

005823



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO
TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN
DE ASFALTENOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERIA QUIMICA)**

PRESENTA:

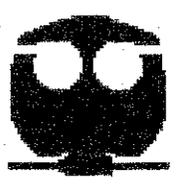
M. en. I.Q. Eduardo Buenrostro González

Director de Tesis: Dr. Enrique Bazúa Rueda
(Facultad de Química)

Comité tutorial:

Dr. Carlos Lira Galeana
(Instituto Mexicano del Petróleo)

Dr. Octavio Manero Brito
(Instituto de Investigación en Materiales)



MÉXICO, D.F.

DICIEMBRE 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

RECIBIDA
POR EL BUREAU

de la Dirección General de Bibliotecas
a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: EDUARDO BUENROSTRO
GONZALEZ

FECHA: 14 NOVIEMBRE 2002

FMA: Eduardo

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

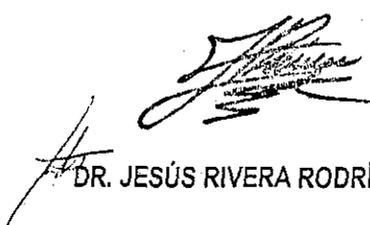
Me es grato informarle que el alumno **EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Miguel Antonio Costas Basin (FQ)
Primer Vocal:	Dr. Carlos Lira Galeana (IMP)
Segundo Vocal:	Dr. Rodolfo Camacho Velázquez (PEMEX)
Tercer Vocal:	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Secretario:	Dra. Laura Patricia Martínez Padilla (FES-C)
Primer Suplente:	Dr. Arturo Trejo Rodríguez (IMP)
Segundo Suplente:	Dr. Jesús Gracia Fadrique (FQ)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 17 de septiembre de 2002.

El Coordinador


DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

CONTENIDO

Resumen	vi
Abstract	viii
Dedicatoria	x
Agradecimientos	xi
Capitulo 1. Introducción	1
1.1 El problema de la depositación de asfaltenos en la producción de petróleo	1
1.2 Objetivos del proyecto de investigación	3
1.3 Alcance y estructura del trabajo	3
Bibliografía	5
Capitulo 2. Fundamentos de la caracterización de asfaltenos y resinas	7
Resumen	7
Abstract	8
2.1 El petróleo crudo	9
2.2 Asfaltenos	11
2.3 Resinas	14
2.4 Caracterización de asfaltenos y resinas	16
2.4.1 Obtención de asfaltenos y resinas	16
2.4.2 Fraccionamiento de asfaltenos y resinas	19
2.4.3 Metodologías para la caracterización de asfaltenos y resinas	20
2.5 Cromatografía de exclusión de tamaño (CET)	23
2.6 Espectroscopia infrarroja (EIR)	26
2.7 Resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹ H)	34
2.8 Fluorescencia sincrona (FS)	36
2.9 Apéndice: Fundamentos de las técnicas de caracterización	40
2.9.1 Cromatografía por exclusión de tamaño	40
2.9.2 Espectroscopia infrarroja	43
2.9.3 Resonancia magnética nuclear	44
2.9.4 Fluorescencia	45
Bibliografía	50

Capítulo 3. Caracterización de asfaltenos y resinas de crudos mexicanos problemáticos	59
Resumen	59
Abstract	60
3.1 Materiales y métodos experimentales	61
3.1.1 Asfaltenos y resinas: obtención y fraccionamiento	61
3.1.2 Técnicas de caracterización	61
3.2 Resultados y discusión	62
3.2.1 Propiedades de los crudos	62
3.2.2 Caracterización de asfaltenos	64
3.2.3 Caracterización de resinas	70
3.3 Conclusiones	74
3.4 Trabajos futuros	75
3.5 Apéndice: Metodologías para la cuantificación y obtención de asfaltenos y resinas del petróleo crudo	76
3.5.1 Procedimiento para la obtención de asfaltenos en pequeñas cantidades con propósitos de cuantificación	72
3.5.2 Procedimiento para la obtención de asfaltenos en grandes cantidades	78
3.5.3 Obtención de resinas	81
Bibliografía	82
Capítulo 4. Fraccionamiento y caracterización de asfaltenos	85
Resumen	85
Abstract	86
4.1 Materiales y métodos experimentales	87
4.1.1 Fraccionamiento de asfaltenos	87
4.1.2 Técnicas de caracterización	89
4.2 Resultados y discusión	90
4.2.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (CET) con detector UV	91
4.3.2 Espectroscopia infrarroja	98
4.3.3 Análisis elemental	107
4.3.4 Resonancia magnética nuclear de protones	110
4.3.5 Fluorescencia sincrónica	117
4.3.6 Mecanismos de la precipitación	120

