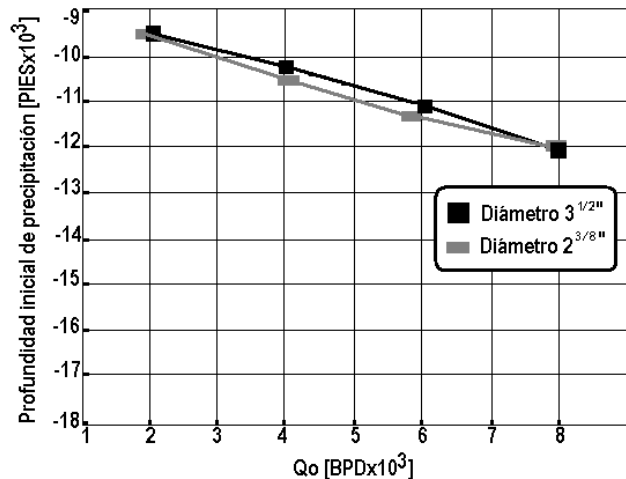


figura. III.11 Comportamiento de la profundidad inicial de precipitación (PIP) con el gasto (Qo) a dos diferentes geometrías del aparejo

El efecto que se presenta en la precipitación, al variar la geometría de flujo pero manteniendo el gasto constante, se muestra en la fig. III.11, se observa que

en el intervalo de geometrías estudiado, a medida que disminuye el diámetro del aparejo el PIP se mueve a profundidades mayores.

De acuerdo a la información de campo para este pozo, las profundidades vertical y desarrollada son 4142 y 4590 m. 13,589 y 15059 pies, respectivamente. Estas profundidades se encuentran muy por abajo del punto inicial de precipitación PIP del pozo, en cualquiera de las dos geometrías de aparejo estudiadas (3.5 pulg y 2.375 pulg), lo anterior significa que el problema de la formación de asfaltenos en el pozo se encuentran enteramente en la E, P (envolvente de precipitación), lejos del yacimiento. A partir de las Figs. III.11 se observa que el fenómeno de precipitación de asfaltenos en el pozo, en condiciones dinámicas, inicia a una profundidad de 10,250 pies, si se considera que una tubería equivalente de 2.375 pulg representa el fenómeno de la depositación presente en el sistema actual (3.5 pulg). De acuerdo al análisis de sensibilidad practicado, el punto inicial de precipitación (PIP), se mueve hacia abajo conforme el gasto aumenta, hasta alcanzar una profundidad de 12,100 pies, cuando el gasto es de 8000 bpd.

La aproximación de reducir el diámetro del aparejo de producción de 3.5 pulg a 2.375 pulg se considera aproximada, desde el punto de vista que, si bien el intervalo de variación del PIP solo constituye una porción de la T.P., el espesor de la capa depositada en dicho intervalo, bien puede equivaler a considerar una película de asfalteno depositada a lo largo de toda la profundidad del pozo.

Para el control de la precipitación en el pozo, se recomienda implementar cualquiera de las siguientes tecnologías de control:

- ❖ Herramienta magnética.
- ❖ Inyección de productos químicos con tubería flejada.
- ❖ Bombeo electrocentrífugo.
- ❖ Control de variables de producción, entre ellos, el gasto de producción que prevenga la acumulación de sólidos en las paredes del pozo.

En la implementación de estas tecnologías, es muy importante considerar un intervalo de instalación de la metodología seleccionada, previa al PIP, tal que permita la activación del efecto mitigante específico.

Para el estudio experimental, resulta importante disponer de muestras de aceite de fondo preservadas a presión. Esto asegura una determinación de la EDA representativa. Al disponer de una muestra de aceite depresionada, se corre el riesgo de analizar una muestra en la que puede haber precipitado parte del asfalteno original en solución. La muestra presentada deberá tomarse en condiciones de presión muy por arriba de la presión de burbuja del aceite, a la temperatura del yacimiento. Una adecuada planeación de la operación de muestreo es recomendable en todo caso.

### **III.3 Método SARA**

Este método correlaciona el análisis de las fracciones de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A) (método SARA) con la densidad en °API. Por ejemplo, el análisis SARA confirma el aumento esperado del contenido de fracciones pesadas. Además, para los petróleos convencionales, el análisis SARA provee una indicación de la estabilidad del fluido con respecto a la precipitación de asfaltenos, consideración importante a la hora de diseñar esquemas e instalaciones de producción. En el caso de los petróleos pesados, el análisis SARA es menos útil como indicador de la precipitación de asfaltenos, que se producen habitualmente cuando el petróleo pesado se diluye con ciertos gases o solventes. Además, las prácticas del análisis SARA pueden variar, dificultando la comparación de las mediciones obtenidas en diferentes laboratorios.

### III.4 Método volumétrico

También se propuso una técnica para la determinación del “onset” de floculación de asfaltenos. Esta técnica se basa en la medición de la viscosidad de

una muestra de aceite crudo y su titulación con algún solvente precipitante (p. ej. n-pentano, n-heptano, etc.). El “onset” de floculación de asfaltenos se detecta por un agudo incremento en la viscosidad relativa de la suspensión, en la cual ocurre la agregación de las partículas de asfalteno. El aspecto importante de esta técnica es el inducir el fenómeno de floculación de asfaltenos al agregar un hidrocarburo n-parafinico a un aceite crudo.

Como ya se mencionó en el capítulo dos, los trabajos experimentales enfocados en el estudio de los asfaltenos, coinciden en su naturaleza coloidal. Los asfaltenos dispersos que son estéricamente estabilizados por resinas neutras que se encuentran eléctricamente cargadas y tienen un diámetro de 30 – 40 Angstrom. La estabilidad de estas partículas puede alterarse con la adición de solventes que causen la desorción de las moléculas de resina de la superficie de la partícula del asfalteno (p. ej. n-heptano).

Cuando en dos partículas de asfalteno coloidales, sobre estas hay espacios no cubiertos por las resinas, ocurre la agregación, por lo que puede esperarse que una concentración particular de solvente iniciará el proceso de agregación más rápidamente. Este punto se define como el “onset” de floculación de asfaltenos. La cantidad de solvente necesario para arribar el “onset” depende del aceite crudo a analizar y, particularmente del tipo de resinas.

Se ha observado que después del “onset” la cantidad de material floculado se incrementa muy rápidamente, esto se muestra en la figura III.11. Posteriormente los asfaltenos se dispersan ampliamente y no muestran esfericidad, cuando estos se precipitan del aceite crudo. La estructura real de un asfalteno no se conoce aun, sin embargo estudios sobre sus propiedades coloidales y su carácter de auto-asociación en solventes polares (p. ej. tolueno) sugieren que el sistema tolueno/asfalteno es de tipo Newtoniano

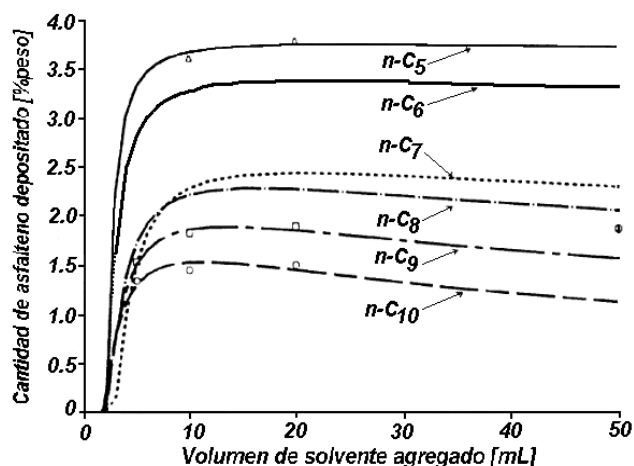


fig. III.12 predicción de la cantidad de asfalto depositado de aceite crudo versus volumen de seis diferentes disolventes n-parafínicos. <sup>(17)</sup>

Otra consideración importante de este método, es el hecho de que la mayoría de los líquidos puros y para muchas suspensiones la viscosidad es un parámetro bien definido, a una determinada presión y temperatura, la cual es independiente de la tensión de corte y gradiente de velocidad, previendo que el flujo este en régimen laminar (fluido Newtoniano). En otro caso deben determinarse las desviaciones del comportamiento Newtoniano que se observen.

Entre las principales causas de viscosidad no newtoniana, en muchos casos es la interacción entre partículas. Las interacciones fluido-partícula y partícula-partícula, dependen en gran parte de las características de superficie, tamaño y forma, y de la concentración de partículas. El tamaño de la partícula afecta las fuerzas que afectan la reología de la suspensión y su comportamiento hidrodinámico, mientras que la concentración determina el nivel de interacción de las partículas. En general, las partículas suspendidas afectan las características del flujo del fluido portador observándose un incremento de su viscosidad. El problema de relacionar viscosidades de suspensiones coloidales a las propiedades de las partículas dispersas ha sido objeto de numerosos estudios, Gillespie estudio el efecto de la agregación de partículas, distribución de tamaños considerando la viscosidad de suspensiones newtonianas, llegando a la conclusión de que si, se tiene un aumento de la viscosidad relativa de suspensión.

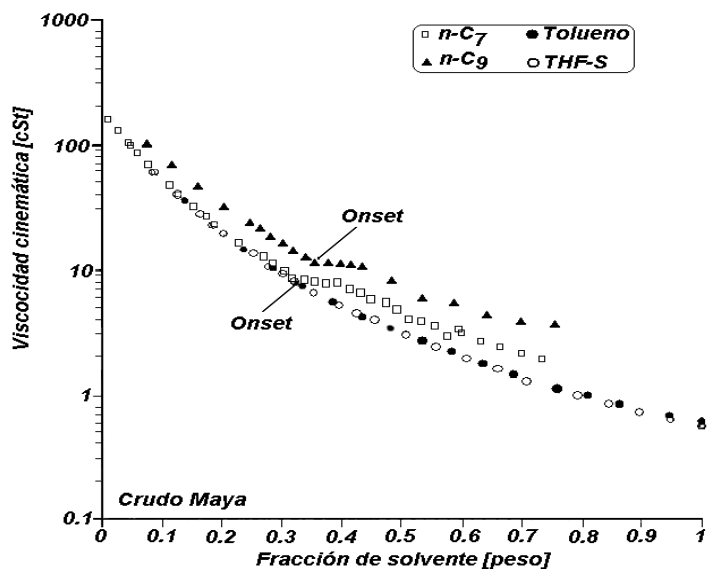


fig.III.13. muestra el inicio de floculación de asfaltenos (onset) que fue localizada a 32.9% en peso (39.87% en volumen) para el n-heptano y a 35.8% en peso (41.8%) en para el n-nonano. La localización de este punto, se comparó con los solventes: Tolueno y THF-S, el THF-S es un 64.333% en volumen de solución de THF (tetrahidrofurano) en tolueno. Esta solución tiene aproximadamente la misma viscosidad cinemática que aquella de n-heptano.

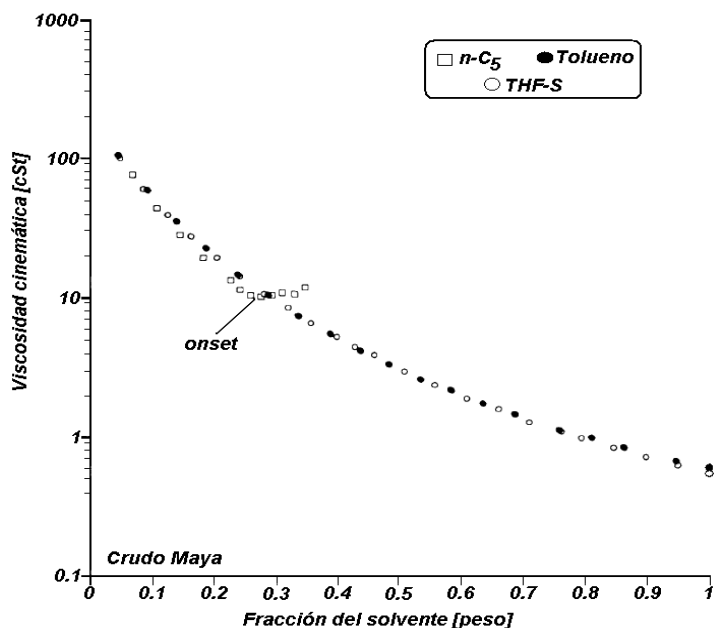


fig. III.14 el onset de floculación de asfaltenos se localizó a 25.7% en peso (35.95% en vol.) de n-pentano en la mezcla. Se comparó el onset con los del tolueno y del THF-S.

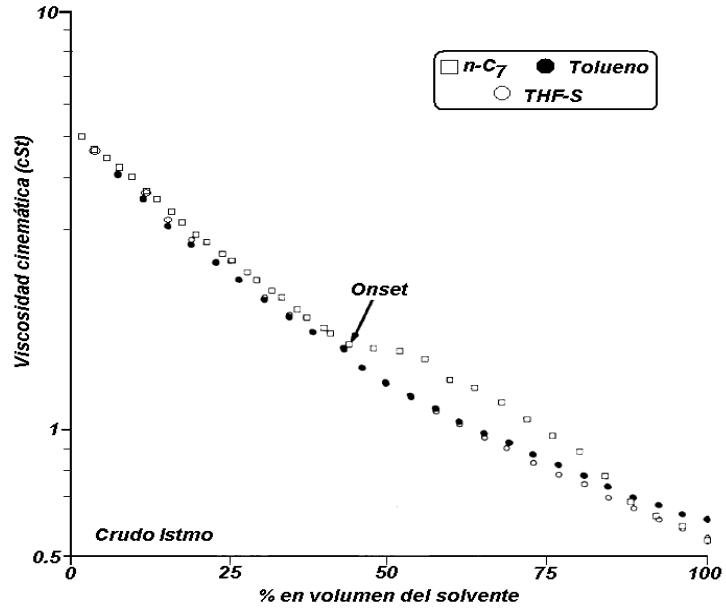


fig.III.13 y fig. III.14, el onset de floculación de asfaltenos se localizó a 41.17% en volumen de n-heptano en la mezcla. Se empleo % en volumen en este caso, para resaltar la comparación con las curvas de referencia.

Las figuras III.12, III.13 y III.14, muestran las curvas de viscosidad para una muestra de aceite crudo mexicano, Maya e Istmo con sus respectivos “onset” de floculación, como se detecto con este método. Estos dos aceites crudos fueron seleccionados, debido a que el Maya es pesado con una densidad  $0.9164 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$  y un contenido de asfaltenos 12.38% en masa, y el Istmo es ligero con una densidad de  $0.8357 \text{ g/cm}^3$  y un contenido de asfaltenos de 1.9 % en masa. Para el aceite crudo Maya, se utilizaron tres diferentes agentes precipitantes (n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>7</sub> y n-C<sub>9</sub>) y para el Istmo se empleo un solo agente precipitante (n-C<sub>7</sub>). Para ambas muestras de aceite crudo, dos sistemas de referencia se consideraron, dos solventes no precipitantes, el tolueno y el THF-S. La mezcla (THF-S) de Tetrahidrofurano y Tolueno, se utilizó porque su viscosidad es prácticamente igual a la del n-heptano.

Alguna de las limitaciones de este método, es la oclusión capilar debida a la excesiva precipitación de asfaltenos, sin embargo al igual que en otros casos es posible detectar el “onset” de floculación

### **III.4 Modelos Matemáticos <sup>(6)</sup>**

Es importante estructurar expresiones matemáticas que, al correlacionarse con datos experimentales, permiten desarrollar modelos para predecir, en forma cuantitativa, el comportamiento de los asfaltenos.

El primer intento para modelar este fenómeno fue propuesto por Hirschberg et al, en 1984. Utiliza una teoría de polímeros para describir la precipitación, calcula la cantidad de asfalteno precipitado al considerar que, en la fase líquida en equilibrio a las condiciones de presión y temperatura, se encuentra disuelto el asfalteno comportándose como polímero. Por un cambio en las condiciones termodinámicas del crudo (presión, temperatura, composición) la fracción asfalto podrá precipitar como una segunda fase líquida.

El interés por el estudio del comportamiento y la forma como están presentes los asfaltenos en el crudo, han dado lugar al desarrollo de modelos termodinámicos que tratan de explicar dicho fenómeno y que a la vez funcionan como herramientas predictivas de la precipitación de asfaltenos. Entre los principales modelos termodinámicos podemos mencionar los siguientes:

#### III.5 Modelo termodinámico molecular (Liofílico).

En este modelo se define la idea de solubilidad, ya que se considera que los asfaltenos en solución se comportan como un componente más que obedece las leyes del equilibrio termodinámico multifásico

Hirschberg y Burker, han modelado el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico, líquido-líquido, de una mezcla de pseudo componentes: los asfaltenos y el resultado de las fracciones que constituyen el crudo, que es llamado solvente. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales constituida solamente por los asfaltenos, mientras que la otra está formada por ambos componentes pero principalmente por el solvente

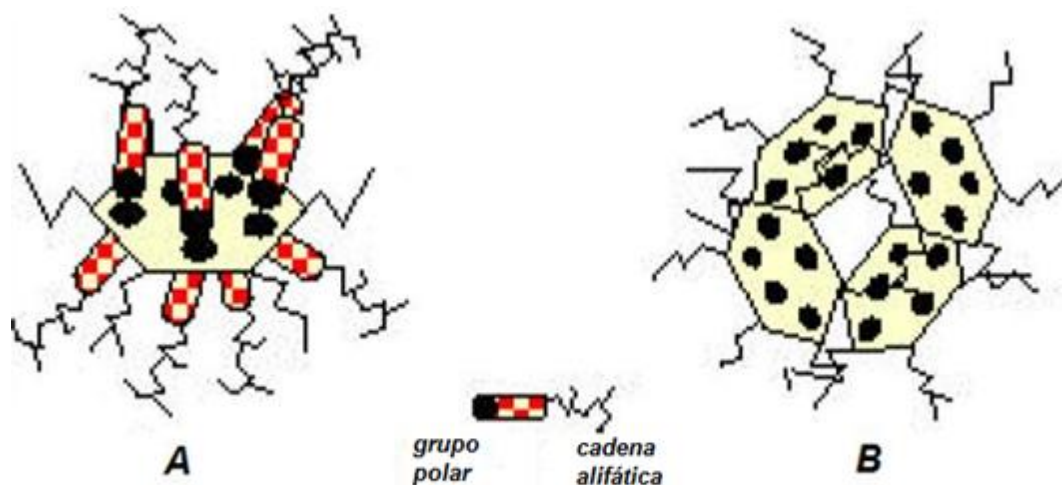


### III.6 Modelo termodinámico coloidal (Liofóbico)

Salager J.L., señala que los asfaltenos no son realmente solubles, sino que están dispersos en el crudo. Se asocian de tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. Es un proceso estable que sustrae la parte polar del medio apolar (micela inversa).

Yen y col., desarrollaron un modelo termodinámico coloidal para explicar el comportamiento de los asfaltenos; en este modelo las resinas son consideradas como agentes peptizantes, es decir, se adsorben rodeando a los agregados de asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del crudo.

En este modelo, los cambios en las condiciones de presión, temperatura, composición u otra variable relevante, hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de los asfaltenos, se transfieran a las fases líquidas, por lo que los asfaltenos al quedar desprotegidos pueden agregarse y eventualmente flocular. La figura III.15 muestra el proceso de floculación según este modelo.



**Fig. III.15** Representación esquemática de una molécula de asfalto en estado coloidal (A) y formación de micela de asfalto

III.6.4 El modelo Termodinámico de Kawanaka et al, publicado en 1991, se basa en la Termodinámica Estadística para predecir la cantidad de asfalto

precipitado. Este modelo aplica la teoría de soluciones poliméricas heterogéneas para evaluar el potencial químico de la fracción “i” de asfalteno, en una mezcla de asfalteno y solvente. Los autores suponen que el asfalteno está constituido por muchos componentes de moléculas poliméricas similares, por lo tanto es posible utilizar una función de distribución continua.

III.7 Modelo Termodinámico Coloidal de Leontaritis y Mansoori, publicado en 1987. Este modelo supone que el asfalteno se presenta en el crudo en forma de partículas sólidas, en una suspensión coloidal y se estabiliza por las moléculas de resina absorbidas. El modelo consiste de dos partes:

- a) un modelo estático para calcular el potencial químico de la resina y,
- b) un modelo dinámico para predecir las condiciones en que puede precipitar el asfalteno.