4.4 Conclusiones	124
4.5 Trabajos futuros	127
Bibliografía	128
Capítulo 5. La precipitación de asfaltenos	131
Resumen	131
Abstract	132
5.1 Naturaleza y mecanismos de la precipitación de asfaltenos	133
5.1.1 Mecanismos de la precipitación	133
5.1.2 Efectos de la composición, la temperatura y la presión	135
5.1.3 Reversibilidad y estado de la fase precipitada	138
5.2 Experimentos de precipitación de asfaltenos	139
5.2.1 Titulación de petróleo crudo con alcanos	139
5.2.2 Titulación de soluciones tolueno – asfalteno con n-heptano y acetona	143
5.3 Conclusiones	145
5.4 Trabajos futuros	146
Bibliografía	148
Capítulo 6. Desarrollo de un modelo termodinámico de la precipitación de asfaltenos	153
Resumen	153
Abstract	154
6.1 Antecedentes del modelamiento de la precipitación de asfaltenos	155
6.2 Representación simplificada del sistema asfalteno – resina – aceite	160
6.3 Modelos de potenciales de la fuerza promedio	164
6.4 La ecuación de estado SAFT	168
6.5 Parámetros moleculares del modelo de la precipitación de asfaltenos	181
6.6 Equilibrio de fases y balance de materia	186
6.7 Conclusiones	195
6.8 Apéndice: Derivación de las ecuaciones de la contribución de la energía libre de asociación.	198
Bibliografía	204

Capítulo 7. Evaluación del modelo termodinámico y su aplicación a los resultados experimentales	209
Resumen	209
Abstract	210
7.1 Evaluación de los efectos de la composición, el medio y la temperatura	211
7.2 Representación de los resultados experimentales y análisis de diversos aspectos del modelo	215
7.2.1 Análisis de los resultados con la ecuación SAFT en sus versiones HS y VR con los potenciales de Sutherland y pozo cuadrado	216
7.2.2 Análisis del efecto de los parámetros del modelo utilizando la ecuación SAFT-VR	225
7.3 Representación de la precipitación de asfaltenos en diferentes petróleos crudos	232
7.4 Estudio de la precipitación de asfaltenos en mezclas asfalteno – disolventes puros	237
7.5 Conclusiones	243
Bibliografía	247
Capítulo 8. Trabajos futuros para el mejoramiento del modelo termodinámico	249
Resumen	249
Abstract	250
Bibliografía	258

RESUMEN

Caracterización y modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos

El problema de la formación de depósitos orgánicos de asfaltenos en los yacimientos, las tuberías de producción y las instalaciones de superficie, se ha convertido en uno de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico que enfrentan algunos de los mejores campos de producción de nuestro país. Dada la complejidad del fenómeno de la precipitación y depositación de asfaltenos, el problema está lejos de tener una solución definitiva, prevaleciendo una gran incertidumbre en la efectividad de los métodos de remediación y prevención, y los modelos matemáticos predictivos están lejos de satisfacer los requerimientos de precisión y flexibilidad que impone su aplicación a nivel industrial.

Esta tesis pretende contribuir a la solución de este problema aportando un conocimiento más profundo de la naturaleza química de las fracciones pesadas (asfaltenos y resinas) de crudos mexicanos y de los mecanismos moleculares involucrados en la precipitación de asfaltenos, y modelando el equilibrio de fases de la precipitación de asfaltenos mediante una ecuación de estado basada en las teorías de la termodinámica estadística adaptadas para la descripción de soluciones coloidales.

La primera parte de esta tesis está dedicada a la caracterización química de asfaltenos y resinas. Para la caracterización química se emplearon los siguientes métodos: fluorescencia sincrona, espectroscopia UV-vis, espectroscopia infrarroja de transmisión, resonancia magnética nuclear de protones, cromatografía por exclusión de tamaño, análisis elemental de C, H, O, N, S y absorción atómica para cuantificación de metales. Se estudiaron fracciones genéricas de asfaltenos y resinas de cuatro crudos mexicanos de la región sur en el estado de Tabasco, los cuales presentan problemas de formación de depósitos de asfaltenos durante su producción. Se desarrolló una técnica para el fraccionamiento de resinas basada en la diferencia de polaridad, a partir de la cual se obtuvieron dos fracciones que fueron caracterizadas con los mismos métodos aplicados a los asfaltenos. Se estudiaron y compararon las propiedades de los crudos como: densidad, presión de burbuja, presión de yacimiento y composición. La caracterización de las resinas indicó que éstas carecen de cadenas alifáticas

largas que ofrezcan una interferencia estérica suficiente para limitar eficazmente la agregación de asfaltenos, lo que aunado a un alto contenido de hidrocarburos saturados y a una diferencia muy grande entre la presión de yacimiento y la presión de burbuja, debida al contenido de metano de los crudos, explica la inestabilidad o tendencia a la precipitación de los aceites crudos estudiados.

Un asfalteno procedente de un crudo tipo maya de la región marina (Litoral de Campeche) se dividió en fracciones utilizando una técnica basada en la precipitación inducida con mezclas tolueno – heptano y tolueno – acetona. Los resultados de la caracterización de cada fracción obtenida indican que una de las principales características moleculares que favorece la insolubilidad de los asfaltenos es la disponibilidad de planos aromáticos suficientemente grandes y libres de obstáculos que facilitan la formación de apilamientos de moléculas de asfaltenos, mientras que la principal característica molecular que facilita su solubilidad y previene la asociación entre moléculas es el impedimento estérico que pueden ofrecer las sustituciones alifáticas alrededor de los sistemas aromáticos. La polaridad de las moléculas tiene un papel importante cuando el medio es polar, de otra forma es prácticamente indiferente.

La segunda parte de la tesis se dedica al estudio y modelamiento de la precipitación de asfaltenos inducida por modificaciones en la composición del medio. Se presentan los resultados de la precipitación de asfaltenos en dos casos de estudio. En el primero, se obtuvieron las curvas de precipitación de tres aceites crudos utilizando alcanos normales como precipitantes; y en el segundo se midió la precipitación a partir de soluciones en tolueno usando como precipitantes un disolvente polar, acetona, y uno no polar, heptano.

Para representar y predecir los resultados experimentales de la precipitación de asfaltenos, se aplicó una descripción molecular del sistema asfalteno – resina – medio basada en la teoría de McMillan – Mayer, modelando al asfalteno y la resina como solutos en un medio sin estructura. La termodinámica del equilibrio de fases se describió mediante la ecuación de estado SAFT (teoría estadística de fluidos asociantes) en sus versiones HS (esfera dura) y VR (alcance variable), basada en las teorías de la termodinámica estadística adaptadas para la descripción de soluciones coloidales. El modelo es capaz de seguir las tendencias de la precipitación de asfaltenos por efecto del cambio en la naturaleza del medio, la concentración de resinas y la temperatura, y puede representar y predecir de manera cuantitativa los experimentos de la precipitación de asfaltenos.

ABSTRACT

Characterization and Thermodynamic Modeling of asphaltenes Precipitation

The problem of the formation of asphaltene deposits in reservoirs, production pipes and surface facilities has become one of the most costly technological problems that face some of the best production fields in our country. Given the complexity of asphaltene precipitation and deposition phenomena, the problem is far from having a definitive solution causing great uncertainty in the effectiveness of remediation and prevention methods and the mathematical models to predict and describe it are far from satisfying the precision and flexibility requirements imposed by industrial application.

This thesis intends to contribute to the solution of this problem by offering a deeper understanding of the chemical nature of heavy fractions (asphaltenes and resins) of Mexican crude oils, showing the molecular mechanisms involved in asphaltenes precipitation, and modeling the phase equilibria of this phenomenon by means of an equation of state based on the theories of statistical thermodynamics adapted to the description of colloidal solutions.

The first part of this thesis is dedicated to chemical characterization of asphaltenes and resins, considering this activity fundamental to the understanding of intermolecular mechanisms that take part in asphaltenes precipitation during the production processes. Spectroscopic methods were used for chemical characterization: synchronous fluorescence, UV-vis, infrared transmission and nuclear magnetic resonance (^1H). Other methods like size exclusion chromatography, elemental analysis (C, H, O, N, S) and atomic absorption were also utilized.