El modelo estático predice las condiciones requeridas para que se presente la floculación. El concepto sostiene que, en el punto de floculación del asfalteno, las partículas coloidales se cubren por una capa de moléculas de resina. La concentración de resinas que se requiere para mantener cubiertas las partículas coloidales de asfalteno se denomina “el punto crítico” y a la concentración de resinas en la mezcla líquida con la cual se presenta la ocurrencia de este punto se conoce como, “concentración de resina crítica”  $(C_r)_{crit}$ . A esta última concentración, se evalúa el potencial crítico de la resina  $(\mu_r)_{crit}$ . De acuerdo a la termodinámica, en el equilibrio químico entre dos fases, la resina debe cumplir la siguiente condición:

$$\mu_r^{fase\ sólida} = \mu_r^{fase\ líquida\ (crudo)} \quad 3.1$$

Suponiendo que las resinas son homogéneas en tamaño y masa molecular, se emplea la teoría de Flory-Huggings, para calcular el potencial químico de la resina a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\mu_r}{RT} = \frac{\mu_r - \mu_r^0}{RT} = \ln(\phi_r) + 1 - \frac{v_r}{v_m} + \frac{v_r}{RT} [\delta_m - \delta_r]^2 \quad 3.2$$

Donde:

$\phi_r$  = fracción de volumen de resina en el líquido;  $v_r$  = volumen molar de la resina;  
 $v_m$  = volumen molar de la mezcla líquida;  $\delta_r$  = parámetro de solubilidad de la resina;  $\delta_m$  = parámetro de solubilidad de la mezcla líquida.

Para poder calcular el valor de  $\frac{\Delta\mu_r}{RT}$  se debe disponer de la siguiente información experimental:

- a) De información experimental con cualquier disolvente, obtener el punto de floculación a condiciones de tanque y temperatura de yacimiento.
- b) Calcular el volumen molar y el parámetro de solubilidad de la resina y del crudo a temperatura de yacimiento y  $P = 1$  atm.
- c) Con la ecuación 3.2 calcular  $(\frac{\Delta\mu}{RT})_{crit}$  del aceite a temperatura de yacimiento.
- d) Efectuar un cálculo de equilibrio vapor-líquido del crudo a temperatura de yacimiento a diferentes presiones para obtener la composición de la fase líquida.
- e) Calcular el volumen molar y el parámetro de solubilidad de la resina y la mezcla líquida, utilizando la ecuación 3.2 para calcular  $(\frac{\Delta\mu}{RT})_{actual}$  a la temperatura del yacimiento y a las diferentes presiones usadas en el cálculo de equilibrio vapor-líquido.

f) Comparar ambos potenciales químicos:

- i)  $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} > \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$  No es posible la floculación del asfalteno
- ii)  $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} = \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$  La mezcla líquida está en el punto de floculación del asfalteno
- iii)  $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual} < \left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$  La floculación del asfalteno es posible por cualquier medio

El segundo paso consiste en aplicar la teoría coloidal para predecir las condiciones dinámicas bajo las cuales el asfalteno se depositará, para esta parte se calcula el potencial de flujo (para evaluar el segundo término de la ecuación 3.2 y utilizar un criterio de comparación similar al indicado en el inciso f).

Potencial de flujo	Flujo laminar $E = \frac{\rho_c v_{avg} L}{k}$	Flujo turbulento $E = 4.95 \times 10^{-3} \left[ \frac{\rho_c L \left[ \frac{d\rho}{\eta} \right]^{0.75}}{k} \right] v_{avg}$	Donde: $\rho_c$ = densidad de carga (carga total/unidad de volumen del aceite) $v_{avg}$ = velocidad de flujo promedio L = longitud del canal de flujo d = diámetro del conducto k = conductividad eléctrica total del sistema aceite-pared del tubo. $\eta$ = viscosidad del aceite $\rho$ = densidad del aceite
Ecuaciones adicionales necesarias			
Densidad de carga ( $\rho_c$ ) $\rho_c = q_p \rho \left[ \frac{6W_a}{W_p} \right]$ $q_p$ = carga media de las partículas de asfalteno coloidal. $W_a$ = por ciento en peso de asfalteno en el crudo $W_p$ = peso medio de las partículas de asfalteno coloidal.		Conductividad eléctrica (k) $k = k_{aceite} + k_{pared} \left[ \frac{d_c}{d_i} - 1 \right]$ $K_{aceite}$ = conductividad eléctrica del aceite $K_{pared}$ = conductividad eléctrica de la pared del tubo $d_c$ = diámetro externo del tubo $d_i$ = diámetro interno del tubo	

Con estas ecuaciones se puede calcular el potencial de flujo mínimo, E, durante la depositación de asfaltenos. Cuando  $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{actual}$  es menor que  $\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)_{crit}$ , los efectos electrocinéticos jugarán un papel importante en el proceso de depositación

del asfalteno. Este modelo termodinámico coloidal solo puede predecir las condiciones de depositación de asfaltenos.

En numerosos trabajos experimentales se ha obtenido la fracción coloidal natural de los asfaltenos en un aceite crudo.<sup>1</sup> Kawanaka, et al.<sup>2</sup>. Considero que los asfaltenos pueden existir en el aceite crudo en disolución y como partículas suspendidas. Los asfaltenos dispersados son estabilizados por las resinas.<sup>2</sup> neutras estas son eléctricamente variables.<sup>3</sup>

### III.8 Otros métodos empleados para la prevención de la precipitación de asfaltenos

La viscosidad es la propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido ( $\eta = \text{neta}$ ). Se entiende que la velocidad de flujo a través de un tubo es inversamente proporcional a la viscosidad. Para obtener una definición precisa de  $\eta$ , se considera un fluido que fluye de modo estacionario entre dos láminas grandes, planas y paralelas como lo indica la figura III.16

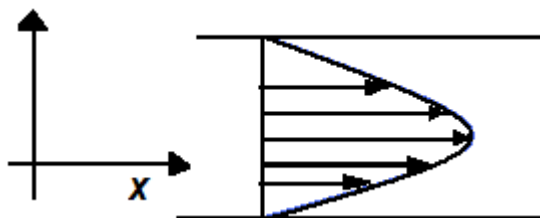


fig.III.16 Dirección de flujo de la viscosidad

La experiencia muestra que la velocidad  $V_x$  del flujo del fluido es máxima en medio de las dos láminas y desciende hasta cero en cada lámina. Las flechas de la figura indican la magnitud de flujo cero en el límite entre un sólido y un fluido, llamada la condición de no desplazamiento, es un hecho experimental. Las capas horizontales adyacentes de fluido a diferentes velocidades, se deslizan unas sobre otras. Cuando dos capas adyacentes se deslizan una junto a otra, cada una ejerce sobre la otra una fuerza de fricción ( $F_x$ ) que opone resistencia. Esta fuerza es debida a la transferencia de la cantidad de movimiento molecular, y esta fricción interna del fluido da origen a la viscosidad. Experimentalmente sea

demostrado que  $F$  es directamente proporcionalmente al área  $A$ , entre las láminas y al gradiente  $g$  la velocidad de flujo, siendo la constante de proporcionalidad la viscosidad  $\eta$  del fluido.

$$F = \eta A \dot{\gamma}$$

Cuando en tareas de producción se trabaja con petróleos en oleoductos, se utilizan simuladores comerciales. Estos simuladores suponen que, cuando se agrega un nuevo crudo al oleoducto, la viscosidad de la mezcla entre el crudo que circulaba anteriormente y el crudo que circula con el agregado del nuevo petróleo, se comporta de acuerdo a la ya tradicional ley de las mezclas. Por lo que si se mezclan  $n$  crudos en una mezcla, se tiene:

$$\eta_m = \sum_i^n x_i \eta_i$$

En general desde el punto de vista de la producción de petróleo, los asfaltenos comparten muchas características con las resinas, ambas fracciones generan depósitos sólidos pero las propiedades de solubilidad y respuesta a los tratamientos son netamente diferentes. Estos compuestos en tratamientos diseñados para eliminar la estructura micelar, utilizan solventes no polares para fragmentar a los asfaltenos.

Los asfaltenos del petróleo son hidrocarburos que presentan una estructura molecular extremadamente compleja, los cuales están conformados por diferentes proporciones de nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos compuestos ocasionan diversos problemas como, el bloqueo en tuberías de extracción y en las del transporte de crudo.

Los asfaltenos y resinas son dos sistemas importantes de orgánicos pesados presentes en el aceite crudo. Sus estructuras moleculares exactas no se conocen, por lo general en un yacimiento de petróleo las partículas pueden modificar su composición en el interior del pozo. El desarrollo de un conocimiento

teórico preciso nos permitirá conocer como atenuar y evitar que se depositen estos compuestos.

### III.9 Métodos que emplean la biotecnología.

La biodegradación de los asfaltenos es un importante proceso que se podría implementar como método para eliminar a estos compuestos y, con el tratar de reducir los problemas que ocasionan, sin embargo es un proceso que se presenta con baja intensidad.

La eliminación de la estructura micelar por la aplicación de solventes no polares y la fragmentación de los asfaltenos por foto oxidación, son los procesos iniciales necesarios para poder degradar a estos compuestos.

Las estructuras producidas, como los hidrocarburos lineales y ramificados heteropoliaromáticos y aromáticos, podrían degradarse en este orden a través de reacciones bioquímicas como oxidaciones omega, beta y aromáticas respectivamente, que son procesos distribuidos en una variedad importante de microorganismos. El tiempo de eliminación puede variar desde una semana, para las estructuras más simples, hasta 990 días para aquellas con varios anillos aromáticos condensados.

La eliminación de los asfaltenos por biodegradación es un proceso efectivo, que puede reducir los problemas que estos causan, especialmente cuando se involucra la actividad metabólica de microorganismos autóctonos de petróleos que están en contacto permanente con este tipo de compuestos.

Por otra parte, la compleja estructura molecular de los asfaltenos es causa de su elevada resistencia a la degradación microbiana, esto provoca su acumulación en ecosistemas donde se derrama petróleo y los productos de refinación, de forma accidental o consiente.

Los microorganismos que han estado en contacto con asfaltenos durante mucho tiempo, podrían utilizarse para procesos de biodegradación de estos; como en el caso de los microorganismos que se desarrollan en pozos petroleros (Premuzic y

Lin 1999). Al colocar a estos microorganismos con asfaltenos como única fuente de carbono y energía, “expresarían” su capacidad para oxidarlos y “minimizarlos”, ya que estos compuestos contienen los elementos químicos necesarios para el desarrollo de cualquier microorganismo, como carbono, nitrógeno, azufre y oxígeno, sin embargo, presentan baja disponibilidad ya que se encuentran incluidos en una compleja estructura molecular de anillos aromáticos y alicíclicos, además su solubilidad en agua es muy reducida (Nishijima et al 1997).

Es posible la biodegradación de asfaltenos mediante consorcios microbianos de suelo y sedimentos contaminados con hidrocarburos, en proporciones reducidas de 0.55 a 35 % (Venkateswaran et al 1995, Thouand et al. 1999). Sin embargo, no se ha evaluado la biodegradación de estos hidrocarburos por consorcios aislados del petróleo, los que podrían reducir o eliminar en mayor proporción a estos compuestos.

En general, desde el punto de vista de producción de petróleo, comparten muchas características con las parafinas, ambas fracciones generan depósitos sólidos pero, las propiedades de solubilidad y respuesta a tratamientos térmicos o bacterianos son diferentes.

El microorganismo lo degrada al utilizarlo como única fuente de energía. Experimentalmente para un consorcio microbiano se aisló de una muestra de crudo y se estabilizó su crecimiento en un reactor de columna con asfaltenos como fuente de carbono y energía, posteriormente se utilizó como inóculo para evaluar por triplicado en sistemas independientes, el consumo de oxígeno (técnica de Winkler) y la producción de dióxido de carbono (método ISO9439) con 0.1 % de asfaltenos durante 20 y 13 días respectivamente. El crecimiento del consorcio se utilizó en  $1 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> (+/- 10 %) durante tres semanas de incubación. El consumo de oxígeno y la producción de dióxido de carbono fueron significativamente mayores (100 % en 15 días y 800 mol Co<sub>2</sub>, respectivamente) cuando el consorcio estuvo en contacto con los asfaltenos. Los procesos de oxidación y mineralización realizados por el consorcio microbiano estabilizado son



procesos fundamentales para reducir y eliminar a los asfaltenos de los ecosistemas afectados por estos compuestos.

Capítulo IV

Métodos  
de control  
y solución  
del daño

## **PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS**

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas o líquido) y en una fase insoluble, de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos.

Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante.

### **IV.1 FACTORES QUE PROMUEVEN LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS**

Los principales parámetros que controlan la dispersabilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y composición del crudo. Por lo que, cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica en el proceso de producción, que altere dichos parámetros, tiende a dificultar la dispersabilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. De esa manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

#### **IV.1.1 Factores Termodinámicos**

La dispersabilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción: la presión y temperatura, los cuales generalmente son causados por la interacción del crudo con obstrucciones, tales como válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías, y reductores para controlar la velocidad del flujo y en consecuencia la ocurrencia o no del fenómeno de precipitación.

### **IV.1.2 Efecto de la temperatura**

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye; así algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan y agrupan entre si formando grandes cúmulos.

### **IV.1.3 Efecto de la presión**

Bajo condiciones isotérmicas, la reducción de la presión del crudo ocasiona la disminución de la densidad del fluido, lo cual también corresponde a un decremento de la solubilidad. La separación promedio entre moléculas en fase líquida con las micelas de resina-asfalteno es mayor a bajas densidades, resultando interacciones con menos atracción. Por tal motivo al reducir la presión, y por consecuencia la densidad, algunas micelas de resina-asfalteno se agrupan formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar.

## **IV.2 FACTORES QUÍMICOS**

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se pueden provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. En parte, estas se relacionan a casos de contacto del crudo con sustancias no involucradas en el natural proceso de producción. Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son:

Inyección de gas natural y mezcla con diluyentes tales como condensados y ligeros.

Inyección de CO<sub>2</sub> y uso de gases ricos en procesos de producción artificial.

Tratamiento por estimulación con solventes ácidos, surfactantes y álcalis.

Mezcla de crudos de diferente origen.

### **IV.3 FACTORES ELÉCTRICOS**

En diversas investigaciones se ha estudiado el fenómeno de precipitación de asfaltenos en un medio poroso; se determinó que la precipitación se debe a la desestabilización de los asfaltenos por un campo eléctrico, que se produce al circular los fluidos dentro del medio poroso.

Asimismo, demostraron que los asfaltenos presentan una carga eléctrica intrínseca. La cual (según el modelo coloidal) se le considera como factor de estabilidad de la micela asfaleno-resina. De esta manera las micelas se mantienen estabilizadas, entre otras cosas, debido a la repulsión entre cargas del mismo signo localizadas sobre sus núcleos.

La generación de un potencial por las cargas eléctricas producidas debido al flujo de fluidos, a través del medio poroso, o la aplicación de un apropiado potencial externo, puede neutralizar estas cargas e inhibir el equilibrio de fuerzas entre las micelas causando la floculación.

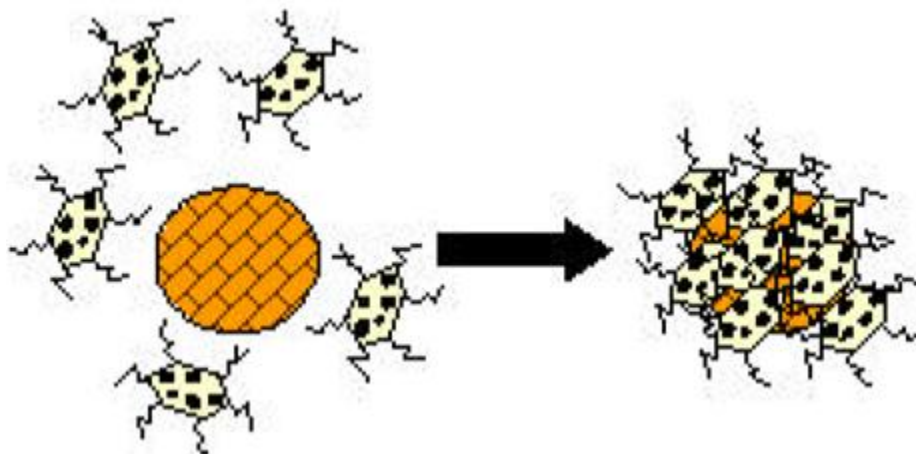
### **IV.4 FACTORES MECÁNICOS**

Entre estos factores se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción y fuerzas de impacto entre partículas.

### **IV.5 OTROS FACTORES**

Hay evidencias de que cualquier sólido suspendido en el crudo, como arcilla o minerales finos, limaduras de metal, sedimentos y grava, a menudo favorecen los procesos de precipitación de asfaltenos. Esas partículas, suspendidas en el crudo sirven de núcleos o sitios de “nucleación” para la adhesión de los coloides de asfaltenos, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que

tienden a precipitar más rápidamente de la solución de crudo. Este efecto ocurre, sobre todo, en las perforaciones y, con mayor intensidad en tuberías en las que las rugosidades internas también sirven como “sitios de nucleación” para estos compuestos, como se indica en la fig. IV.1



**fig.IV.1 Esquema del mecanismo de nucleación de asfaltenos en presencia de partículas sólidas.**

Durante el desarrollo de este trabajo hemos enfatizado la importancia, en la extracción y transporte del petróleo crudo, de los depósitos pesados conocidos como asfaltenos, así como de los distintos estudios que los investigadores han realizado para su tratamiento.

Por lo tanto, la industria del petróleo necesita de herramientas cuantitativas y datos fisicoquímicos para predecir la acumulación, depositación y la precipitación de asfaltenos, estos deben ser función de la composición del crudo así como de la temperatura y presión del depósito.

El contenido y la composición de los asfaltenos depende principalmente de las siguientes variables: tipo de disolvente, relación disolvente-carga, tiempo de contacto, temperatura, presión y naturaleza del aceite crudo.

El tratamiento de los orgánicos pesados en el petróleo a permitido desarrollar novedosos métodos y técnicas, entre las cuales podemos mencionar las siguientes.

## **IV.6 SOLUCIONES CON HERRAMIENTAS ENERCAT**

Enercat es una herramienta que se coloca en el fondo del pozo, ésta previene y elimina las acumulaciones de costras, parafinas y asfáltenos en pozos productores de petróleo y gas. Después de su instalación, se hacen innecesarias las labores de reacondicionamiento tales como raspado con cable o circulación de aceite caliente o productos químicos, con la correspondiente reducción en los costos de operación y estabilización de volúmenes de producción. La herramienta Enercat tiene las dimensiones de un pupe joint estándar de 4 pies, con adición de una faja cilíndrica que contiene compuestos de cuarzo.

### **IV. 6.1 VENTAJAS QUE BRINDA LA HERRAMIENTA**

Una vez instalada, no requiere servicio de mantenimiento ni suministro externo de corriente.

El borde del yacimiento o de la formación permanece limpio.

Se eliminan los tratamientos regulares al pozo con aceite caliente, cable o productos químicos.

Aumenta la eficiencia y la vida útil de la bomba.

Se eliminan las fallas de varillas o bombas debidas a costras, parafinas o asfáltenos.

Se eliminan las interrupciones en la producción debidas a labores de reacondicionamiento.

Disminuye los costos de operación.

Para ilustrar los substanciales ahorros obtenidos a través del uso de la herramienta, en la Tabla IV.1 se dan los parámetros de producción de un pozo situado en la zona Pembina, en la provincia de Alberta, Canadá, durante dos periodos de 10 meses cada uno. En el primer periodo, para controlar la acumulación de parafina, la compañía trató el pozo con una combinación de bombeo de productos químicos, aceite caliente y labores de reacondicionamiento con equipo de torre. Al comienzo del segundo periodo se instaló una herramienta Enercat como única medida.