Generic fractions of asphaltenes and resins of four Mexican crude oils from the south region in the state of Tabasco were studied. These oils present asphaltene deposition problems during the production. A technique was developed for fractionation of resins based on the differences in polarity, and two resins fractions were obtained that were characterized using the same methods applied to asphaltenes. Some of the properties of crude oil (density, bubble pressure, reservoir pressure and composition) were studied and compared. Characterization of the resins indicated that they lack long aliphatic chain substitutions that can offer a steric interference significant enough to effectively limit the asphaltenes aggregation. This joined by a high content of

saturated hydrocarbons and a significant difference between reservoir and bubble pressure, due to the content of methane, explains the instability of crude oils studied.

The asphaltene of Mayan crude oil from the marine region (the coast of Campeche) was divided into fractions by applying a solubility technique based on inducing precipitation with toluene - n-heptane and toluene - acetone mixtures. The characterization of each fraction allowed the establishment of a hypothesis of the roles that aliphaticity, aromaticity and polarity play in the determination of asphaltenes solubility and on mechanisms of precipitation in regards to the properties of the medium. The results indicate that one of the molecular characteristics, that favors the insolubility of asphaltenes is the existence of aromatic planes sufficiently large and obstacle free to facilitate the formation of asphaltene molecules stacks, while the main molecular characteristic that prevents association among molecules and promotes their solubility is the steric interference that aliphatic substitutions of aromatic systems can offer to the stacking process. The polarity of the molecules plays an important role when the medium is polar; otherwise it is practically indifferent.

The second part of the thesis is dedicated to the study and modeling of asphaltenes precipitation induced by modifications in the composition of the medium. A revision is made of the nature and mechanisms of precipitation based on that reported in the literature. The results of two studies on asphaltenes precipitation are presented. In the first, the precipitation curves of three of the oils were obtained using normal alkanes (pentane, heptane, nonane and dodecane) as precipitants. In the second case, the asphaltenes precipitation diluted in toluene was measured using a polar solvent (acetone) and one non-polar (n-heptane) as precipitant agents.

To represent and predict the experimental results of asphaltenes precipitation, a molecular description of the "asphaltene - resin - medium" system based on the McMillan - Mayer theory modeling the asphaltenes and the resins like solutes in a structureless solvent medium, was applied. The phase equilibria thermodynamics was described by means of an equation of state known as SAFT (statistical associating fluids theory) in its HS (hard sphere) and VR (variable range) versions, based on the theories of statistical thermodynamics adapted to the description of colloidal solutions. The model is able to follow the tendencies of asphaltenes precipitation to effect the change in the nature of the medium, the concentration of resins, and temperature, and it can represent and predict quantitatively the experiments of asphaltene precipitation.

“Cada vez que un hombre se propone aprender tiene que esforzarse como el que más, y los límites de su aprendizaje están determinados por su propia naturaleza. Por lo tanto no tiene sentido hablar del conocimiento. El miedo al conocimiento es natural; todos lo experimentamos, y no podemos hacer nada al respecto. Pero por temible que sea el aprendizaje, es más terrible la idea de un hombre sin conocimiento.”

“El mundo es todo lo que hay aquí encerrado: la vida, la muerte, la gente y todo lo demás que nos rodea. El mundo es incomprendible. Jamás lo entenderemos, jamás desentrañaremos sus secretos. Por eso debemos tratarlo como lo que es: un absoluto misterio.”

Carlos Castaneda

Esta tesis y todo el trabajo que la sostiene están dedicados a Ofelia y Antenor porque el amor y esmero con que me formaron me dio la base para intentar esta aventura y a Regina, mi esposa, mi amor quien me acompañó, apoyó y soportó a lo largo de todo el camino.

Agradecimientos

Mi agradecimiento y mi amor al Instituto Mexicano del Petróleo noble institución en la que he prestado servicio desde hace 15 años y que siempre ha apoyado e impulsado mi superación profesional, permitiéndome el uso de sus equipos e instalaciones, así como el dedicarme de tiempo completo a la investigación que dio como resultado esta tesis, dentro de los proyectos CDA-401, CDA-800, P.00513, D.00337 y D.00077. Y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que desde septiembre de 1999 hasta agosto de 2002 me apoyo con la beca 64749 para llevar a cabo mis estudios de doctorado.

Durante el desarrollo de esta tesis muchas personas, compañeros de trabajo, profesores y amigos me han dado su apoyo y ayuda, a todos ellos les estoy muy agradecido ya que sin su granito de arena este trabajo hubiera sido mucho más difícil.

En particular quiero agradecer al Dr. Carlos Lira-Galena (LTAP-IMP), quien me invitó a entrar en este campo del conocimiento, su amistad, así como su constante orientación y apoyo sin los cuales este trabajo no hubiera podido ser. Al Dr. Enrique Bazúa Rueda (PEMEX – FQ-UNAM) quien como mi tutor definió las líneas que esta tesis y me acompañó también a lo largo de los 5 años de este proceso con su consejo y amistad. Al Dr. Octavio Manero Brito (IIE-UNAM) por su participación en el comité tutorial. Al Dr. Alejandro Gil-Villegas (IF-UAG) su amistad y compromiso con este trabajo, a través de él aprendí la base y la aplicación de la teoría estadística de los fluidos asociantes y tuve acceso a algunas de las subrutinas que ahora son parte del programa del modelo termodinámico de la precipitación de asfaltenos. A los doctores Juan Murgich Veronic (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas) y Simon I. Andersen (Universidad Técnica de Dinamarca) por introducirme y guiarme en la caracterización molecular y en la manera de utilizar ésta para entender el fenómeno de la precipitación de asfaltenos. A la Dra. Elvira Santos Santos (FQ-UNAM) por compartir su experiencia y sus conocimientos en el estudio la naturaleza química del petróleo, por sus consejos y observaciones que me ayudaron a escribir esta tesis.

M. en I.Q. Eduardo Buenrostro González

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 EL PROBLEMA DE LA DEPOSITACIÓN DE ASFALTENOS EN LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO

Los asfaltenos son una fracción de los componentes del petróleo formada por compuestos de naturaleza principalmente aromática con sustituciones alifáticas y de heteroátomos, una parte importante de estos compuestos tiene una fuerte tendencia a formar agregados y partículas de naturaleza coloidal. En algunos petróleos, dependiendo de la composición del aceite, las condiciones de producción y muy probablemente la naturaleza química de los asfaltenos, éstos tienden a formar depósitos en alguna de las etapas de la producción del petróleo (yacimientos, tubería de producción, instalaciones de superficie) debido varios factores, aún en estudio, como cambios en la presión o la composición del crudo, los cuales disminuyen la solubilidad de los asfaltenos dispersos en el aceite, favoreciendo la formación de grandes agregados los cuales se adhieren a la superficie de la roca productora o a las paredes metálicas de tuberías y equipos, figura 1.1.

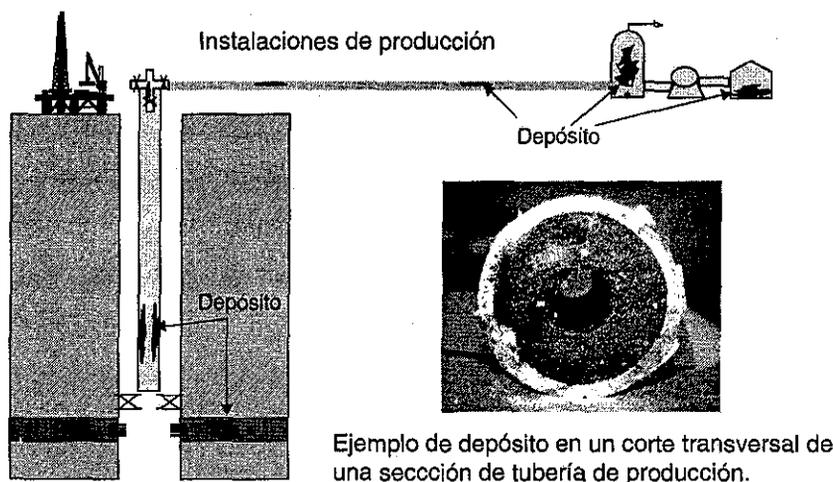


Figura 1.1 El problema de la deposición de asfaltenos en la producción de petróleo.

La deposición de asfaltenos durante la producción del petróleo es un problema muy serio en muchas regiones alrededor del mundo. Las implicaciones económicas de este problema son enormes debido a los altos costos que representan los retrasos en la producción, la

rehabilitación y limpieza de pozos e instalaciones de superficie, los cuales inciden directamente en la rentabilidad de los yacimientos.