	Producción de crudo	Costos de operación	Costos de reacondicionamiento	
<b>Primer periodo</b>	1887 barriles	\$11,215	\$18,335	(diez meses)
<b>Segundo periodo</b>	2366 barriles	\$9,029	ninguno	(diez meses)
<b>Cambios</b>	+ 480 barriles	- \$2,186	- \$18,335	
<b>Cambo en porcentaje</b>	+ 25%	- 19%	- 100%	

tabla IV.1 Ilustración de los ahorros substanciales al utilizar la herramienta Enercat

#### IV.6.2 FUNCIONAMIENTO

El material activo de la herramienta Enercat está constituido por una combinación de cristales de cuarzo y aleaciones metálicas encerrados en una aleación de aluminio. Los cristales están dispuestos de tal manera que al ser sometidos a fluctuaciones de presión, estos generan una corriente micro voltaica directa. Además, en presencia de flujos turbulentos durante la producción del pozo, los cristales irradian ondas electromagnéticas a razón de  $550 \text{ ondas cm}^{-1} (2 \times 10^{13} \text{ Hz})$ , cercanas al extremo del espectro infrarrojo. Estas ondas pasan al fluido en producción a través de la tubería.

#### IV.6.3 APLICACIONES

Las herramientas Enercat se diseñaron para utilizarse en pozos que producen a través de cualquier sistema de bombeo, con excepción de las bombas electrosumergibles; el fuerte campo eléctrico generado por estas bombas interfiere con la energía eléctrica producida por la herramienta Enercat.

Al instalar herramientas Enercat en pozos con flujo natural, es necesario colocar inductores de turbulencia para asegurar el flujo turbulento requerido. Cada pozo requiere de un diseño particular respecto a la ubicación y número de herramientas Enercat; sin embargo, normalmente las herramientas se instalan como junta de cola, debajo del niple de asiento de la bomba. El número de



herramientas Enercat requeridas dependerá del volumen de producción de cada pozo. Las tablas de instalación pueden ser utilizadas como referencia. Otra tabla contiene las especificaciones detalladas de las herramientas Enercat de diferentes tamaños.

#### **IV.6.4 PREVENCIÓN DE COSTRAS**

Las ondas electromagnéticas producidas por la herramienta Enercat son similares a la energía vibratoria de las moléculas de agua en presencia de iones cargados. Por ejemplo en aguas susceptibles a la deposición de costras, debido a la presencia de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , los iones de  $(\text{Ca}^{2+})$  se enlazan con los polos negativos de las moléculas de agua. La energía adicional aportada por la herramienta Enercat es absorbida por las moléculas de agua enlazadas. Al absorber suficiente energía, las moléculas se separan del complejo covalente calcio-agua. Estas moléculas de agua que retienen parte del carácter bipolar inducido, se realinean en estructuras lineales. Las estructuras se comportan como centros de atracción que promueven la creación de hojuelas de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). La trascendencia que esto tiene a nivel macroscópico consiste en que las costras se forman en el seno de la solución y no en las paredes de la tubería. Estas estructuras permanecen estables por largo tiempo y solo son afectadas por interferencias eléctricas o magnéticas fuertes.

#### **IV.6.5 PREVENCIÓN DE PARAFINAS Y ASFALTENOS**

Enercat en presencia de hidrocarburos es similar al que se presenta con las moléculas de agua; es decir, el aporte de energía adicional hacia el interior de un sistema crea una condición en que las moléculas bipolares (ya sean inducidas o permanentes) son liberadas del complejo. Al igual que las moléculas de agua asumen diferentes posiciones intermoleculares, dependiendo de las condiciones, los hidrocarburos se presentan en diferentes fases, pero con estructuras moleculares mucho más complejas. El comportamiento de la herramienta covalente y reorganizadas en estructuras que se comportan como centros de

atracción. Las moléculas de parafina y asfalteno, al adherirse a estas estructuras, se mantienen en suspensión sin adherirse a las paredes de los tubos.

#### **IV.6.6. EFECTOS NEGATIVOS DEL SULFURO DE HIDROGENO (H<sub>2</sub>S) SOBRE LA HERRAMIENTA.**

El H<sub>2</sub>S tiene efecto corrosivo sobre el interior de las tuberías; el sulfuro de hierro que se produce por este proceso forma una estructura cristalina que impide el paso de las ondas generadas por la herramienta Enercat. Para evitar este problema, el interior de las herramientas Enercat es recubierto con una resina especial, la cual evita el depósito del sulfuro de hierro y permite que las ondas lleguen al fluido. Además, por ser de estructura similar a la del agua, el H<sub>2</sub>S absorbe también las ondas; disminuyendo la cantidad de energía que es absorbida por el agua y el petróleo, por lo cual resultan menos estructuras bipolares. Debido a esto, en pozos donde hay H<sub>2</sub>S, es necesario instalar mayor cantidad de herramientas para tratar determinados volúmenes de fluido. Por otra parte, la efectividad de las herramientas puede disminuir a largo plazo, es posible que exista acumulación de parafina sobre las líneas de flujo, sin embargo, cada instalación es cuidadosamente planeada para evitar al máximo depósitos sobre el borde del pozo.

La herramienta Enercat representa un avance significativo en la optimización de la producción, permitiendo la reducción de los costos de operación y la estabilización de los niveles de producción.

#### **IV.7. EMPLEO DE UN DISPOSITIVO MAGNÉTICO COMO SOLUCIÓN PARA LA DEPOSITACION DE ASFALTENOS EN POZOS DE ALTA PRODUCTIVIDAD**

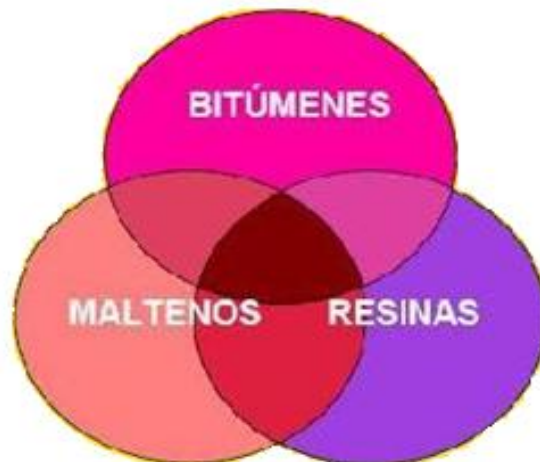
Ya se mencionó que la depositación de asfáltenos es un problema común en algunos campos petroleros y varia de un campo a otro, llegando a obstruir total o parcialmente a la formación, aparejos de producción y líneas superficiales. La

acumulación de asfaltenos en la formación puede ocasionar un daño irreversible al yacimiento, provocando el taponamiento de los canales de flujo entre poro y poro, por lo que es imprescindible considerar la prevención y remoción por medio de dispositivos seguros y eficientes, como es el caso de los reguladores de flujo magnético.

Algunos daños a la formación por asfaltenos llegan a ser irreversibles, por esta razón, el depósito de estos debe ser prevenido.

#### **IV.8 ORIGEN DE LOS ASFALTENOS**

Los asfaltenos pertenecen al grupo de los bitúmenes, al estar en equilibrio, están soportados por los maltenos y resinas formando débiles enlaces intermoleculares, también involucran hidrocarburos parafínicos y aromáticos altamente solubles en solventes alifáticos. Como se muestra en la fig. IV.2



**fig. IV.2 Esquema del origen de los asfaltenos**

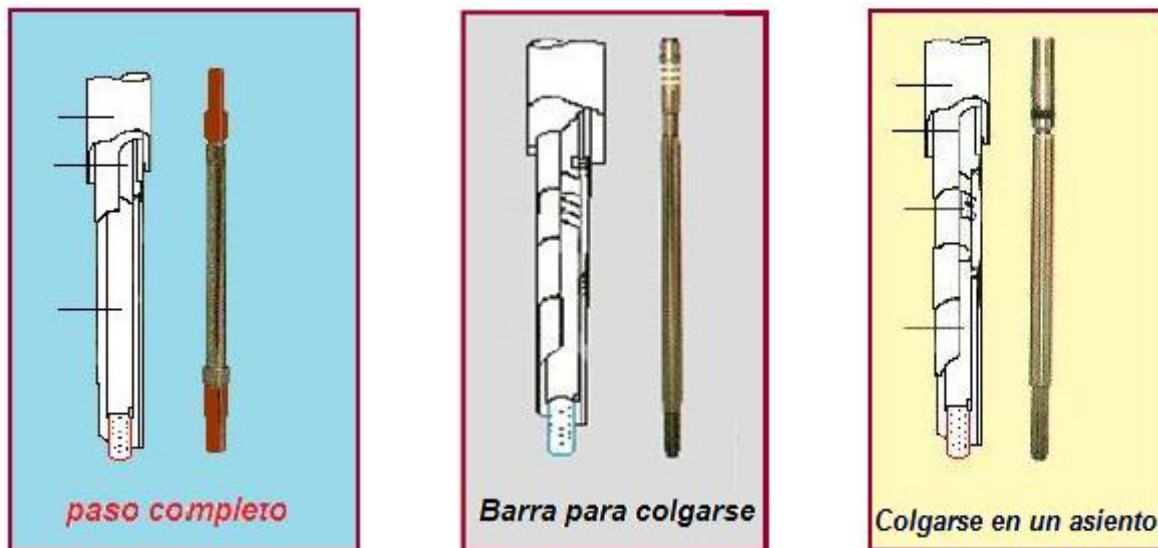
Se monitorean las tecnologías factibles a emplear en cada caso:

Inyección de químicos

Inyección forzada hacia la formación

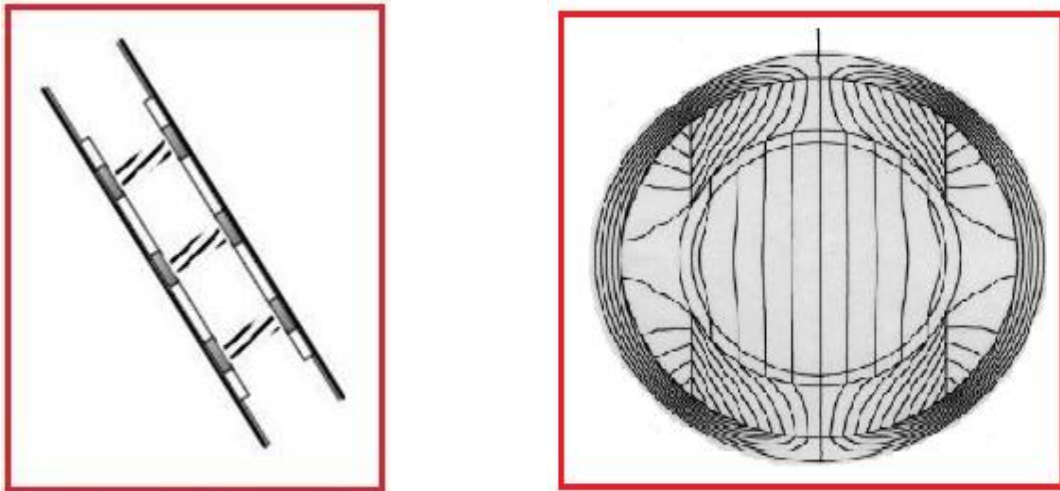
#### IV.9 DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS MFC

Los dispositivos magnéticos son diseñados en diferentes tipos, como lo muestra la fig. IV.3



**fig. IV.3 Diseño de distintos tipos de dispositivos magnéticos.**

Este tipo de mecanismos controla la dirección del flujo magnético y lo comprime constantemente para aumentar la densidad del campo magnético y modificar la polaridad del flujo. Como se indica en las fig. IV.4.



**fig. IV.4 Anillos magnéticos de cerámica**

#### **IV.10 SOLUCIÓN CON LA UTILIZACIÓN DE ANILLOS MAGNÉTICOS DE CERÁMICA**

Los anillos de cerámica magnetizada son dispositivos para prevenir la formación de asfaltenos, y van instalados por la parte externa del tubo a intervalos de 150 m, esta herramienta consta de un dispositivo “centrador” que debe ser asegurado en la parte inferior del cople. Como lo muestra la fig. IV.5.



**fig.IV.5 Anillos magnéticos colocados debajo de los centradores**

En este diseño, el campo magnético generado es de magnitud corta, no alcanza a polarizar completamente a las partículas negativas, debido a que la energía magnética es absorbida por el acercamiento de la tubería Fig. IV.6.

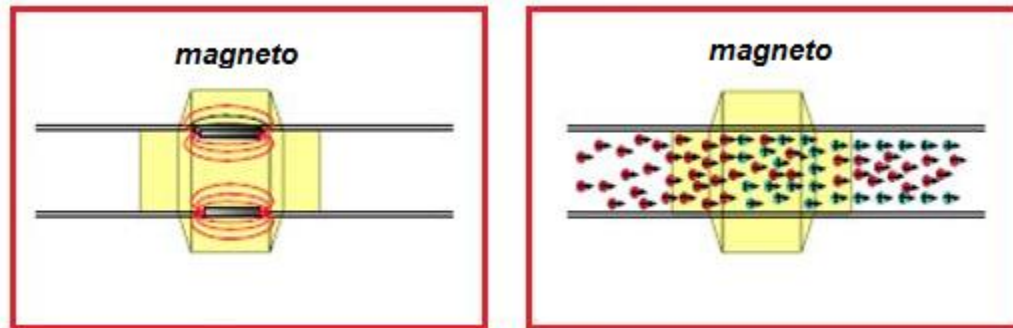


fig.IV.6 Magnetos de magnitud corta

#### IV.11 INYECCIÓN DE QUÍMICOS

Consiste de un sistema de inyección continua de productos químicos en el fondo del pozo por medio de líneas, diseñado para disminuir los efectos de depositación de materiales orgánicos e inorgánicos. Este tipo de sistema se muestra en la fig. IV.7.



Para su instalación se requiere de:

Un empacador con orificio especial

Abrazaderas para flejar la línea de 1/4 plg.

Válvula de línea de inyección y mandril inyector

Línea de inyección de 1/4 pg.

Herramientas para su instalación

Un sistema de bombeo

Un carrete hidráulico

Una polea viajera

Cabezal con orificios

Bola colgadora con orificios especiales

**fig.IV.7 Sistema de inyección continua de productos químicos**

#### **IV.12 RECUBRIMIENTO STREAMAX™**

Este tipo de recubrimiento se presenta como una posible alternativa para el tratamiento y la prevención de la acumulación y depositación de incrustaciones orgánicas e inorgánicas, en las tuberías de producción y tanques de almacenamiento. Este tipo de depósito se indica en las Figs.IV.8a y IV.8b



**fig. IV.8a Incrustaciones orgánicas**



**fig. IV.8 b Incrustaciones inorgánicas**

### **IV.13 Ventajas al utilizar el recubrimiento**

Evita las incrustaciones orgánicas e inorgánicas en las líneas de producción y en los tanques de almacenamiento de crudo.

Permite manejar fluidos como ácidos, solventes, soluciones alcalinas, salmueras, fluidos de perforación y terminación, sin deterioro del equipo.

Soporta las altas temperaturas del pozo.

Protege contra el desgaste por fricción debido al manejo de sedimentos y sólidos del pozo.

### **IV.14 COSOLVENTES, DISOLVENTES Y DISPERSANTES EN EL TRATAMIENTO DE ASFALTENOS**

#### **IV.14.1 Separación de asfáltenos con disolventes**

La separación de los asfáltenos puede efectuarse de forma conveniente por medio de su disolución en hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular. Dependiendo de la naturaleza o tipo de disolvente, se pueden provocar



importantes cambios tanto en la precipitación como en la caracterización de los asfáltenos.

La capacidad del disolvente, para evitar la precipitación de asfáltenos, se incrementa en el siguiente orden.

Olefina terminal n- parafina iso-parafina

Para explicar esta diferencia es necesario considerar el poder solvente del disolvente; así por ejemplo, en los disolventes parafínicos sus moléculas tienden a asociarse entre sí lo que disminuye su poder de solvatación; lo contrario sucede con otros disolventes como los aromáticos, sus moléculas no interactúan entre sí. Otro aspecto que se debe considerar consiste en que la prevalencia de los asfáltenos depende del número de carbonos del disolvente. De acuerdo a esto, y conforme el número de carbonos se incrementa en la n-parafina, la concentración de asfáltenos que se tiene en el aceite tiende a ser menor. En la siguiente figura se puede observar la comparación entre el % peso de insolubles obtenido con diferentes disolventes.fig.IV.9.

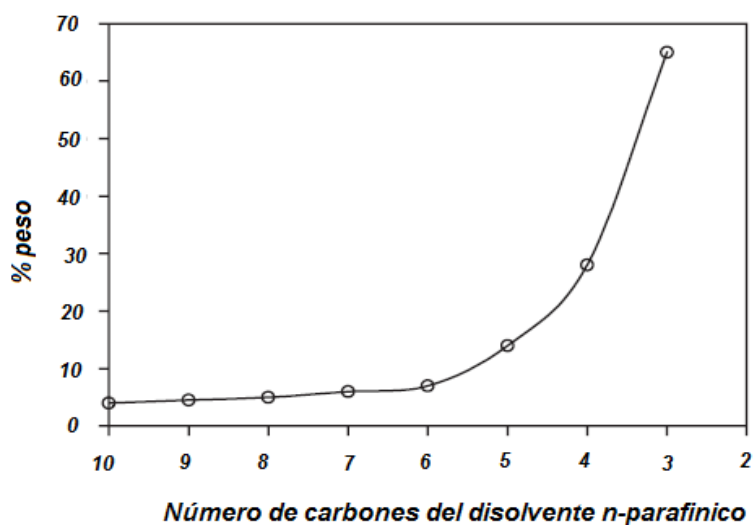


fig. IV.9 *Efecto del número de carbonos del disolvente sobre los insolubles para el residuo atmosférico de un aceite crudo ligero [9]. (Relación disolvente/carga: 100/1).*

La espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X son técnicas analíticas, que se utilizan para determinar características químicas de los heteroátomos, determinación de grupos funcionales e identificación del tipo de carbono e hidrogeno presentes en las moléculas de los asfaltenos.

#### **IV.14.2 Utilización de dispersantes en el tratamiento de asfaltenos**

Debido a los enormes problemas asociados a la precipitación de asfaltenos en la industria petrolera, se han desarrollado productos que inhiben su floculación y precipitación.

Un dispersante de asfaltenos es una solución de uno o más surfactantes aniónicos o no-iónicos disueltos en un solvente hidrocarbonado de carácter aromático, su principal función es estabilizar a los asfaltenos, evitando su coalescencia o floculación que provoca su posterior precipitación, y en el caso de que los asfaltenos ya estén precipitados, efectuar su redisolución, a través de mecanismos fisicoquímicos inherentes a los de agentes dispersantes.

Existen dispersantes comerciales de asfaltenos que se clasifican según el surfactante que contienen, pueden ser aniónicos, no-iónicos y poliméricos. Entre otros, se pueden mencionar a los ácidos sulfónicos de alquilbenceno, alquilfenoles etoxilados, esterés alifáticos de ácido fosfórico, copolímeros de óxido de etileno y propileno, resinas alquifenolformaldehído, polímeros vinílicos hidrofílicos-lipofílicos, alquilsuccinatos y derivados de ácido cresílico.

En cuanto a la eficiencia de estos compuestos, los estudios han demostrado que existe una clara efectividad de ciertos anfífilos solubles en heptano, para asfaltenos, y mencionan que:

- a).- El nonifenol, es un buen agente peptizante que evita la precipitación de asfaltenos por heptano y reduce su adsorción en cuarzo.

- b).- Los nonilfenoles etoxilados, con elevado número de unidades de óxido de etileno, también previenen el proceso de adsorción. Moléculas con bajo o medio EON son menos eficientes para este propósito.
- c).- Las aminas alifáticas primarias también presentan cierta capacidad para dispersar asfaltenos, pero los alcoholes de cadena alifática larga y los alquilbencenos son ineficientes.

#### **IV.14.3 Separación de asfaltenos utilizando cosolventes**

Los cosolventes son mezclas de solventes, como alcoholes, butilaminas, p-alquilfenoles y ácidos alquisulfónicos ó mezclas de alquifenoles de origen natural.

##### **❖ Tecnología de los cosolventes**

Este tipo de sustancias fueron introducidos por Amoco a principios de 1980, y su efectividad ha sido ampliamente probada en todo el mundo, se han realizado pruebas en núcleos de campo, ha sido probada por compañías como Shell y el Instituto Francés del Petróleo (SPE 21038, SPE 39447).

#### **IV.14.4 MÉTODOS TÉRMICOS E INYECCIÓN DE AGUA Y VAPOR**

Los métodos térmicos, al igual que otros métodos, tienen ventajas y limitaciones, presentan factores de recuperación más elevados, pero los costos asociados con la generación de calor son muy elevados.

#### IV.14.5 Tratamiento de asfaltenos con inyección de vapor

Es un proceso que involucra múltiples pozos, el vapor se inyecta por pozos inyectoros, en una diversidad de esquemas de espaciamiento y localización, el petróleo crudo se extrae por los pozos de producción.

Este método permite alcanzar factores de recuperación de 40%, pero se requiere de buena movilidad entre los pozos para inyectar el vapor a regímenes efectivos. En la figura IV.10 se presenta un sistema de sincronización de inyección y producción para un solo pozo.

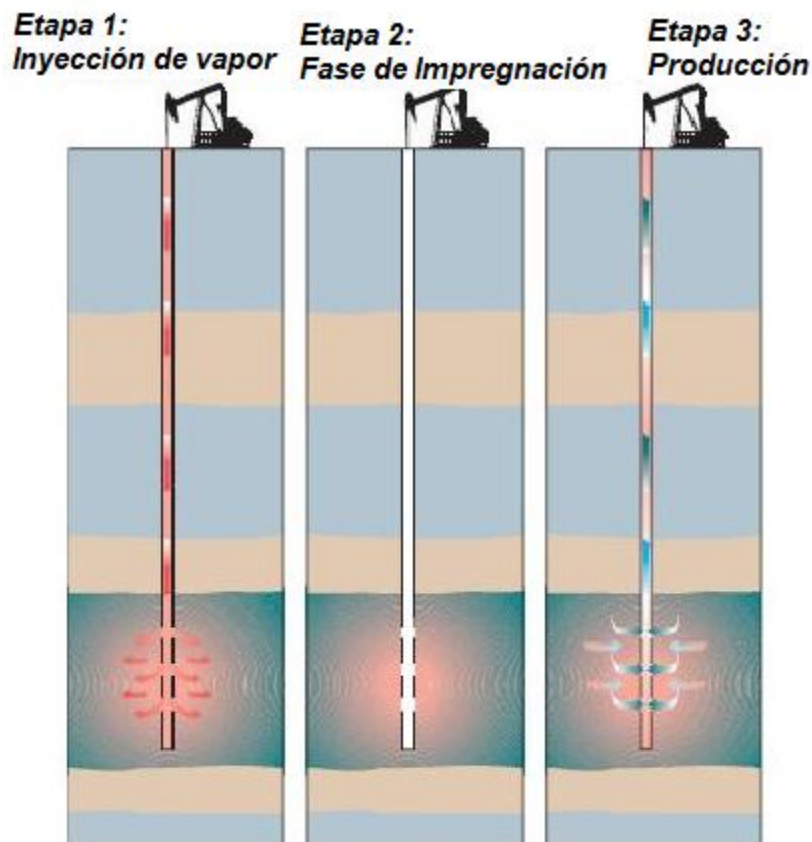


fig. IV.10 *Estimulación cíclica por vapor (CSS), un método de un solo pozo que se aplica en etapas, primero se inyecta vapor (izquierda). Luego, el vapor y el agua condensada calienta el petróleo viscoso (centro). Por último, el petróleo y el agua calentados son bombeados a la superficie(derecha)*

#### IV.17 MÉTODO DE DRENAJE GRAVITACIONAL

Es recomendado para petróleos extra pesados, para aplicar este sistema se perforan dos pozos paralelos de diferente profundidad, el vapor inyectado por el pozo superior calienta el petróleo pesado, reduciendo su viscosidad; la gravedad provoca que el petróleo fluya en sentido descendente, hacia el otro pozo inferior (productor), así se establece una conexión entre el pozo inyector y el productor mediante inyección de vapor, vapor cíclico o inyección de solvente. Este método ofrece un factor de recuperación de 50 a 70%. La fig. IV.11 muestra este tipo de sistema.

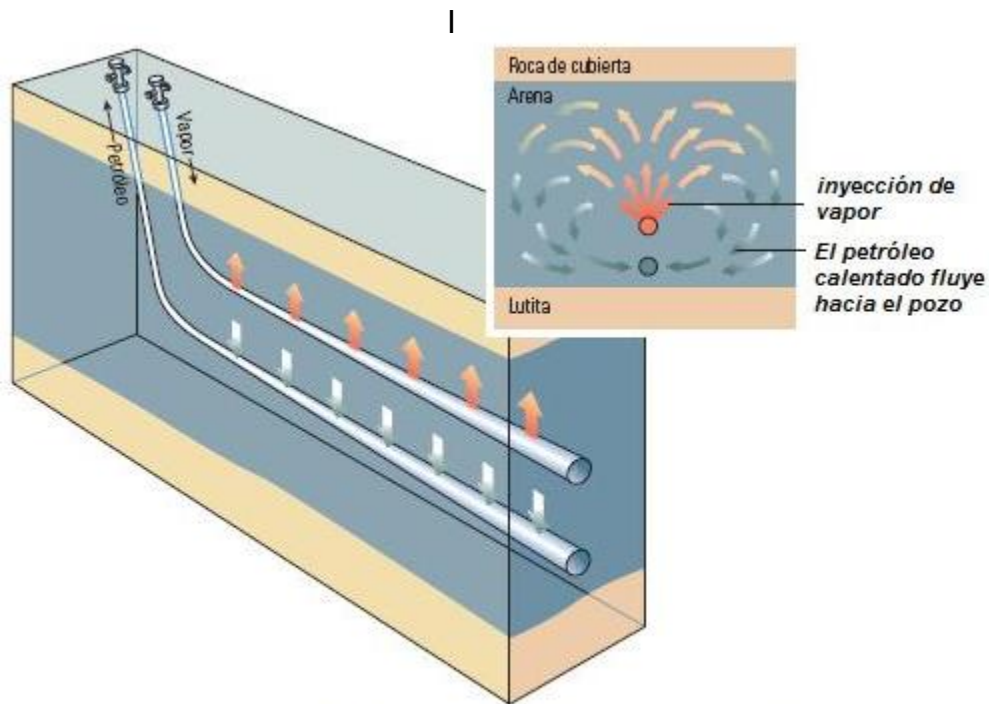


fig.IV.11

*Metodo de drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD). se perfora un par de pozos horizontales paralelos, uno por encima del otro. Se inyecta vapor en el pozo superior para calentar el petróleo pesado, reduciendo su viscosidad. La gravedad hace que el petróleo fluya hacia abajo, en direcciones hacia el pozo productor*

# Capitulo V

## Conclusiones y

## Recomendaciones

### V.I Conclusiones

- ❖ Dada la compleja composición y el gran número de compuestos que puede formar el carbono, no ha sido fácil entender el comportamiento de todos los compuestos presentes en el petróleo, como en el caso de las parafinas, resinas y asfaltenos
- ❖ Por los distintos elementos que constituyen el petróleo, es importante conocer las diferentes propiedades de los mismos, con esto se evitan accidentes que dañan tanto a las instalaciones como a trabajadores, por ejemplo por la presencia de  $H_2S$ .
- ❖ A pesar de que muchas personas han dedicado gran tiempo de su vida en la investigación, y han tratado el complejo problema de los asfaltenos, presentes en el petróleo, no se tiene una definición precisa que nos permita hacer referencia a estos.
- ❖ Varios métodos se han aplicado para evitar el efecto de obstrucción que se genera cuando se precipitan las parafinas, resinas y asfaltenos, la gran mayoría no han sido exitosos.
- ❖ El método más funcional es el de determinación de la EDA, porque considera datos que se pueden obtener en campo (presión, temperatura y profundidad). Al aplicar el método normalizado para la identificación de los asfaltenos, es factible controlar su presencia.
- ❖ Como el petróleo es un recurso natural de primer importancia para el desarrollo de la industria química de los países, se debe realizar una amplia investigación de nuevas y mejores técnicas para su extracción.

### V.II Recomendaciones.

- ❖ Por todos los problemas que se generan en la producción del petróleo, tanto en la exploración, perforación y producción, se deben aplicar mecanismos más efectivos que permitan una producción más rápida y de alguna manera eficientes que permitan una producción más eficiente.
- ❖ Dada la compleja de la mezcla de compuestos presentes en el petróleo, es necesario aplicar métodos de identificación que permitan saber cuando se tienen fracciones que pueden generar “costras o depósitos orgánicos” que afectan tuberías y producción.
- ❖ Además de los registros que dan información del pozo y de los estudios de caracterización del tipo de crudo a explotar, es necesario contar con las muestras que se obtienen durante la exploración, para obtener datos que permitan trazar el diagrama de la EDA. En caso de detectar presencia de compuestos que generan depósitos orgánicos (resinas, ceras, asfaltenos), se deben aplicar métodos de prevención.
- ❖ El aplicar un cosolvente, disolvente o método adecuado de separación en el tratamiento a petróleos pesados, permitirá obtener mezclas menos complejas y de mayor valor económico.
- ❖ Como el petróleo es la base de la economía en muchos países y su producción es cada vez es más costosa, se deben emplear recursos en la investigación de nuevas y mejores técnicas que hagan la producción de este más aprovechable.
- ❖ Por la dificultad en el tratamiento de resinas, parafinas y asfaltenos, presentes en el petróleo es preciso difundir la información generada a cerca de tales compuestos, ya que como se sabe los yacimientos de petróleo ligero se están agotando y en un futuro próximo, yacimientos con constituyentes más pesados tendrán que explotarse.
- ❖ Ya que los asfaltenos se presentan principalmente cuando el yacimiento pierde presión y temperatura, propio de un yacimiento viejo, se deben tomar medidas para conservar las características semejantes (del yacimiento) cuando al empezar a producir y, de esta forma, evitar la formación de compuestos pesados.
- ❖ De ser necesario se debe aplicar una combinación de los métodos y técnicas de producción, que permitan prevenir la formación de compuestos pesados en la producción de petróleo, siempre y cuando dicha combinación sea económicamente viable.



# BIBLIOGRAFIA

## Bibliografía

---

- 1.- Rodríguez Santana Eduardo: "Geología del Petróleo" División de Ciencias de la Tierra" Facultad de Ingeniería.
- 2.- Campos H. Gerardo, Olvera G. Bernardo, "Manual para Operador Básico" en registro de hidrocarburos, Cía. Rotenco S.A. de C. V.
3. - Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum, Marcel Dekker, 1998.
- 4.- Long, R.B. chemistry of asphaltenes (the concept asphaltenes), based on symposium by Division of Petroleum Chemistry at the 178 meeting ACS, Washintong D. C., 1981.
- 5.- Speight, J. G., Long, R.B. Trowbrindge, T. D., fuel 1984.
- 6.- Speight, J. G., Moschopedis, S. E. chemistry of asphaltenes Advances in chemistry series. M. Joan Compstock series editor. Washintong D. C., 1981.
- 7.-Ancheyta, J.:Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquín, G.; García, J. A.; Tenorio, E.; Torres, A. Energy Fuels 2002.
- 8.- Mansoori, G. A. "Asphaltene, resina y depoieition de la cera de los liquidos del petróleo" el diario árabe para la ciencia y la ingeniería, vol. 21, número 48, pp. 707-723, 1996.
- 9.- American Society for Testíng and Materials, Método ASTM D-3279, S. I. Standard test method for n-heptane insolubles, 1990.
- 10.- Reynoso S., et al, Recubrimientos una alternativa para prevenir la depositación de\_incrustaciones, Cía. Dupont, PEP Región Sur, 2001. (16)
- 11.- Lira Galeana C., et al, Metodología para la predicción y control de la depositación de asfaltenos en pozos. Instituto Mexicano del Petróleo, pág. 40-52.

## Bibliografía

---

- 12.-Joel Escobedo, G. Ali Mansoori o U. of Illinois: " Theory of Viscosity as a Criterion for Determination of Onset of Asphaltene Flocculation.
- 13.- Hirschberg Avraham : " Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column", JPT January 1988, P 89 – 94.
- 14.- Baskin D. K., Hwang R. J., and Purdy R. K.: "Predicting Gas, Oil, and Water Intervals in Niger Delta Reservoirs Using Gas Chromatography". AAPG Bulletin, V. 79, No. 3 (March 1995), P 337 – 350
- 15.- Centeno G., et al, Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión, Rev. Soc. Quim. Méx., 2004, 48, 179-188
- 16.- Asphaltene deposition and its control, Blockage in the Petroleum and Natural Gas Industries Project.
- 17.- Velázquez Franco, Loyo Pastrana I., Caracterización de asfaltenos, estudio de un caso, Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2006
- 18.- Pacheco Hernández G., Hernández Jiménez J. R, Principios de Química de los Hidrocarburos, Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2005
- 19.- Piña Lara G.I., et al, Análisis morfológico y térmico de asfaltenos derivados de crudo mexicano Palengre, XX Congreso de Química Analítica y X Simposio Estudiantil, Fac. Quim., Univ. Aut. Del Edo. De Méx., 19-23 Junio 2006.
- 20.- Rodríguez de la Garza, F., Lira Galeana C., Tejeda Flores P., Análisis de un modelo Termodinámico – Micelar para depositación de asfaltenos, Tesis, Div. Est. Posgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM, 1997
- 21.-Leontaritis, K. J., , Maonsoori G. A., Asphaltene flocculation during oil recovery and Processing: A thermodynamic – Colloidal Model, paper SPE 16528 at the SPE Intl. Symposium on Oil Fiel Chemistry, San Antonio Feb. 4-6.

## Bibliografía

---

- 22.- Proskuriakov V.A., Drabkin A. E., Química del petróleo y del gas, MIR Moscú, 1981, 130-134, 240-258.
- 23.- Ornelas T. J., Márquez M. M., Contreras O.G., Perspectivas del uso del Uranio en México, trabajo presentado en el XI Coloquio de Mineralogía. Xalapa, Ver. Mayo 7-9, 2008.
- 24.- Espinoza G.J., Peña G. A., Huerta E. M., Grado de conversión de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> y emisiones de SO<sub>x</sub> en generadores de vapor, Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas, enero/febrero 1996, 44-48
- 25.- Longoria R. R., Asfaltenos en combustibles mexicanos, Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas, marzo/abril 1996, 79-85.
- 26.- Mozzhelina T.K, et al, Highly effective liquid Chromatography of petroleum vanadylporphyrins, Petro. Chem. U.S.S.R., Vol. 25, No. 3, pp 189-196, 1985.
- 27.- Ocampo B. R., Combustión de emulsiones de agua en combustible y perspectivas de aplicación en México, Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas, Mayo/Junio de 1998, pp. 128-136
- 28.- Hussein Alboudwarej, et al, La importancia del petróleo pesado, Oilfield Review, Otoño 2006, pág. 38-59.
- 29.- Cía. Dupont, Recubrimientos Streamax<sup>TM</sup>, Una alternativa para prevenir la depositación de incrustaciones orgánicas e inorgánicas, PEP Región Sur.
- 30.- Cía. Enerchem Int. Estimulación no ácida a base de los cosolventes y dispersantes, 1999.
- 31.- Enercat, <http://www.paracerviceinc.com.espanol>

# Apéndice



PERGAMON

# Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent

Slamet Priyanto, G. Ali Mansoori \*, Aryadi Suwono

Department of Chemical Engineering, The University of Illinois at Chicago, 810 S. Clinton Street, Chicago, IL 60607-7000, USA

## Abstract

We have made some progress in studies towards formation and measurement of the behavior of asphaltene micelles nano-structures that might be formed to serve as elements of nano-materials and also on synthetic strategies for creating such structures. An investigation of the micellization and coacervation measurements of asphaltenes in polar solvents at various concentrations and temperatures are made. The critical micellization concentration (CMC) and the micelle coacervation point (MCP) of nano-structure asphaltene micelles are measured using viscometry. At concentration above the CMC, asphaltene in the solution will self-associate, saturation phase will be formed and then at a higher concentration asphaltene nano-structure micelles in the solution will coacervate represented by a second sharp point of inflection corresponding to the asphaltene MCP and finally, at a higher concentration the aggregation of asphaltenes coacervates will occur.

As a result of these measurements, for the first time it has become possible to produce phase diagrams for the whole range of asphaltene micellization and micelle coacervation. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Coacervates of asphaltene; Nanostructure micelles; Property relationship; Solvent; Measurement

## 1. Introduction

Asphaltene, resin, wax, etc. are heavy organic compounds which may exist in petroleum, heavy oil, tar sand, etc. in different quantities. Such compounds could precipitate out of petroleum fluids due to various forces causing fouling in the oil reservoir, in the well, in the pipeline and in the oil production and processing facilities. During refining of petroleum heavy organic compounds, including asphaltene, other heterocyclic compounds, heavy hydrocarbons and non-volatile products will remain in the bottom of the refinery's fractionation column as a very complex mixture known as "resid" (Yen & Chilingarian, 1994). Our group is investigating unusual behavior of asphaltene molecules in petroleum fluids and in model systems that use pure solvents and well-characterized asphaltene molecules. Our interest in these molecules was originally stimulated by a desire to characterize their various phase transitions. These molecules are found to be

the basic reason for fouling in the flow of petroleum fluids. The focus of the work on these unusual molecules is to characterize their structure, dynamics and thermodynamics, and to establish the relationship between these properties and petroleum fluid behavior. Asphaltene particles are believed to exist in petroleum partly dissolved and partly in steric-colloidal and/or micellar forms depending on the polarity of their oil medium and presence of other compounds in oil. In the last few years, the precipitation, flocculation and deposition of these molecules have been characterized and analyzed (Kawanaka, Leon-taritis, Park, & Mansoori, 1989, Chapter 24; Mansoori, 1999).

A steric colloid is formed when a large non-soluble particle (asphaltene) is stabilized in the solution by adsorption of grafted polymers (resin) on its surface. The layer(s) of resin on large asphaltene particles will then repel each other if they are in a "good" solvent and this overcomes the van der Waals attraction so that the asphaltene particles will not aggregate. A micelle consist of a reversible assembly of molecules such as surfactants (asphaltene) that assemble together in a solution. Micellization is a phenomenon originally observed due

\* Corresponding author. Tel.: +1-312-996-5592; fax: +1-312-996-0808. E-mail address: [mansoori@uic.edu](mailto:mansoori@uic.edu) (G. A. Mansoori).

to the self-association process of the surface active materials in aqueous solution. These surface active materials, known as surfactants, tend to self-assemble into geometric (disks, spheres, cylinders) shapes and become suspended in the solution. This phenomenon occurs only when the surfactant concentration exceeds a threshold known as critical micelle concentration (CMC). The change in properties that occur as micelles form is marked by sharp transitions in many physical quantities such as the surface tension, viscosity, conductivity, turbidity and nuclear magnetic resonance of the solution (Stupp et al, 1997). Although micellization represents a self-association phenomenon in general, it is conventionally limited to the self-association initiated by the hydrophobic-hydrophilic imbalance. The hydrophobic part of the surfactant molecule tends to avoid contact with water, while the hydrophilic ionic head group tends to be strongly hydrated. Self-association of surfactant molecules into micelles can be seen as resulting from a compromise between the two different properties of the surfactant molecules (Jones & Gormally, 1983).

If one starts with a solution of micelles in an appropriate solvent, then as a result of increase in micelle concentration a large part of the micelles can be separated out into a new phase. The original phase system becomes two phases. One is rich and the other is poor in micelle concentration. The micelle-rich phase in a dispersed state appears as amorphous liquid droplets called coacervate droplets. Upon standing these coalesce into one clear homogenous micelle-rich liquid layer, known as the coacervate layer which can be deposited. The coacervation process was originally discovered and developed into practical applications by Green and Schleicher (1957). Coacervation and phase separation from organic and aqueous media involve many properties, materials and processes such as phase-inducing agents, stirring rates, core-to-wall ratios, polymer characteristics, core characteristics (wettability, solubility), cooling rates and rates of addition.

## MOLECULES $\leftrightarrow$ MICELLES

### $\leftrightarrow$ COACERVATE ASPHALTENE

Whether the asphaltene particles are dissolved in petroleum, in steric-colloidal state or in micellar form, depends, to a large extent, on the presence of other particles (paraffins, aromatics, resins, etc.) in the petroleum. The existence of various nano-structures of asphaltenes in petroleum has been extensively discussed in numerous publications (Mansoori, 1997; Rogacheva, Rimaev, Gubaidullin, & Khakimov, 1980; Sachanen, 1945; Sheu & Mullins, 1995; Yen & Chilingarian, 1994).