Desde los años treinta en diferentes partes del mundo (Nellensteyn, 1938 ; Pfeiffer y Sall, 1939) se empezaron a realizar investigaciones encaminadas a descifrar la naturaleza de los asfaltenos y sus mecanismos de agregación buscando métodos que predigan, prevengan y solucionen la formación de depósitos. Sin embargo, dada su complejidad, el problema está lejos de tener una solución definitiva, prevaleciendo una gran incertidumbre en la efectividad de los métodos de remediación y prevención, mientras que los métodos predictivos están lejos de satisfacer los requerimientos de precisión y flexibilidad que impone su aplicación en el ámbito industrial.

El problema de la formación de depósitos de asfaltenos en las diferentes etapas del proceso de producción de crudo, se ha convertido en uno de los problemas tecnológicos de mayor impacto económico que enfrentan algunos de los mejores campos de producción de nuestro país (García-Hernández, 1989; Chavez-Alcaraz y Lory-Mendoza, 1991; Escobedo y Mansoori, 1992 ; Pacheco-Sánchez y Mansoori, 1997 ; Zapata-González *et al.*, 1998; Shields, 2000). Existe una gran cantidad pozos en diferentes campos donde se han invertido considerables recursos para controlar este problema con objeto de mantener los niveles de producción; ejemplos de esto son algunos de los principales pozos de los activos Jujo-Tecominoacán (Zapata-González *et al.*, 1998 ; Lira-Galeana, *et al.*,1998b) y Bellota-Chinchorro (Muñoz-Herrera *et al.*,1998) en el estado de Tabasco. Debido a lo anterior y a la necesidad de contar con tecnología y conocimientos propios que permitan encontrar soluciones específicas para los crudos mexicanos, en los últimos diez años en México se ha llevado a cabo un intenso trabajo de investigación (García-Hernández, 1989; Chavez-Alcaraz y Lory-Mendoza, 1991; Escobedo y Mansoori, 1992; Pérez-Rosales, *et al.*,1993; Zapata-González, *et al.*,1998; Lira-Galeana, *et al.*,1997, Aquino-Olivos, *et al.*,2001, Buenrostro-Gonzalez, *et al.*,2001a y b, Shields, 2000) del cual esta tesis forma parte.

1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Enfocando el problema desde la perspectiva de la predicción y la prevención, sería muy útil contar con un modelo termodinámico que pueda predecir la solubilidad de los asfaltenos en los fluidos petroleros, en función de la temperatura, la presión y la composición, con objeto de ayudar a prevenir su precipitación. Sin embargo, es un hecho reconocido por varios investigadores en la materia (Hirschberg, *et al.*, 1984; Leontaritis, 1989; Mansoori, 1996; Andersen y Speight, 1999), que para entender los mecanismos que dan lugar al fenómeno de la precipitación de asfaltenos bajo condiciones particulares de presión, temperatura y composición, así como para estimar el valor de las propiedades que permitan modelar y predecir dicho fenómeno, es necesario un conocimiento detallado de las características moleculares de los asfaltenos y las resinas. Tomando estas premisas como base se definieron los objetivos de esta tesis:

- Conocer con base en un extenso trabajo de caracterización, los principales aspectos de la naturaleza molecular de los asfaltenos y las resinas que, en unión con las condiciones generales del aceite, determinan la estabilidad de la mezcla asfaltenos – aceites, y plantear los mecanismos moleculares que explican la solubilidad de los asfaltenos en base a su naturaleza molecular.
- Desarrollar un modelo termodinámico molecular de la precipitación de asfaltenos para predecir las condiciones que dan lugar a la precipitación de los asfaltenos y la cantidad del material precipitado.

1.3 ALCANCE Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Con el fin de lograr los objetivos planteados, esta investigación incluye actividades experimentales y teóricas, cuyos alcances se pueden resumir en cuatro puntos:

- Caracterización composicional y física del petróleo crudo.
- Fraccionamiento y caracterización de asfaltenos y resinas.
- Medición de la solubilidad de los asfaltenos en petróleo crudo y en mezclas de asfaltenos – disolvente – precipitante de composición controlada.
- Desarrollo del modelo termodinámico a partir de una ecuación de estado basada en la mecánica estadística que considere de manera explícita la asociación entre moléculas de asfaltenos y resinas.