The classic definition of asphaltenes is based upon the solution properties of petroleum residuum in various solvents. The word *asphaltene* was coined in France by Boussingault (1837). Boussingault described the

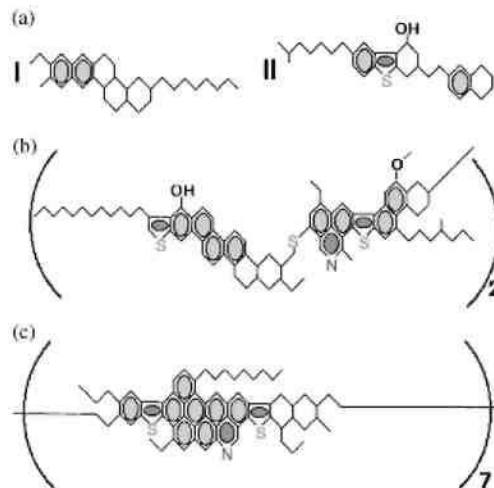


Fig. 1. Average molecular structural models of the fractions of Athabasca tar-sand bitumen and petroleum bitumen: (a) resin fraction; (b) asphaltene fraction of tar-sand bitumen; and (c) asphaltene fraction of bitumen proposed by Suzuki et al. (1982).

constituents of some bitumens (asphalts) found at that time in eastern France and in Peru. He named the alcohol insoluble, essence of turpentine soluble solid obtained from the distillation residue “asphaltene”, since it resembled the original asphalt. The asphaltene fraction of a petroleum fluid is defined according to Nellensteyn (1924) as the fraction insoluble in low boiling point paraffin hydrocarbons, but soluble in carbon tetrachloride and benzene. Later, Pfeiffer (1950) defined asphaltene as the fraction insoluble in «-heptane but soluble in toluene. Presently, there are standard methods available for separation and characterization of asphaltene such as IP 143 (Institute of Petroleum, 1966).

A number of investigators have constructed model structures for asphaltenes, resins, and other heavy fractions based on physical and chemical methods. Physical methods include IR, NMR, ESR, mass spectrometry, X-ray, ultra-centrifugation, electron microscopy, small angle neutron scattering, small angle X-ray scattering, quasi-elastic light scattering spectroscopy, VPO, GPC, etc. Chemical methods involve oxidation, hydrogenation, etc. Two of the representative structures for the asphaltene molecule belongs to the Athabasca tar-sand bitumen and petroleum bitumens (Suzuki, Ito, Takegami, & Watanabe, 1982) and includes carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulphur as well as polar and non-polar groups as it is shown in Fig. 1.

Asphaltene particles can assume various forms when mixed with other molecules depending on the relative sizes and polarities of the particles present. Their structure can vary from source to source as it is studied by Yen et al. (1994). In addition, they behave as lyophobic and steric, and they possess electrostatic and associative forces. Asphaltene molecules have a high degree of polynuclear

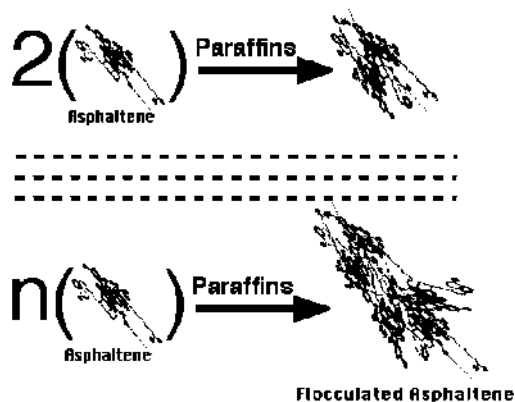


Fig. 2. Flocculation of asphaltene due to increase in paraffin (non-polar) content of petroleum.

aromaticity. It has been recognized that petroleum asphaltene may form micellar particles in aromatic and/or polar solvents such as toluene and methyl-naphthalene (Galtsev, Ametov, & Grinberg, 1995; Mansoori, 1997; Rogacheva et al., 1980; Sachanen, 1945; Sheu & Mullins, 1995; Yen & Chilingarian, 1994).

Small-size asphaltene particles may be dissolved in a petroleum fluid, whereas relatively large asphaltene particles may flocculate out of the solution, due to high paraffin content of the oil, forming random aggregates as shown in Fig. 2. Flocculation of asphaltene in paraffinic petroleum are known to be irreversible, having hysteresis when the conditions are returned to pre-flocculation point (Abedi, Seyfaie, & Shaw, 1998; Acevedo, Ranaudo, Escobar, Gutierrez, & Ortega, 1995; Birket, 1997; Fuhr, Cathrea, Coates, Kalra, & Majeed, 1991). Due to their large size and their adsorption affinity to solid surfaces asphaltene flocs (random aggregates) can cause quite stable deposits which may not wash away by current remediation techniques. One of the effective and routine methods of remediation of heavy organic deposits is the use of strong aromatic solvents that could dissolve the asphaltene deposits (Acevedo et al., 1995; Dubey & Waxman, 1995; Kim, Boudh-Hir, & Mansoori, 1990; Pacheco-Sanchez & Mansoori, 1997). Asphaltene flocs (random aggregates) can form steric-colloids in the presence of excess amounts of resins and paraffin hydrocarbons (Park & Mansoori, 1988; Mansoori, 1997) as shown in Fig. 3. In this report, the micellization and coacervation of asphaltene after it is separated from petroleum fluids and then dissolved in specific organic solvents are studied.

Furthermore, the phenomenon of self-association in asphaltene/toluene systems has been confirmed through measurements of surface tension. With small concentration of asphaltene (< 0.1–1.0 mg/g of solvent) true solutions are formed (Rogacheva et al., 1980). Rogacheva et al. (1980) have reported some experimental data for the phase

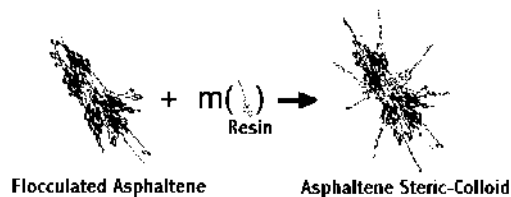


Fig. 3. Steric-colloid formation of asphaltene flocs (random aggregates) in the presence of excess amounts of resins and paraffin hydrocarbons.



Fig. 4. Micellization (self-association) of asphaltene due to increase in aromaticity (polarity) of its medium.

diagram of asphaltene micelle formation when asphaltene is dissolved in toluene. They indicate that mixing a purified asphaltene with pure toluene results in the formation of a true solution for asphaltene concentrations in the range 0–1 mg per gram of toluene. Their experimental data indicate that further increase in asphaltene concentration, would start the asphaltene micelle formation. The aliphatic chain and the polynuclear aromatic core of an asphaltene molecule represent the solvent-loving and the solvent-hating portions, respectively, which may cause asphaltene micelle formation. They also indicate that an increase in the concentration of asphaltene in toluene will result in the formation of larger micelles, then of coacervates, and, finally, to the separation of asphaltene as a separate phase. Even though the possibility of coacervation of asphaltene micelles are reported by Rogacheva et al. (1980), neither they nor other investigators report any data for the micelles coacervation point (MCP) of asphaltene.

Asphaltene molecules may have an average molecular diameter around 5 nm. The size distribution of asphaltene micelles may have an average size around 25 nm, whereas micellar coacervates may have sizes > 25 nm. Several experimental investigations have indicated that asphaltene micelles could be of spherical-like, cylindrical-like or disk-like form (Espinat & Ravey, 1993; Yen & Chilingarian, 1994). All these investigations are indicative of the fact that asphaltene particles may self-associate, but not flocculate, and form micelles in the presence of aromatic hydrocarbons (or other polar solvents) as shown in Fig. 4. An example of asphaltene micelle coacervation is depicted in Fig. 5.

While the mechanisms of asphaltene flocculation and steric-colloid formation are well understood and modeled (Kawanaka et al., 1989; Mansoori, 1997), the phase behavior of asphaltene micelle formation is not well characterized and in many cases in recent years it is confused with the asphaltene steric-colloids and asphal-



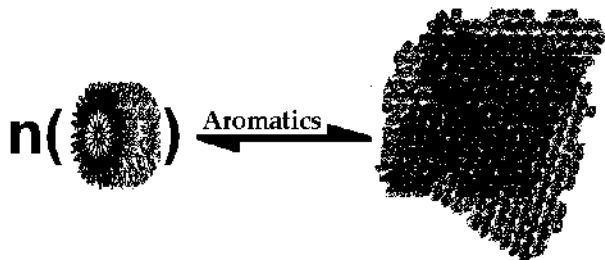


Fig. 5. Coacervation (self-association) of asphaltene micelles due to increase of micelle concentration in an aromatic (polar) medium.

tene flocs. Despite the experimental evidence on the micellization of asphaltenes, to our knowledge no experimental data is available for the MCP of asphaltene. The theories of micellar solutions of oil/surfactant/water may be used to explain the micellization of asphaltenes in aromatic solvents if it is assumed that the properties of these systems are similar to those of oil/surfactant/water systems. Pacheco-Sanchez and Mansoori (1998) have developed a theoretical model to explain and quantify the phenomenon of asphaltene micellization and coacervation. This theory is also able to predict the nature of micelles from the phase diagram of the asphaltene micellization and coacervation. In what follows an accurate and reliable technique for measurement of micellization and coacervation of asphaltene in pure solvents is reported and a number of representative measurements are made.

## 2. Experimental procedure

There exist several methods for the experimental measurement of CMC of asphaltene micelles in polar solvents including the use of surface tension, microcalorimetry, small angle X-ray scattering method, and the use of viscometry (Sheu & Mullins, 1995; Rogacheva et al., 1980; Escobedo & Mansoori, 1997). Rogacheva et al. (1980) described the dependence of surface tension on the concentration of asphaltene, there is a sharp point of inflection, which corresponds to the CMC. Surface tension of asphaltene-containing solvents decreases with the addition of asphaltene concentration and it remains fairly constant after CMC is reached (Sheu & Mullins, 1995). They also stated that with small concentration, below the CMC, the dilutions of asphaltenes are in a molecular state, while above the CMC, associated asphaltenes are formed. Measurements of the surface tension of asphaltenes in toluene in interval concentration of 0.1–1 mg/g were studied by Rogacheva et al. The investigation of Rogacheva et al. (1980) reveals that a decrease in CMC of asphaltene/toluene dilution as temperature increases. In their investigation, they used asphaltene in toluene dilution in the interval temperatures

of 20–150°C. While Rogacheva et al. (1980) explain the formation of asphaltene micelle coacervates there are no experimental data reported for the MCP of asphaltene. This seems due to the fact that surface tension technique may not be appropriate for such a measurement.

The experimental method proposed by Escobedo and Mansoori (1995, 1997) to determine the onset of asphaltene steric-colloid formation in petroleum through viscometry is proven to be equally applicable for the detection of asphaltene micelle formation in polar solvents. In the present study, the phase diagram of asphaltene micellization and micelle coacervation in polar-organic solvents (1-methyl naphthalene) is investigated in the temperature range of 0–160°C using the viscometry method.

The viscometry technique developed by Escobedo and Mansoori (1995, 1997) is used here for determination of the micellization and coacervation of asphaltene in polar solvents. Two ranges of concentrations were used in this investigation: the low concentration range of 0.1–1.0 mg/g asphaltene in solvent and the high concentration range of 1–10 mg/g asphaltene in solvent. 1-methyl naphthalene was chosen as the solvent. The solutions were aged for 24 h before measurement. This method is based on observations of the trend in the relative viscosity variations with increase in the concentration of asphaltene in a solvent. The points of inflection on plots of relative viscosity versus concentration of asphaltene in 1-methyl naphthalene at various temperatures, corresponding to the CMC and MCPs, were determined. In this study we also have produced, both, lower and upper limits to micellization (CMC and micelle saturation points) as well as lower and upper limits to micelle coacervation (MCP and phase separation), which was never done before for asphaltene.

The asphaltenes used in this study were two different kinds, Arabian medium heavy resid (AMHR) asphaltene obtained from Texaco Corp. and pentane-insoluble bitumen fraction (PIBF) asphaltene obtained from Syn-crude in Canada. The 1-methyl naphthalene used in this study was produced by Aldrich Chemical Company, catalog no. M5,680-8 [90-12-0], 95% pure, BP, 240–243°C, MP, -22°C. The experiments were run at constant temperatures of 0–160°C with increments of 10°C for asphaltene in 1-methyl naphthalene (below boiling point of 1-methyl naphthalene). The solution viscosity was measured using glass capillary viscometer (Cannon-Fenske-Opaque) manufactured and calibrated by Industrial Research Glassware Ltd. for which calibration certificate was provided with the instrument. Two different viscometers, R14 and R15, were used to cover the viscosity ranges of all concentration of dilutions (low and high concentration). The viscometer constants were verified for accuracy using distilled water known viscosity data. Kinematics viscosities are based on the value for water adopted by the National Institute of Standards and Technology and the American Society for Testing and

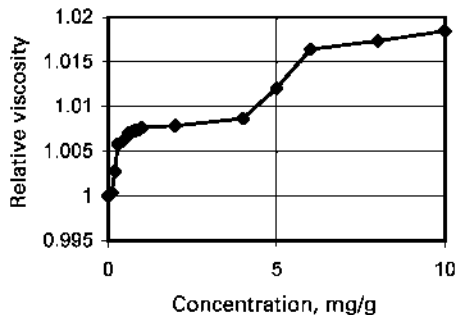


Fig. 6. The effect of concentration on the relative viscosity of pentane insoluble-asphaltene in 1-methyl naphthalene at 90° C.

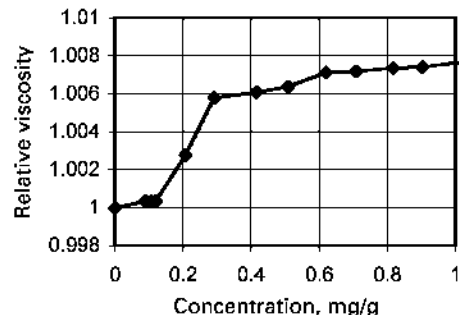


Fig. 7. The effect of concentration on the relative viscosity of pentane insoluble-asphaltene in 1-methyl naphthalene at 90° C.

Materials July 1, 1953. The kinematics viscosity basis is 1:0038 mm<sup>2</sup>=s (cSt) for water at 20°C. The gravitational constant, *g*, is 980:1 cm=s<sup>2</sup> at the Cannon Instrument Company. The gravitational constant varies up to 0.1% in the United States.

Each kinematic viscosity point of asphaltene in 1-methyl naphthalene was measured three times to ensure the reproducibility of the data. Enough time was allowed for the dilution in each sample to reach thermal equilibrium (Escobedo & Mansoori, 1994; 1997) before measurement was made. The equilibration time was determined experimentally based on samples in which asphaltene dilution had already occurred and no variation in the viscosity. During the determination of the equilibration time, the open end of the cuvette cell was capped to prevent solvent evaporation.

### 3. Results and discussion

The phase diagrams of AMHR asphaltene and PIBF asphaltene micellization and coacervation in 1-methyl naphthalene solvent are produced in the temperature 0-160°C and 0-180°C, respectively, with increments of 10°C. A series of experiments were performed to measure the effects of the changing concentration and temperature on asphaltene micellization and coacervation. Experimental observations reveal a decrease in the viscosity of asphaltene in 1-methyl naphthalene dilution as temperature increase and an increase in the viscosity of dilution as asphaltene concentration increase. Due to the self-association of asphaltene particles and asphaltene micelles sudden increases of viscosity of solution with increase of asphaltene concentration occur which can be accurately detected and measured. This experimental technique has an advantage over other techniques since the previous studies have the limitation of measuring only the micellization, and not coacervation, and for smaller temperature ranges.

Fig. 6 shows the results of relative viscosity measurements obtained for the PIBF asphaltene dissolved in

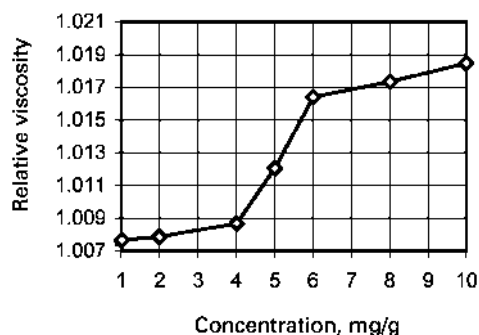


Fig. 8. The effect of concentration on the relative viscosity of pentane insoluble-asphaltene in 1-methyl naphthalene at 90° C.

1-methyl naphthalene in the concentration range of 0-10 mg/g at the constant temperature of 90°C. As it can be seen from this figure variation of relative viscosity versus concentration for this mixture is not monotonic at all and several sharp changes of slope are observed. In order to make a better recognition of these changes of slope the data in Fig. 6 are divided into two zoomed out sections (0-1 and 1-10 mg/g of asphaltene in solvent) and Figs. 7 and 8 are reported.

According to Fig. 7, two distinct points of change of slope for the relative viscosity versus concentration of asphaltene in solvent are recognized in the 0-1 mg/g concentration range. The lower-concentration change of slope point represents the CMC of asphaltene and the other (higher concentration) change of slope point represents the completion of micellization (or micellization saturation) point. According to Fig. 8 also two distinct points of change of slope for the relative viscosity versus concentration of asphaltene in solvent are recognized in the 1-10 mg/g concentration range. The lower-concentration change of slope point corresponds to the MCP of asphaltene and the other (higher concentration) change of slope represents the coacervate separation point. By repeating the relative viscosity measurement at various other temperatures in the range of 0-160°C, and various concentrations of asphaltenes in

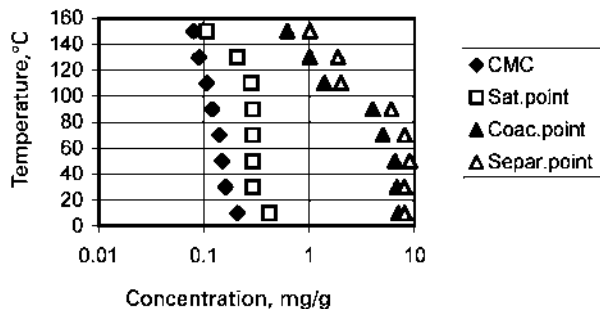


Fig. 9. The effect of temperature on the CMC, saturation point, MCP, and separation point of pentane insoluble-asphaltene from bitumen in 1-methyl naphthalene.

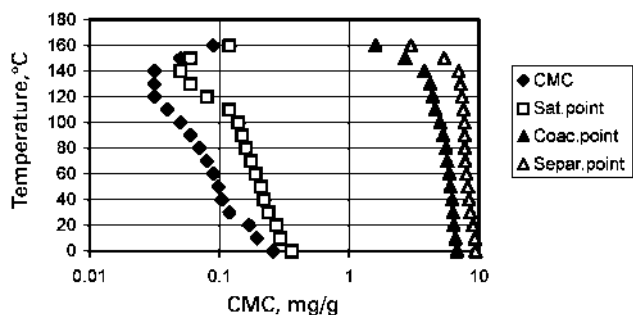


Fig. 10. The effect of temperature on the CMC, saturation point, coacervation point, and separation point of AMHR asphaltene in 1-methyl naphthalene.

polar solvents similar figures, as Figs. 6–8, were obtained which provided us with the necessary data to construct the micellization, saturation, coacervation and phase separation diagrams of asphaltene in polar solvents as reported in Figs. 9 and 10.

Fig. 9 shows the measured data for phase diagram of PIBF asphaltene dissolved in 1-methyl naphthalene, which includes the CMC, saturation point, MCP and separation point for the temperature range of 0–160°C with 10°C increment. According to this figure the CMC, saturation point, MCP and separation point get closer to one another as temperature increases. Fig. 10 shows the measured data obtained for the phase diagram of AMHR asphaltene, which has concentrations of 1.0–10.0 mg/g in 1-methyl naphthalene at the temperatures range of 0–180°C. This data also includes the CMC, saturation point, MCP and separation point. According to this figure also the CMC, saturation point, MCP and separation point get closer to one another as temperature increases.

The essence of nano-technology is the ability to work at the molecular level, atom by atom, to create large structures with fundamentally new molecular organization. The aim is

manufacture and use these devices (NSTC, 2000). Asphaltene micelles and coacervates are in this category of molecular-level structures, which can have interesting and useful applications in nano-technology. We have made some progress in studies towards formation and measurement of the behavior of asphaltene micelles nano-structures that might be formed to serve as elements of nano-materials and also on synthetic strategies for creating such structures. Nano-structured asphaltene with structural features in the nano-meter range can be also found in the form of micelle clusters known as coacervates. In addition, progress has been made in predicting the behavior of asphaltene micelle nano-structures at various temperatures and compositions in pure solvents. Our primary focus is to establish all the details of the nano-structure of asphaltene micelles and coacervates for future nano-technology application. Nano-sized materials can often be prepared by precipitant clusters of atoms in a liquid. The asphaltene micelle process may be used to produce nano-structured materials. The ultimate goal is to achieve a better understanding of the fundamental molecular processes and properties of these nano-structures which are dominated by grain boundaries and interfaces. In understanding the behavior and the properties of these nano-structures the potential for technological applications will be considered.

to exploit these properties by gaining control of structures and devices at atomic, molecular, and supramolecular levels and to learn to efficiently Acknowledgements

This research is supported by the Directorate General of Higher Education, Ministry of Education and Culture, Republic of Indonesia, through URGE project, under Grant no. 019=HTPP-II=URGE=1996. The authors would like to thank J. Escobedo and J.H. Pacheco-Sanchez for very helpful discussion.

#### References

- Abedi, S. J., Seyfaie, S., & Shaw, J. M. (1998). Unusual retrograde condensation and asphaltene precipitation in a model heavy oil system. *Journal of Petroleum Science & Technology*, 16, 209.
- Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Escobar, G., Gutierrez, L., & Ortega, P. (1995). Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. *Fuel*, 74, 595.
- Birket, G. P. (1997). Single-phase downhole sampling for asphaltenes. In: *Proceedings of Controlling Hydrates, Paraffins and Asphaltenes Conference*, IBC-UK Conf., Ltd, New Orleans, LA, November 6–7.
- Boussingault, M. (1837). Memoire sur la composition des bitumens. *Annals de Chimie Physyqque*, 11, 64, 141.
- Dubey, S. T., & Waxman, M. H. (1995). Asphaltene adsorption and desorption from mineral surfaces. *SPE Reservoir Engineering Journal*, 7, 389.
- Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1995). Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method. *SPE Production and Facilities*, 115.

- Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1997). Viscometric principles of the onsets of colloidal asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics. *SPE Production and Facilities*, 116.
- Espinat, D., & Ravey, J. C. (1993). Colloidal structure of asphaltene solutions and heavy-oil fractions studied by small-angle neutron and X-ray scattering. SPE Paper 25187, Presented at the 1993 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in New Orleans, LA, March 2-5.
- Fuhr, B. J., Cathrea, L., Coates, J., Kalra, H., & Majeed, A. I. (1991). Properties of asphaltenes from a waxy crude. *Fuel*, 70, 1293.
- Galtsev, V. E., Ametov, I. M., & Grinberg, O. Y. (1995). Asphaltene association in crude oil as studied by ENDOR. *Fuel*, 74, 670.
- Green, B. K., Schleicher, L. (1957). U.S. Patent 2 800 457. Institute of Petroleum, (1966). *Standards for petroleum and its product*. Standard No. IP 143, London.
- Jones, E. W., & Gormally, J. (1983). *Aggregation processes in solution*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Kawanaka, S., Leontaritis, K. J., Park, S. J., & Mansoori, G. A. (1989). Thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation. In: *Oil Field Chemistry, ACS Symposium Series No. 396*. Washington, DC: American Chemical Society.
- Kim, S. T., Boudh-Hir, M. E., & Mansoori, G. A. (1990). The role of asphaltene in wettability reversal. In: *Proceedings of the 1990 Annual Convention of the Society of Petroleum Engineers*, SPE Paper No. 20700.
- Mansoori, G. A. (1999). Modeling of asphaltene and other heavy organics depositions. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 17, 101.
- NSTC, (2000). *A report by the Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology Committee on Technology*. National Science and Technology Council, Washington, DC.
- Nellensteyn, F. J. (1924). The constitution of asphalt. *Journal of the Institute of Petroleum Technology*, 10, 311.
- Pacheco-Sanchez, J. H., & Mansoori, G. A. (1997). In situ remediation of heavy organic deposits using aromatic solvents. In: *Proceeding the fifth Latin American and Caribbean petroleum engineering conference and exhibition*. Rio de Janeiro, 30 August-3 September SPE Paper No. 38966.
- Pacheco-Sanchez, J. H., & Mansoori, G. A. (1998). Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbon systems. *Journal of Petroleum Science & Technology*, 16, 377.
- Park, S. J., & Mansoori, G. A. (1988). Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crude. *Energy Sources*, 10, 109.
- Pfeiffer, J. P. (1950). *The properties of asphaltic bitumen*. Amsterdam: Elsevier.
- Rogacheva, O. V., Rimaev, R. N., Gubaidullin, V. Z., & Khakimov, D. K. (1980). Investigation of the surface activity of the asphaltenes of petroleum residues. Ufa Petroleum Institute. Translated from *Kolloidnyi Zhurnal*, 42(3), 586.
- Sachanen, A. N. (1945). *The chemical constituents of petroleum*. New York: Reinhold Publishing Corporation.
- Sheu, E. Y., & Mullins, O. C. (Eds.) (1995). *Asphaltenes fundamentals and applications*. New York: Plenum Press.
- Stupp, S. I., LeBonheur, V., Wlaker, K., Li, L. S., Huggins, K. E., Keser, M., & Armstutz, A. (1997). Supramolecular materials: Self-organized nanostructures. *Science*, 276, 384.
- Suzuki, T., Ito, Y., Takegami, Y., & Watanabe, Y. (1982). Chemical structure of tar-sand bitumens by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy Method. *Fuel*, 61, 402.
- Yen, T. F., & Chilingarian, G. V. (Eds.) (1994). *Asphaltenes and Asphalt 1* (pp. 95-110). Amsterdam: Elsevier Science.

## **Analysis of Heavy Organic Deposits<sup>(\*)</sup>**

D. Vazquez and G.A. Mansoori<sup>(\*\*)</sup>

Department of Chemical Engineering

University of Illinois at Chicago

810 S. Clinton Street, Chicago, IL, 60607 USA

### **ABSTRACT**

A number of procedures to identify and measure the precipitates which result from petroleum fluids are presented. The fractions considered in this study include those in the categories of asphaltenes, resins, saturates (paraffin/wax), aromatics, inorganic minerals and diamondoids. A combination of deposition techniques, separation by centrifuge, filtration, gas chromatography, gel-permeation chromatography, and SARA (LC-HPLC) separations, and a number of other techniques are utilized to identify each fraction and quantify their concentrations. These procedures provide an understanding of the overall behavior of the species which precipitate as well as of the interactions among them. The results of such analysis are the cornerstone of any predictive and preventive measures for heavy organics deposition from petroleum fluids.

(\*) Based on "Identification and Measurement of Petroleum Precipitates" by Dynora Vasquez and G.A. Mansoori, J. Petrol. Sci. & Engineering, Vol. 26, Nos. 1-4, pp. 49-56, 2000.

(\*\*) To whom correspondence concerning this article should be addressed: <[mansoori@uic.edu](mailto:mansoori@uic.edu)>

### **INTRODUCTION**

Solid precipitation during production, transportation, and storage of petroleum fluids is a common problem faced by the oil industry throughout the world. Through complex phase transformations, dissolved and suspended solids (asphaltenes, resins, paraffin/wax, diamondoids, formation solids, etc) precipitate out of solution. Such phase segregations are sometimes followed by flocculation of the resulting precipitates. In many instances these deposition phenomena render in complete clogging of flow lines and serious damages to storage vessels and processing equipment. The solution or alleviation of the many technological problems posed by such depositions lies on a good understanding of the multi-phase behavior of the species which precipitate. It is also necessary to understand the interactions amongst these various species in the local environment where phase segregation and flocculation takes place<sup>(1,2)</sup>.

The procedures presented in this report are complimentary to the other procedures already in the literature. The results of all such experimental measurements will be specially useful for the better modeling and prediction<sup>(1,2)</sup> of the behavior of heavy organics in petroleum fluids. In the following sections of this report the procedures along with the results of a crude-oil analysis as performed by each procedure are presented.

## ANALYSIS OF SUSPENDED MATERIALS IN A CRUDE OIL

Microscopic inspection of crude oil samples is generally performed as a preliminary step. A microscope with a minimum magnifications of 200X and equipped with a photo camera may be used. Photographs are obtained by placing small samples of the crude oil in a micro-chamber which is then perfectly sealed with a glass cover to prevent evaporation of the lighter fractions. This test will determine whether a crude oil contains suspended solids. If not, measurements of the onsets of asphaltene precipitation, flocculation and deposition<sup>(3-5)</sup> and other related measurements can safely be performed. Otherwise, such measurements cannot be performed unless the suspended solids is found to be without asphaltene. It may be also necessary to establish the nature of the droplets (or bubbles) present in the crude. A number of procedures may be devised to study these droplets through microscopic techniques<sup>(6)</sup>. These experiments may demonstrate whether some of the species present in crude oil show surface activity at brine-oil interface indicative of stable water-in-oil emulsions in crude oil. It must be noted that some of the species contained in a crude oil, specially asphaltene, may exhibit surface activity which render in the formation of stable water-in-oil emulsions. This emulsion seems to be stabilized by a film that surrounds the brine droplets. Generally suspended solids in the crude oil interact with these droplets such that lumps of several droplets are held together by solid aggregates. The amounts of water and sediment content of a crude oil can be measured following the IP 359/82 (ASTM D4007-87) standard procedure using centrifuge<sup>(7)</sup>.

For quantitative analyses it is important to prevent material loss due to evaporation during sample preparation. It is necessary to devise an appropriate procedure to draw aliquots from the main sample, such that uncertainties introduced by evaporation will be minimized.

In order to ascertain reproducible results, all aliquots must be weighed in gas-tight vials.

The solids in a crude oil may be separated for further analysis by two different methods<sup>(6)</sup>. In the first method, the suspended solids are separated using an appropriate filtration technique. In the second method, the solids are separated using a centrifuge. Then the amounts of nC<sub>5</sub>-soluble, nC<sub>5</sub>-asphaltene, and insoluble fractions in the suspended solids are measured using a detailed, procedure<sup>(6)</sup>.

Table 1 contains the results from the fractionation of the suspended solids in a crude oil named (A). Note from Table 1 that the suspended solids in crude oil A are mainly comprised of nC<sub>5</sub> soluble material which could very well be paraffin/wax in conjunction with resins and traces of oil trapped in the solid. Note also that these suspended solids contain a considerable amount of nC<sub>5</sub> asphaltenes as well as a considerable amount of insoluble material. The composition of the solid material contained in crude oil A suggests a strong interaction among insoluble material (minerals), asphaltenes, and paraffin / wax. The insoluble material contained in the suspended solids of crude oil A was further tested and found to be inorganic minerals from the formation. Differential scanning calorimetry is performed on the nC<sub>5</sub> soluble material in the suspended solids in order to establish its paraffin/wax molecular weight range<sup>(8)</sup>. For crude oil A the melting curve indicated that the maximum of the melting occurs in the range of 76.26 °C to 81 °C. These temperatures correspond to nC<sub>36</sub> (hexatriacontane; mp=76.26o C) and nC<sub>40</sub>

(Tetracontane; mp=81.00 °C). Thus, the thermogram suggested the suspended solids in crude oil A contain mostly high-molecular-weight paraffin/wax species.

It is not surprising that the suspended solids found in crude oil A are primarily comprised of paraffin/wax since its cloud point is above room temperature (~33 °C). However, what is important here is the fact that this solid material also contains a substantial amount of precipitated asphaltenes. It is apparent from these results that mineral particles and paraffin/wax crystals assist the precipitation of asphaltenes. A plausible scenario would be the existence of attractive forces between mineral particles and asphaltenes, which would result in the formation of larger particles on which paraffin/waxes may deposit.

### **TOTAL ASPHALTENE CONTENT OF A CRUDE OIL**

The exact value of the total asphaltene content of a crude oil can not be measured by any precipitation procedure because of the fact that it will not completely precipitate by the existing precipitation procedures. However, the asphaltene which precipitates using different normal paraffin hydrocarbon solvents can be measured. Then using such data in an appropriate polydisperse deposition model for asphaltene one may be able to estimate the true value of the total asphaltene content of a crude oil<sup>(1,2)</sup>.

Measurement of the asphaltene content of nC<sub>5</sub>-insolubles, could be a challenging task. It is well known that some amount of resins will precipitate along with the asphaltene fraction and insoluble material. It is also known that high-molecular-weight solid paraffin/wax will precipitate out of solution once the asphaltene starts to flocculate. The experimental procedure used here finds its basis in the IP143/90 (ASTM D3279-90) standard procedure<sup>(9)</sup>.

The total nC<sub>5</sub>-, nC<sub>7</sub>-, and nC<sub>9</sub>-asphaltene contents of crude oil A were measured according to this procedure. These results are summarized in Table 2. The total content of insoluble material in crude oil A is determined by the same procedure as for asphaltene precipitation. Figure 1 shows the normalized total nC<sub>5</sub>-, nC<sub>7</sub>-, and nC<sub>9</sub>-asphaltene content of crude oil A along with four other crude oils.

### **GPC STUDIES OF PRECIPITATED ASPHALTENES FROM A CRUDE OIL**

Adsorbed resin material on the precipitated asphaltene particles may lead to discrepancies in the MW determination. Therefore, a given precipitated asphaltene fraction of a crude oil must be purified before the measurement<sup>(6)</sup>.

For any particular method of determination, the observed molecular weights suggest that asphaltenes form molecular aggregates, even in dilute solutions. This association is influenced by solvent polarity, asphaltene concentration and temperature. The most widely used method for determining the MW of asphaltenes is gel permeation chromatography (GPC). It is understood, however, that GPC provides relative molecular weights and depends entirely on the calibration standards used<sup>(10)</sup>.

The molecular weight distribution of the nC<sub>5</sub>-, nC<sub>7</sub>-, and nC<sub>9</sub>-asphaltene fractions precipitated from the crude oil A were obtained by a GPC procedure designed specifically for asphaltene. Each asphaltene fraction was dissolved in tetrahydrofuran (THF) at a defined concentration. A similar solution of the whole crude oil A was also prepared. All samples were equilibrated using continuous mixing for a prescribed duration. Care was taken to avoid contact of the samples with open air. It must also be pointed out that all samples were filtered through appropriate membrane filters to remove any insoluble materials from the solutions. Three injections of each solution were run through a gel permeation chromatography system. The mobile phase for these analyses was THF at an appropriate flow rate. The mobile phase was degassed by filtration and subsequent **sonication** with dry helium. The temperature for all the runs were kept constant and the eluant was analyzed. The raw GPC data were processed using a size exclusion chromatography software. Calibration curves were obtained using narrow-dispersity polystyrene standards.

The molecular weight distribution of the nC<sub>5</sub>-, nC<sub>7</sub>-, and nC<sub>9</sub>-asphaltene fractions of the crude oil A are reported in Figure 2. Since asphaltenes are solubility-class compounds properties of the precipitated asphaltenes vary according to the solvent used for their precipitation. The resin content in the precipitate increases as the number of carbons in the precipitating solvent decreases. When n-pentane is used high-MW paraffins co-precipitate with the asphaltenes and resins. Therefore, it is expected that these three types of asphaltenes will exhibit very different MW distributions. The MW distributions will depend on the level of interactions among asphaltenes, resins, and co-precipitated high-MW paraffins.

According to Figure 2 the MW distributions for all the three types of asphaltenes are bimodal. The distribution for the nC<sub>5</sub>-asphaltenes exhibits two distinguishable peaks. One narrow high-molecular-weight (HMW) peak [6,751.] and one broad low-molecular-weight (LMW) peak [2,663.]. The high-molecular-weight peak exhibits little tailing towards high molecular weights. The shape of these two peaks suggests the existence of, at least, two different types of species in the solution.

The MW distribution for the nC<sub>7</sub>-asphaltenes also exhibits two distinct peaks: A narrow HMW peak (9,383.) with considerable tailing towards the high molecular weights, and one broad LMW peak (3,383.). Note that this distribution also suggests the coexistence of, at least, two types of species in the solution. The LMW peak for the nC<sub>9</sub>-asphaltenes is not easily observed as in the previous two cases. One prominent peak with a peak molecular weight of 7,747. is observed with little tailing towards high-molecular weights. The shape of this peak suggests that in this case the amount of low molecular species is much smaller than in the case of nC<sub>5</sub>-, and nC<sub>7</sub>-asphaltenes. This suggests rather strong interactions among asphaltene molecules such that very high-molecular weight species / aggregates are formed. The average molecular weights obtained for the nC<sub>5</sub>-, nC<sub>7</sub>-, and nC<sub>9</sub>-asphaltenes were 2725., 6198., and 5607., respectively.

These studies also indicate that the precipitated fractions contain a considerable amount of low-molecular-weight species in solution. This is clearly indicated by the continuous



distribution through out the chromatogram until the lower exclusion limit (*i.e.* 100) for the setup used. When asphaltenes are dissolved in aromatic or polar solvents, even at low concentration, there seems to be a complex equilibrium<sup>(11,12)</sup>:

## MOLECULES ?? MICELLES ? MICELLE AGGREGATES

In this equilibrium, the first species (molecules) may exhibit molecular weights up to 4,000; the second species (micelles) could have molecular weights from 4,000 to 10,000; and the third species (micelle aggregates) may possess molecular weights up to 40,000,000. The existence of two distinct families demonstrated in Figure 2 are attributed to the asphaltene molecule and asphaltene micelle.

### SARA SEPARATION

The SARA separation was originally designed for characterization of residuals<sup>(13)</sup>. The heavy end of a crude oil can be separated into four distinct fractions namely saturates, aromatics, resins, and asphaltenes using the experimental SARA procedure. A crude oil usually contains a considerable amount of volatile material which must be removed prior to performing SARA separation of the crude oil. This is accomplished by performing a vacuum batch distillation at 10 mm Hg and room temperature until the weight of the residue reaches a constant value. The first fraction to be separated from the vacuum residue is the nC<sub>5</sub> asphaltenes. The filtrate collected from the separation of the nC<sub>5</sub> asphaltenes is commonly known as maltenes. It contains the remaining three fractions, saturates, aromatics and resins. These three fractions are separated using open-column liquid chromatography.

Saturate hydrocarbons on percolation in a n-pentane eluant, are not absorbed on activated silica under the conditions specified. The saturate fraction of the oil is eluted from the column with 1 L of n-pentane at 5 mL/min. The solvent is removed using a rotary vacuum evaporator to recover the saturates fraction.

Aromatic hydrocarbons are adsorbed on activated silica in the presence of n-pentane, and desorbed by toluene after removal of the saturates under the conditions specified. The aromatic fraction of the oil is eluted from the chromatographic column using toluene at 5 mL/min. The resin fraction of the oil is eluted from the chromatographic column using a 90/10 toluene / MeOH solution at 5 mL/min. This fraction is reported as wt%. Solvent removal is to be performed using standard laboratory procedures.

The bulk composition of crude oil A from the two SARA separations performed on the vacuum residue is given in Table 3. Note from Table 3 that as much as 21.05% by weight was separated from this crude oil at 27 °C and 10 mm Hg (vacuum distillation). These light ends were further analyzed by GC-MS as will be discussed later. Also note that the SARA separation performed on the vacuum residue was successfully accomplished with an average recovery of about 99%. The resins content of crude oil A is very small compared to its total asphaltene content (see Figure 1). The overall composition of this crude oil appears to be a hostile environment for the stability of its asphaltene content.

## DIAMONDOIDS SEPARATION AND CHARACTERIZATION

Diamondoid (adamantane) has the same structure as the diamond lattice, highly symmetrical and strain free. It is generally accompanied by small amounts of alkylated adamantanes. The isolation of a single compound, adamantane, from such a complex mixture as petroleum is a consequence of its highly unusual physical and chemical properties<sup>(14)</sup>.

Adamantane (with freezing point of 269 °C in sealed capillary) crystallizes in a face-centered cubic lattice which is quite unusual for an organic compound. The special properties of adamantane are reflected in its mass spectrum which is also quite unusual.

Deposition of diamondoids can be particularly problematic during production and transportation of natural gas, gas condensates and light crude oils. These compounds are common in petroleum fluids, in general. However, their presence in crude oils is usually ignored due to their low concentration. Nevertheless, even small concentration of these compounds could lead to problems of deposition and plugging of flow paths. The high amount of gas associated with crude oil A (Gas-to-oil-ratio = 220 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) suggests that diamondoids, if present in appropriate amounts, may cause problem during its production.