En los capítulos 2 a 4 se incluye todo lo relacionado con la caracterización composicional del aceite, y molecular de asfaltenos y resinas. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos generales de la naturaleza molecular de los asfaltenos y las resinas, y su lugar dentro de la estructura del petróleo; así como los métodos analíticos aplicados en esta investigación a la caracterización de los asfaltenos y las resinas. En el capítulo 3 se trata la investigación del papel de la estructura molecular de las resinas y la composición del aceite en la precipitación de los asfaltenos. El capítulo 4 ahonda en la caracterización de los asfaltenos tratando de establecer la relación entre la estructura molecular y la solubilidad, mediante su fraccionamiento por diferencias de solubilidad con dos diferentes precipitantes.

El capítulo 5 trata de los fundamentos de la precipitación de asfaltenos en relación con las variables macroscópicas de temperatura, presión y composición, así como las hipótesis acerca del estado de la fase precipitada y la reversibilidad del fenómeno de precipitación. Se presentan también los resultados experimentales de la precipitación de los asfaltenos en tres de los aceites crudos mencionados en el capítulo 3 y en las mezclas asfalteno – disolvente – precipitante utilizadas para la obtención de las fracciones de asfalteno caracterizadas en el capítulo 4. En el capítulo 6 se hace una revisión de los modelos termodinámicos previos de la precipitación de asfaltenos, se plantea el modelo de fluido propuesto, se presenta la ecuación de estado SAFT-VR utilizada para describir la precipitación de asfaltenos por efecto del cambio en la composición del medio, y se explica el algoritmo de solución simultánea del balance de materia y el equilibrio de fases. En el capítulo 7 se presentan y discuten los resultados logrados con el modelo en la representación y predicción de los resultados experimentales mostrados en el capítulo 5. Finalmente, en el capítulo 8 se discuten algunas de las posibles líneas de trabajo para el mejoramiento del modelo termodinámico presentado.

BIBLIOGRAFÍA

- Aquino-Olivos, M.A.; Buenrostro-González, E. Andersen, S.I. y Lira-Galena, C. "Investigation of Inhibition of Asphaltene Precipitation at High Pressure Using Bottomhole Samples." *Energy & Fuels*, **15**, p.236, (2001).
- Andersen, S. I. y Speight, J. G. "Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation." *Pet. Sci. & Technol.*, **22**, p.53, (1999).
- Buenrostro-González, E.; Espinosa-Peña, M., y Lira-Galeana, C. "Characterization of Asphaltenes and Resins from Problematic Mexican Crude Oils." *Pet. Sci & Technol.* **21**, p.44, (2001a).
- Buenrostro-González, E.; Groenzin, H.; Lira-Galeana, C. and Mullins, O.C. "The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes." *Energy & Fuels*, **15**, p. 972, (2001b).
- Chavez-Alcaraz, J.L. y Lory-Mendoza, A. "Estudio Sobre la Depositación del Material Orgánico en Instalaciones de Producción del Area Marina de Campeche". *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, **XXIII**, Enero-Marzo, (1991).
- Escobedo J. y Mansoori, G.A. "Heavy Organic Deposition and Plugging of Wells (Analysis of Mexico's Experience)." SPE 23696, presented at the Second Latin American Petroleum Engineering Conference, II LAPEC of the SPE in Caracas, Venezuela, March 8-11, (1992).
- García-Hernández, F. "Estudio Sobre el Control de la Depositación Orgánica en Pozos del Area Cretacica Chiapas-Tabasco." *Ingeniería Petrolera*, Julio, (1989).
- Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." *Soc. Pet. Eng. J.*, **24**, (June), p. 283, (1984).
- Leontaritis, K. J. "Asphaltene Deposition; A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches". SPE 18892, paper presented at SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, March 13-14, (1989).
- Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. *Informe Final Proyecto CDA-0807 "Análisis del Comportamiento de la depositación Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, Región Marina Suroeste."* Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Octubre, (1997).
- Mansoori, G.A. "Asphaltene, Resin, and Wax Deposition from Petroleum Fluids: Mechanisms and Modeling." *Arab. J. Sci. Eng.* **21** (4B), p. 707, (1996).
- Nellensteyn, F.J. "The Colloidal Structure of Bitumens.", *The Science of Petroleum*, Oxford University Press, **4**, p. 2760, (1938).

Pacheco-Sanchez, J.H. y Mansoori, G.A. "In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents." SPE 38966, presented at the Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, in Rio de Janeiro, Brazil, 30 August-3 September, (1997).