GC-MS analyses of diamondoids in petroleum fluids can be performed on the saturates fraction of SARA separation, rather than on the whole crude oil. This is because the aromatic interferences need to be removed by isolating the saturates fraction on silicagel. The light fraction of a crude oil, separated at 27 °C and 10 mm Hg, must be also analyzed by GC-MS to determine whether it contains diamondoids. Adamantane is expected to elute from the GC column between nC<sub>10</sub> and nC<sub>11</sub>; diamantane is expected to elute between nC<sub>15</sub> and nC<sub>16</sub>; and triamantane is expected to elute between nC<sub>19</sub> and nC<sub>20</sub>. The same alkyl substituted adamantanes found in the saturated fraction of crude oil A were also detected in this low-boiling fraction at similar retention times and in higher concentrations (see Table 4).

## CONCLUSIONS

The experimental procedures presented in this report provide the means for understanding of the amounts and behaviors of the species which precipitate as well as the interactions among them. A detailed procedure for the separation and analysis of the suspended solids in the crude oils is presented. The results of the procedure can also reveal whether such tests as cloud point, onset of flocculation of asphaltene and other onset/threshold of deposition tests can be proceeded for the oil sample under study.

Total asphaltene content of crude oils are measured using various precipitating agents and its relation with the nature of the precipitating agent is established. This data along with the onset / threshold data may be used to tune theoretical models<sup>(1,2)</sup> of heavy organics deposition. GPC studies of asphaltenes separated from a crude oil will produce the size distribution of asphaltene deposited as a function of the solvent used. Such data, along with GPC size distribution data<sup>(6,10)</sup> for resins can be quite useful for tuning theoretical polydisperse models of heavy organics deposition<sup>(1,2)</sup>. The SARA separation of the heavy and light fractions of a crude oil give the composition of the crude oil from the point of view of the four basic families of compounds, namely saturates, aromatics, resins and asphaltenes. Interactions among these four families of compounds has a profound effect on the stability of a crude oil which must be understood and modeled in the stability analysis of crude oils. Characterization and concentration measurement of diamondoids can be particularly useful for petroleum reservoir fluids with high gas to oil ratios. The analytic techniques presented in this report can be used to find the composition and nature of such compounds present in a crude oil.

#### REFERENCES

- (1) S. Kawanaka, S.J. Park, and G.A. Mansoori, "Organic Deposition from Reservoir Fluids", SPE Reservoir Engineering Journal, pp. 185-192, May 1991.
- (2) "Modeling of asphaltene and other heavy organics depositions" G.A. Mansoori, J. Petroleum Science & Engineering, Vol. 17, pp.101-111, 1997.
- (3) Vuong, L.T., "A Simple and Accurate Experimental Technique for Measurement of the Onset of Asphaltene Deposition from Petroleum Reservoir Fluids", MSc Thesis, Chemical Engineering Department, University of Illinois at Chicago, 1985.
- (4) "Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: A novel method", J. Escobedo and G.A. Mansoori, J. SPE Prod. &Facilities, May 1995, pp. 115-118, 1995.
- (5) "Viscometric principles of onsets of colloidal asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics" J. Escobedo and G.A. Mansoori, SPE Production & Facilities, pp. 116-122, May 1997.
- (6) Vazquez, D. and Mansoori, G.A., "Procedures for Oil Field Solid Deposits Analysis and Characterization"(to be published).
- (7) IP 359/82 (ASTM D4007-87) "Determination of Water and Sediment in Crude Oil by Centrifuge Method", in "Standards for Petroleum and its Products", pp. 359.1-359.8, Institute of Petroleum, London, UK, 1985.
- (8) Letoffe, J.M., Claudy, P., Kok, M.V., Garcin, M. and Vollet, J.L., "Crude Oils: Characterization of Waxes Precipitated on Cooling by DSC and Thermomicroscopy" Fuel, Vol. 74, No. 6, pp. 810-817, 1995.
- (9) IP 143/90 or ASTM D3279-90 "Asphaltene (Heptane Insolubles) in Petroleum Products", in "Standards for Petroleum and its Products", pp. 143.1-143.7, Institute of Petroleum, London, UK, 1985.

(10) Leontaritis, K.J. and G.A. Mansoori, "Fast Crude-Oil Heavy-Component Characterization Using Combination of ASTM, HPLC, and GPC Methods", International Journal Petroleum Science & Technology Vol. 2, pp.1-12, 1989.

(11) Rogacheva, O.V.; Rimaev, R.N.; Gubaidullin, V.Z.; Khakimov, D.K. Colloid J. USSR, 490-499, 1980.

(12) Pacheco-Sanchezand, J.H. and Mansoori, G.A., "Prediction of the Phase Behavior of Asphaltene Micelle/ Aromatic Hydrocarbon Systems" Petrol. Sci. & Technology, Vol. 16, No's 3&4, pp. 377-394, 1998.

(13) Jewell, D.M., Albaugh, E.W., Davis, B.E. and Ruberto, R.G., "Integration of Chromatographic and Spectroscopic Techniques for the Characterization of Residual Oils", Ind. Eng. Chem., Fundam., Vol. 13, No. 3, pp. 278-282, 1974.

(14) Vazquez Gurrola, D., Excobedo, J. and Mansoori, G.A. "Characterization of Crude Oils from Southern Mexican Oil fields " Proceedings of the EXITEP 98, International Petroleum Technology Exhibition, Placio de Los Deportes, Mexico City, Mexico, D.F., 15th-18th November 1998

**Table 1. Characterization of the suspended solids contained in crude oil A**

<u>Fraction</u>	<u>Suspended Solids</u>	<u>Whole Crude Oil</u>
Total amount of solids	100.	2.5909 ± 0.1156 wt%
Total volume of solids	100.	3.82 ± 0.06 % (v/v)
nC5 solubles (wt%)	81.7669 ± 1.7794	2.1198 ± 0.1404 nC5
asphaltenes (wt%)	10.9081 ± 1.4704	0.2815 ± 0.0253
Insoluble solids (wt%)	7.3250 ± 0.3133	0.1892 ± 0.0032

**Table 2: Total nC5-, nC7-, and nC9-asphaltene content of crude oil A**

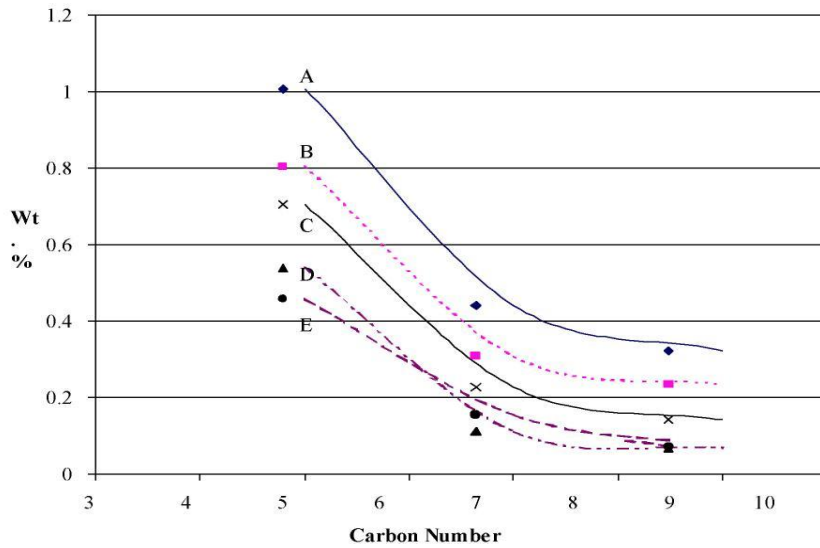
<u>Paraffin solvent</u>	<u>wt% Asphaltene</u>
n-Pentane	1.0833 ± 0.0050
n-Heptane	0.5167 ± 0.0059
n-Nonane	0.3982 ± n/a

**Table 4 Alkyl substituted adamantanes found in crude oil A**

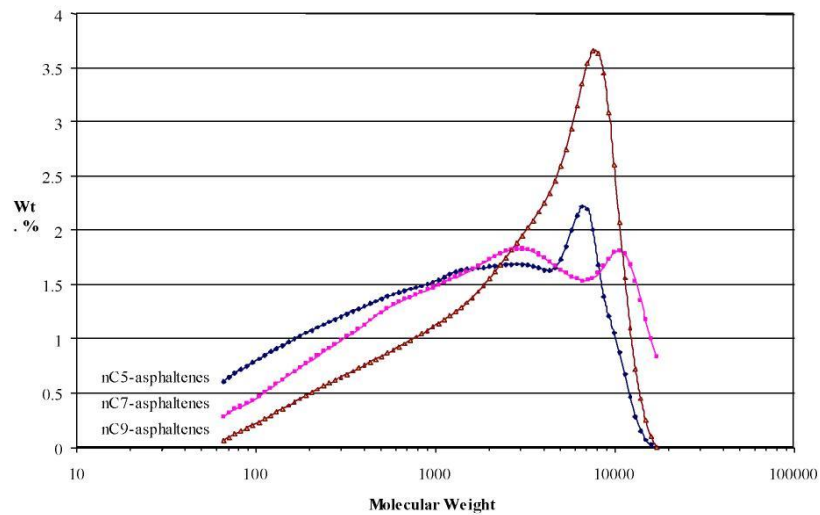
<u>Compound</u>	<u>M+</u>	<u>Base Peak</u>	<u>Ret. Time (min)</u>
1-methyl adamantane	150 (14%)	135 (M-CH3)	55.59
2-methyl adamantane	150 (68%)	135 (M-CH3)	60.88
1,4-dimethyl adamantane	164 (15%)	149 (M-CH3)	61.88
1,2-dimethyl adamantane	164 (15%)	149 (M-CH3)	64.51
1-ethyl adamantane	164 (9%)	135 (M-C2H5)	66.89

**Figure 1:**

Normalized amounts of asphaltenes precipitated with various paraffin solvents. The values reported in this figure were normalized with respect to the content of insoluble material present in crude oil A.



**Figure 2:** Molecular weight distribution obtained by GPC for the various asphaltene fractions derived from five different crude oils



# Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation

Kyeongseok Oh and Milind D. Deo\*

Department of Chemical and Fuels Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112

Received August 27, 2001

Onset of solid precipitation from oils was determined by identifying the minimum in near-infrared absorbance. Solvent-induced precipitation typically causes asphaltene precipitation, but is also known to cause high-molecular-weight waxes to come out of solution. The effects of the addition of solid saturated and unsaturated compounds on the onset of solvent-induced precipitation from a crude oil were examined. Crude oil from Rangely, an oil field in northwestern Colorado was used. The solvent-induced precipitation was brought about using pentane, hexane, and heptane. On the basis of limited solvent carbon number investigated (5-7), less solvent was required for precipitation onset as the carbon number of alkanes decreased. As the flow rate of the precipitant increased, the onset was delayed. Addition of solid *n*-alkanes, such as eicosane and tetracosane to the oil initially, accelerated the onset of precipitation. When solid polyaromatic compounds (naphthalene and phenanthrene) were dissolved in the oil, more solvent was required to initiate onset of precipitation. It was also shown that the crude oil was considerably undersaturated with respect to the asphaltenes and that initial dissolution of asphaltenes in the oil accelerated the precipitation. The data provided insight on solubility-related solids precipitation from oils.

## Introduction

Crude oil asphaltenes are compounds classified by their solubilities in *n*-alkanes. The asphaltene precipitation problems are common both in the upstream (production and transportation) and the downstream (processing, refining) segments of the oil industry. Deposition problems are known to occur even when the amount of asphaltenes in the original mixture is relatively low.<sup>1</sup> Conversely, in some instances, oils with relatively higher amounts of asphaltenes show no signs of pre-precipitation/deposition.<sup>1</sup> For instance, oil from the Boscan field in Venezuela showed no asphaltene precipitation problems even with an initial asphaltene content of 17.2 wt %, while, the Ula field in North Sea was plagued with solids precipitation problems with an oil containing a relatively small amount of asphaltenes (0.57 wt %).

The reason is the complexity of asphaltene compound class. This class of compounds is not easily characterized because of the high molecular weight and polarity of compounds. All aspects of asphaltenes have been extensively studied. Researchers have attributed the formation of solids to solubility-related phenomena as well as colloidal particle agglomeration. This paper examines changes in the solubility of asphaltenic compounds in oil as a result of induced compositional variations.

In terms of controlling or providing solutions to the precipitation problem, it is important to know when the precipitation is initiated and the quantity of asphaltenes which can be deposited during oil production, transportation, or processing. Accurate determination of the onset of precipitation is therefore important. Onset is defined as the minimum amount of precipitant necessary to induce the precipitation of solids, believed to be asphaltenes. A number of methods have been developed to measure the onset of precipitation or flocculation of asphaltenes. Precipitation onset data have been reported with conductivity,<sup>2</sup> refractive index,<sup>3,4</sup> and viscosity<sup>5</sup> measurements.

Spectroscopy has been a popular tool for the determination of the onset of precipitation. A UV spectrometer has often been used to determine the onset of solids precipitation. Andersen<sup>6</sup> chose a wavelength of 740 nm for measuring the onset while Reichert and co-workers<sup>7</sup> used 900 nm. They both used toluene as a dispersant. Direct measurements on precipitation onset with UV spectroscopy are difficult due to the dark nature of the original oil. Near-infrared (IR) spectroscopy is ideal for determining the onset directly. Effectiveness of the use

(2) Fotland, P.; Anfindsen, H.; Fadnes, F. H. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *82*, 157-164.

(3) Buckley, J. S.; Hirasaki, G. J.; Liu, Y.; Von Drasek, S.; Wang, J.-X.; Gill, B. S. *Pet. Sci. Technol.* **1998**, *16* (3&4), 251-285.

(4) Buckley, J. S. *Energy Fuels* **1999**, *13*, 328-332.

(5) Escobedo, J.; Mansoori, G. A. *SPE Production Facilities* **1995**, *May*, 115-118.

(6) Andersen, S. I. *Energy Fuels* **1999**, *13*, 315-322.

(7) Reichert, C.; Fuhr, B. J.; Klein, L. L. *J. Can. Pet. Technol.* **1986**, *Sep.-Oct.*, 33-37.

\* Author to whom correspondence should be addressed. Fax: (801) 585-9291. E-mail: [mddeo@eng.utah.edu](mailto:mddeo@eng.utah.edu).

(1) Kokal, S. L.; Sayegh, S. G. Paper SPE 29787 presented at the SPE Middle East Oil Show, Society of Petroleum Engineers, Bahrain, March, 1995.

of near-IR spectroscopy to accurately measure precipitation onset has been demonstrated.<sup>8-10</sup> Typically, onset as a function of precipitant concentration is measured by titration of the oil with the appropriate solvent.

A number of investigators have studied precipitation of solids as a function of the carbon number of the alkane precipitant.<sup>11-14</sup> It is well-known that as the alkane carbon number increases, the amount of precipitated material decreases. The molecular weight distribution of the precipitated material shifts to the left (indicating that relatively smaller compounds become part of the asphaltene class) as the *n*-alkane carbon number decreases.<sup>12</sup> It was also known that the oil phase becomes more stable with the addition of light aromatic compounds, such as toluene and xylene and it is comparatively more difficult to precipitate asphalt-enes from these mixtures.

Clarke and Pruden<sup>15</sup> reported the effect of additives on the onset of asphaltene precipitation from Canadian bitumens by the heat transfer technique. They used aromatics, heteroatomic compounds, hydrogen donor chemicals, and surfactants as additives. The results showed that the addition of aromatic compounds delayed the onset of precipitation from highly asphaltic oils (bitumens). Phenanthrene addition (20 wt %) to Cold Lake bitumen delayed the onset, and appeared to be more effective than the additions of toluene, xylene, or naphthalene. They hypothesized that phenanthrene's high aromaticity and molecular weight gave it resinlike features. The effects of the additions of heteroatomic compounds and hydrogen donor chemicals (tetralin, decalin) were relatively small. Addition of the surfactant, nonyl-phenol was most effective in delaying the onset while dodecylbenzene sulfonic acid was ineffective. Chang and Fogler<sup>16</sup> suggested that the asphaltene stabilizing effects were dependent on the length of the alkyl tail and the polarity of the headgroup in the surfactants added. They found that the additives were most effective in delaying precipitation when the compound consisted of more than six alkyl chains with a sufficiently polar head, such as a hydroxyl or a sul-fonate.

One of the objectives of this study was to examine the effects of solid organic additives on the onset of the precipitation of asphaltenic solids. The objective was also to explore solubility-related solids precipitation in a broad context. Apart from significant inorganic solids precipitation issues and problems related to gas hydrates, there are two organic solids precipitation phenomena of significance in the oil industry: (1) precipitation of waxes, which is primarily temperature induced,

(8) Leontaritis, K. J. *World Oil* **1997**, November, 101-104.

(9) Fuhr, B. J.; Cathrea, C.; Coates, L.; Kalra, H.; Majeed, A. I. *Fuel* **1991**, 70, 1293-1297.

(10) Mullins, O. C. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 508-514.

(11) Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1999.

(12) Park, S. J.; Mansoori, G. A. *Energy Sources* **1988**, 10, 109-125.

(13) Hirschberg, A.; de Jong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. *Soc. Pet. Eng. J.* **1984**, 24, 283-293.

(14) Rassamdana, H.; Dabir, B.; Nematy, M.; Farhani, M.; Sahimi, M. *AIChE J.* **1996**, 42, 10-22.

(15) Clarke, P. F.; Pruden, B. B. *Pet. Sci. Technol.* **1998**, 16 (3&4), 287-305.

(16) Chang, C. L.; Fogler, H. S. Paper SPE 25185 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, March, 1993.

and (2) precipitation of asphaltenes, which is driven by changes in oil composition. Under some circumstances, coprecipitation of these compounds may be important. Asphaltene precipitation is observed during primary depletion and in the course of miscible gas injection processes. The primary depletion is carried out at high pressures, and pressure is an important parameter. The quality of asphaltenes collected during miscible injection processes is different from the quality of laboratory asphaltenes (*n*-heptane insolubles), possibly due to the presence of higher-molecular-weight waxes. If asphalt-ene precipitation occurs at high temperatures (over 60 °C), coprecipitation of waxes is usually not an issue. In wax precipitation, there are questions about the quantity of asphaltenes that coprecipitate. In this study, that aspect was examined by measuring asphaltene precipitation onset on addition of *n*-alkane solid compounds. For comparison, addition of aromatic solid compounds was also investigated. The near-IR spectroscopy provided a quick, accurate, and direct measurement of the onset points. Oil with a relatively low amount of initial asphaltene content was employed. The first few experiments were performed with different precipitants and with liquid additives to streamline and validate the experimental procedures.

### Experimental Section

A single crude oil was used in all the experiments. The crude oil was from the Rangely field in northwestern Colorado. The initial asphaltene content (heptane insolubles) of the oil was 1.7 wt %. Fractions of saturates, aromatics, and resins, as determined by column chromatography, were approximately 49%, 23%, and 3%, respectively (the remainder is accounted for by lights and the unrecovered portion of oil).

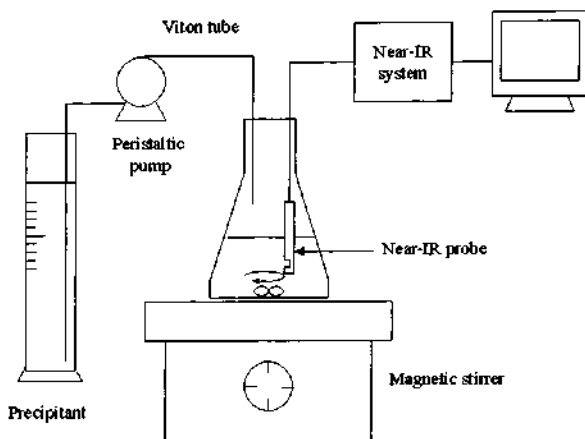
Phenanthrene, eicosane, and tetracosane were used without purification from Aldrich Chemicals. Naphthalene was used from Mallinckrodt, also without further purification. Toluene and *n*-heptane were HPLC grade and were more than 99% pure.

Near-IR spectra were collected over the 1200 to 2400 nm spectral region with a Quantum-1200 (from LT Industries, Inc.) spectrometer consisting of a fiber optic detector. The spectra were collected through a probe equipped with a sapphire lens. The path length was 6 mm. Scans were collected every 30 s.

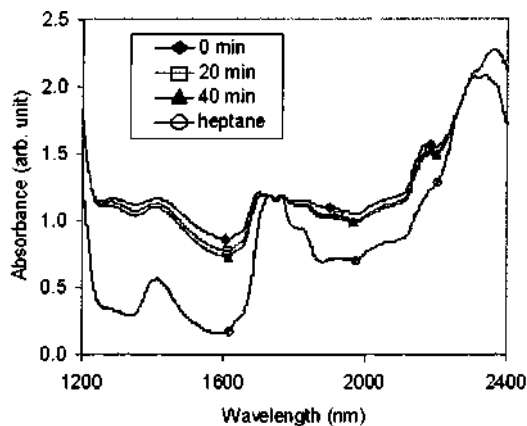
A known amount (40 g) of the crude oil was charged to a flask and a normal paraffin solvent was added to the oil at a controlled, constant rate (titration). The oil-solvent mixture was mixed continuously with a magnetic stirring device. A schematic diagram of the experimental system is shown in Figure 1. To study the effect of the addition of different organic solids, the solid compounds were added until they dissolved completely in the crude oil (with an initial mixing period of several hours). In most experiments, about 2 g of solids dissolved in the oil completely. The flow of alkanes (precipitants) was controlled by a peristaltic pump. The near-IR spectra were obtained with the probe directly placed inside the mixture. After 300 mL titration with the precipitant, the mixture was filtered with a 2.7- $\mu$ m filter. The weighing was continued until the weight was constant.

### Results and Discussion

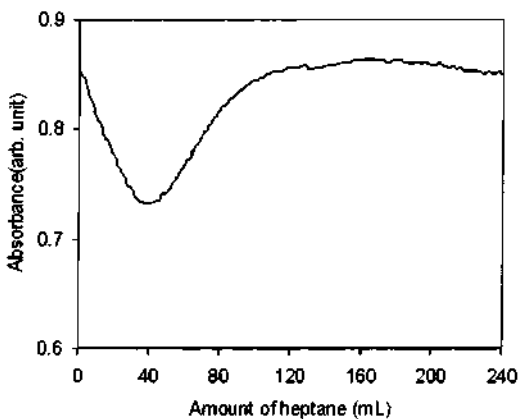
A series of spectra at different precipitant concentrations for a typical experiment are shown in Figure 2. The precipitant used in this experiment was *n*-heptane. The *n*-heptane spectrum is also shown for comparison.



**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental system used.

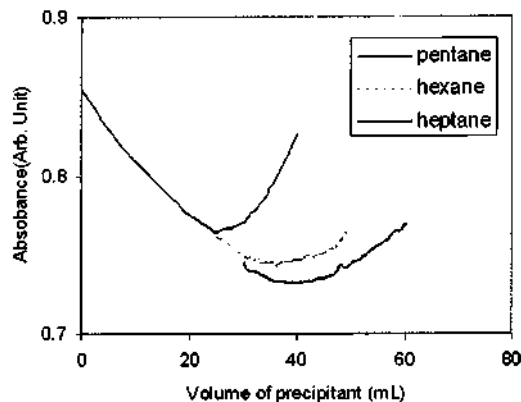


**Figure 2.** Near-IR spectra at various times as oil is titrated with *n*-heptane. Spectra over the 1200–2400 nm range are shown.



**Figure 3.** Near-IR absorbance at a wavelength of 1600 nm for oil titration with heptane (flow rate = 1 mL/min).

Most significant information is obtained by studying the absorbance values of the mixtures at around 1600 nm. Fuhr et al.<sup>9</sup> used this wavelength for their diagnostics. A typical absorbance curve at a wavelength of 1600 nm is shown in Figure 3. This curve was obtained by the addition of *n*-heptane to 40 g of the crude oil at a flow rate of 1 mL/min. Absorbance data were collected every 30 s when *n*-heptane was added to the oil. The initial decrease in absorbance is due to dilution. The near-IR signal is affected



**Figure 4.** Near-IR absorbance curves at 1600 nm when three different precipitants are employed.

by a number of factors and it does not decrease linearly as solvent is added. It has been argued

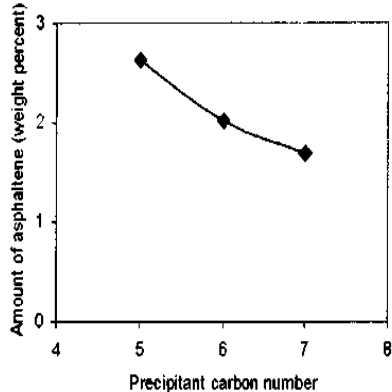
that<sup>8</sup> the absorbing molecules in the oil undergo changes that affect the near-IR absorbance. During asphaltene precipitation, new (larger) particles that absorb/scatter light are formed and this event is adequate to turn the signal upward. The minimum in absorbance corresponds to the onset. As the particles grow and agglomerate, they tend to settle, leading to a slight decrease in absorbance as the titration continues. Thus, the mild maximum in the absorbance curve may correspond to the beginning of the settling process. In these types of measurements, the emphasis is only on identifying the starting point of precipitation. These methods (titration type) are a faster alternative to static measurements, and are more suitable for high-pressure/ blind cell measurements. The error in these measurements was 0.0125 mL/g of oil.

The first few experiments were performed to study the effect of the *n*-alkane solvent carbon number on the onset and the effect of the addition of toluene. There has been some controversy in the literature regarding the effect of the solvent chain length on precipitation onset. Visually determined onset data by Hirschberg et al.<sup>13</sup> showed that onset accelerated with increased solvent carbon number. The onset in these experiments was determined by observations through a microscope, which magnified the image 200-fold. Recent measurements by light absorbance/scattering showed that increasing the solvent carbon number delayed the on-set.<sup>9,14,17</sup> Precipitation onset points for the Rangely crude oil were measured using three solvents and the results are shown in Figure 4. In this figure, the absorbance at 1600 nm is plotted as the various solvents are added at 1 mL/min. In case of *n*-pentane, the onset is much faster (0.62 mL of precipitant per gram of oil) than with *n*-hexane (0.87 mL/g) or *n*-heptane (1 mL/g). Rassam-dana et al.<sup>14</sup> reported similar findings, even though their onset variations (with respect to alkane carbon number) were comparatively small. For the carbon number range studied, as the solvent carbon number increased, more of the solvent was necessary to initiate precipitation. The carbon number range studied was narrow and the trend may reverse for solvents with higher carbon number.<sup>14</sup>



The weight percents of asphaltenes precipitated with the three different alkanes after 5 h of titration at a

(17) Browarzik, D.; Laux, H.; Rahimian, I. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *154*, 285-300.



(18) **Figure 5.** Asphaltene amounts versus *n*-alkane precipitant carbon number after 300 min of titration at 1 mL/min.

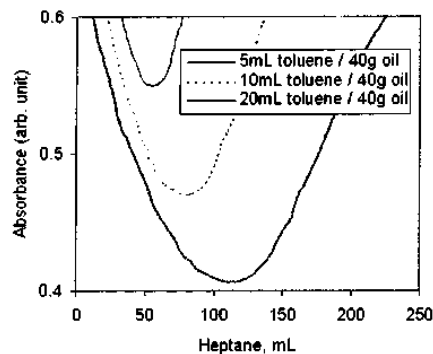
(19) flow rate of 1 mL/min are shown in Figure 5. As is well-known, the amount of asphaltenes increased with decreasing *n*-alkane carbon number. The weight percents of asphaltenes precipitated were 2.63, 2.02, and 1.68 for *n*-pentane, *n*-hexane, and *n*-heptane, respectively. This means that compounds, which were not part of the solids with *n*-heptane, were precipitating when *n*-pentane is used. The flow rate of 1 mL/min was chosen after a number of experiments at different flow rates. It was observed that the onset was delayed at higher flow rates. The onset value stabilized at or below 1 mL/min and the differences were within the experimental error in onset determination (0.0125 mL/g of oil). This is to be expected since there are mixing and mass transfer limitations at higher flow rates. This is contrary to the observations of Andersen,<sup>6</sup> who noted (using a different measurement system) that quicker onset is observed at higher flow rates. His measurements required the samples to be physically transported to the measurement device, while in these experiments, the near-IR absorbance was measured instantaneously.

(20) To study the effect of the addition of toluene on precipitation, the Rangely crude oil was initially mixed with different amounts of toluene and the resulting mixtures were titrated using the procedure described. In this experiment, 40 g of the crude oil and 5-20 mL of toluene were separately mixed before titration. As the amount of toluene added increased, the precipitation onset was delayed more or less in a linear manner. The data are presented in Figure 6. Toluene is a polar compound that acts as a stabilizer in the oil. The toluene onset data (plotted in Figure 8 for comparison with other additives) showed that the oil was undersaturated with respect to asphaltenes.

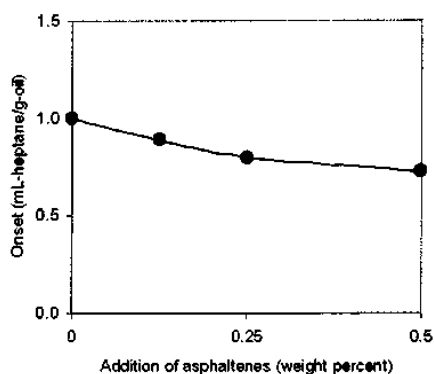
(21) Effect of addition of *n*-heptane-insoluble asphaltenes on asphaltene precipitation from the oil was examined. In these experiments, asphaltenes were first separated from the oil using a procedure described by Speight et al.<sup>18</sup> In this method, the oil and the solvent (*n*-heptane) are mixed at a ratio of 1:40 and equilibrated for 16 h. The asphaltenes were filtered, washed with *n*-heptane, and were dried. The asphaltenes so obtained were stored in the laboratory at normal conditions. Dissolution of small amounts of heptane-insoluble asphaltenes in the oil accelerated the

precipitation onset from the oil. The

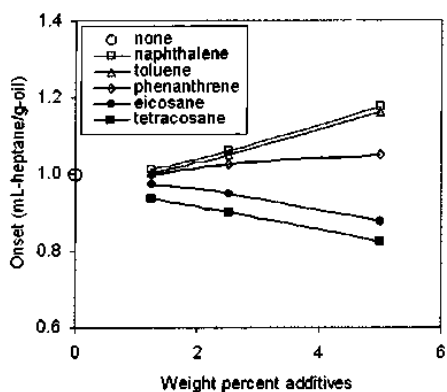
(22)(18) Speight, J. G.; Long, R. B.; Trowbridge, T. D. *Fuel* **1984**, *63*, 616-620.



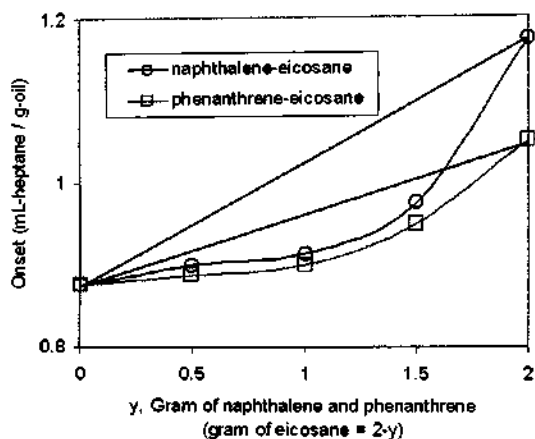
(23) **Figure 6.** Near-IR spectra at 1600 nm for titrations of oil-toluene mixtures with heptane. As more toluene is added, precipitation is delayed.



**Figure 7.** Plot indicating accelerated onset when additional *n*-heptane-insoluble asphaltenes are dissolved in oil.



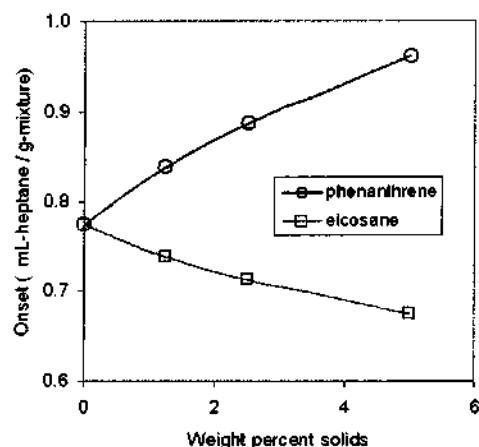
**Figure 8.** Effect of the initial dissolution of *n*-alkane-solid and polyaromatic compounds (weight percent) in the oil on the onset of asphaltene precipitation from the oil.



**Figure 9.** Asphaltene precipitation onset changes when combinations of *n*-alkane and polyaromatic solid compounds are used as additives.

with toluene addition can be viewed to evaluate if the oil is understaturated with respect to asphaltenes. The positive value of the *y*-intercept for the toluene line in Figure 8 can be interpreted to mean that that asphalt-enes phase in oil is stable and undersaturated.<sup>6,19</sup> The effect of the addition of naphthalene and toluene on the onset appears more or less equivalent. Phenanthrene delays precipitation, but not to the same extent as toluene or naphthalene. Molecular weight of the additive also influences precipitation (apart from its solubility parameter). Rapid accelerations of precipitation observed with small additions of eicosane and tetra-cosane indicate that seemingly minor changes to the solubility character of the solvent holding asphaltenes in solution has a profound impact on asphaltene precipitation. The finding that naphthalene was more effective than phenanthrene in keeping asphaltenes in solution was contrary to results reported by Clarke and Pruden<sup>15</sup> for precipitation from Cold Lake bitumen. It appears that the effectiveness of an additive in delaying precipitation depends on the initial composition of the oil. In this study, the measurements were direct and light oil with relatively low amount of asphaltene was used. Addition of asphaltenes to the original oil, however, accelerated the precipitation (Figure 7), as shown earlier.

Experiments were also performed with mixtures of polar and nonpolar solids. These experiments were performed with the total weight of solid additive fixed at 2 g. Each solid mixture was initially mixed with 40 g of oil. The onset data for these experiments is plotted in Figure 9. The *x*-axis on this figure shows the grams of naphthalene or phenanthrene added (*y* grams). Since the total weight of solid additive was constant at 2 g, the weight of eicosane added was equal to 2 - *y* grams. It should be noted that when no solids are added, the precipitation with heptane occurs at 1 mL/g. If the effect of adding mixtures of polyaromatic compounds (naphthalene or phenanthrene) and eicosane on asphaltene precipitation onset was linear, then the onset data for mixtures would lie on straight lines connecting the onset point for the addition of pure eicosane (*y* = 0) and onset points for the additions of pure naphthalene or phenanthrene (*y* = 2). These lines are shown in Figure 9. Since



**Figure 10.** Asphaltene precipitation onset from asphaltene-toluene mixtures with the addition of *n*-alkane solid or polyaromatic compounds.

(19) Mertens, E. W. *ASTM Bull.* **1960**, 40-44.

most of the onset points for the mixtures lie below these straight-lines, it is clear that eicosane has a more dominant effect on onset than either naphthalene or phenanthrene.

The experiments were repeated using asphaltenes dissolved in toluene. In these experiments, asphaltenic solids from the Rangely field were dissolved in toluene and a 2 wt % mixture was prepared. The asphaltenic solids were formed in the course of a carbon dioxide flood in the field. The effects of the addition of *n*-alkane and polyaromatic solids were examined with this mixture. Eicosane or phenanthrene (0.5 g to 2 g) was added to the mixture (40 g) and the precipitation onset was measured using *n*-heptane as the precipitant. The data are presented in Figure 10. The trend in precipitation initiation with additions *n*-alkane and polyaromatic solids is observed to be similar to the oil data. These experiments show that it is possible to dissolve asphalt-enes in appropriate solvents and reprecipitate them using *n*-alkane additives. The type of compositional changes that cause either delayed or accelerated precipitation are observed in oils and in asphaltene-solvent mixtures.

This study is an examination of the onset of asphalt-ene precipitation and how it is affected by solid organic additives to the whole oil. As lighter *n*-alkanes are used, the amounts of solids precipitating increase indicating that some compounds which remained in solution with higher *n*-alkanes, become part of the class. It is logical also that precipitation occurs sooner with lighter al-kanes than with the heavier ones. Whatever changes the quality of the solution changes the solution dynamics of the compounds in solution. Addition of small quantities of straight-chain, *n*-alkane solid compounds decreases the relative solubility of the asphaltenic compounds and expedites their precipitation. Addition of polyaromatic compounds increases the overall solubility of the solution and delays precipitation of asphalt-enic material.

The data reported in this paper underscore the nature of asphaltenes as a solubility class. Wiehe<sup>20,21</sup> in his

**Table 1. Solubility Parameters and Melting Temperature of Solids in This Study<sup>a</sup>**

	molecular weight	solubility parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup>	melting point (°C)
toluene	92.14	8.93	-95
naphthalene	128.17	9.9	80.5
phenanthrene	178.23	9.92	100
eicosane	282.55	8.06	36.8
tetracosane <sup>b</sup>	338.66	7.42	54

<sup>a</sup> References 22-24. <sup>b</sup> At 374 K from ref 25.

pioneering work has developed a great deal of understanding regarding the solubility of organic polymers and petroleum fractions in a variety of solvents. His two-dimensional solubility parameter theory explains how aromaticity and molecular weights of fractions determine their solubility. Basic compound properties of the additives used in this study (including the solubility parameters) are listed in Table 1. The solubility parameters of naphthalene and phenanthrene are about 9.9 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>, which are in the same range as the solubilities of the asphaltenic compounds. The solubility parameters of eicosane and tetracosane are 8.06 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> and 7.42 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>, respectively. On the basis of several studies in the literature,<sup>13,17</sup> asphaltene solubility parameter is approximately between 9.0 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> and 10 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>. The higher the contrast between the solubility parameters of the asphaltenic compounds and the additives, the easier and quicker it is to bring them out of solution. When adding multiple additives, the low solubility parameter compounds govern the behavior of the solution and it is not possible to offset the effect by adding compounds with higher solubility. However, solubility parameter is not the sole determinant of the effect of the additive. The molecular weight and other properties of the additives become important. The delay in precipitation becomes more gradual as the solid additive is changed from naphthalene to phenanthrene. Addition of asphaltenes to the oil expedited the precipitation of the dissolved asphaltenic compounds from the oil.

(23) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1983.

(24) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1992.

(25) Cernia, E. M.; Mancini, C.; Saini, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 789-803.

The data can also be examined with respect to the coprecipitation implications. Since adding solid *n*-alkanes brings about a quicker onset of asphaltene precipitation, it can be assumed that taking them out of the oil, selectively, helps keep asphaltenes in solution. It is quite clear that the precipitation of *n*-alkanes from the oil on cooling (wax precipitation) is governed by the solubilities of these alkanes in oil. As the alkanes come out of solution, the polar components that have higher solubility in the oil have even greater solubility in the remaining oil (liquid) mixture, making their precipitation unlikely. It should be noted that from an overall compound classification viewpoint, the oil that was examined contained close to 50% saturated compounds.

## Conclusions

The onset of asphaltene precipitation from a light crude oil was determined using near-IR spectroscopy. In the carbon number range studied (5 to 7), more solvent was necessary to initiate precipitation onset as the carbon number of the solvent increased, resulting ultimately in higher amounts of asphaltenes precipitated. Addition of toluene delayed precipitation and also showed that the oil was undersaturated with respect to the asphaltenes. When aromatic solids (phenanthrene and naphthalene) were initially mixed with the oil, the onset of solid deposition was delayed. In the case of the addition of solid *n*-alkane compounds (eicosane and tetracosane), the onset of solid precipitation was accelerated. Addition of separated asphaltenes to the oil, however, accelerated the precipitation onset. When mixtures of polar and nonpolar solids were added, the precipitation was governed by the nonpolar compound additive. These observations were true for the reprecipitation of dissolved/dispersed asphaltenes as well. The measurements show that the complex phenomenon of dissolved asphaltene precipitation is controlled to a significant extent by simple solubility rules.

**Acknowledgment.** Financial support from the U.S. Department of Energy for the contract DE-AC26-98BC15107 is gratefully acknowledged. The authors also thank Ms. Moffitt and Ms. Bowman for their assistance in performing the experiments