Pérez-Rosales, C.; Hayashi-Martínez, J.A.; Gutierrez-Martínez, J.L.; Lira-Galeana, C. y Martínez de la Rosa, J.J. *Informe Final Proyecto CBC-1143 "Deposición de Asfaltenos en el Campo Jujo-Tecominoacan."* Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Abril, (1993).

Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. "Asphaltic Bitumen as Colloid System." Presented at the Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, California, July 6-8, p. 139, (1939).

Shields, D. "Predicting Asphaltene and Wax Deposition Problems in Mexican Wells." *Offshore*, Sept., pp 84-86, (2000).

Zapata-González, C.; Lira-Galeana, C.; Firó-Reyes J.; Lucero-Aranda, F. y García-Hernández, F. "Metodología para la Predicción y Control de la Deposición de Asfaltenos en Pozos", *Ingeniería Petrolera*, (1998).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS

RESUMEN

El petróleo crudo es una mezcla muy compleja formada principalmente por hidrocarburos los cuales se pueden clasificar en hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos son una fracción no volátil, que ha sido definida como la fracción insoluble en n-heptano y soluble en tolueno, se caracteriza por estar formada principalmente por moléculas aromáticas sustituidas con cadenas alifáticas y grupo funcionales de O, N y S, y por concentrar los metales (Ni y V) del petróleo crudo. Las moléculas de esta fracción tienden a asociarse y formar apilamientos, lo que genera una gran dificultad para medir el peso molecular promedio, el que puede variar entre 700 y 300000 g/mol, aunque mediciones recientes establecen pesos no mayores de 2000 g/mol para moléculas individuales. Las resinas por su parte se definen como la fracción del aceite desasfaltado (sin asfaltenos) que queda adsorbida en sílica y que puede ser desadsorbida utilizando disolventes polares; su estructura y composición es semejante a la de los asfaltenos, pero menos aromática y menos polar, siendo muy baja su tendencia a la autoasociación. Las resinas se consideran como un paso intermedio en la gradual y continua transición entre los asfaltenos y el aceite. La caracterización de asfaltenos y resinas requiere un paso previo de separación del aceite que puede implicar procesos en fase líquida basados en disolventes o procesos cromatográficos con una fase sólida, y posteriormente las fracciones separadas pueden ser divididas en subfracciones mediante técnicas cromatográficas (permeación en gel, intercambio iónico, adsorción en sílica) o técnicas basadas en diferencias de solubilidad. La caracterización molecular de estas fracciones requiere de la integración de una amplia variedad de técnicas tanto físicas (osmometría de presión de vapor, permeación en gel), químicas (pirólisis, adsorción atómica, reacciones controladas de oxidación y reducción) y espectroscópicas (resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C , infrarrojo, fluorescencia, UV-vis, masas, rayos X -SAXS, XANES-) entre otras. En este trabajo se aplican sólo algunas de ellas.

ABSTRACT

Petroleum is a very complex mixture formed mainly by hydrocarbons which can be classified as saturated and aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes. The asphaltenes are a non-volatile fraction that has been defined as insoluble in n-heptane and soluble in toluene. It is formed mainly by aromatic molecules substituted by aliphatic chains and functional groups of O, N and S. The metals (Ni and V) of crude oil are concentrated in this fraction. The asphaltene molecules show a strong tendency to associate with each other to form aggregates, and this tendency causes a great difficulty in measuring the actual average molecular weight. Average molecular weights between 700 and 300000 gr/mol have been measured by a variety of techniques, although recent results have established molecular weights of no greater than 2000 g/mol for individual molecules. The resins, on the other hand, are defined as the fraction of the deasphalted oil (without asphaltene) that is adsorbed in silica and can be desorbed by polar solvents; their structure and composition is similar to that of asphaltene, but less aromatic and less polar and its tendency to self association is very low. The resins are considered a bridge between asphaltenes and oil. The characterization of asphaltenes and resins implies a previous step of separation from oil that can imply processes in liquid phase based in solvents or chromatographic processes, and a later step of fractionation. Separate fractions can be divided into subfractions by chromatographic techniques (gel permeation, ionic exchange, adsorption in silica) or techniques based on differences in solubility. The molecular characterization of these fractions requires integration of a wide variety of techniques: physical (vapor pressure osmometry, gel permeation), chemical (pyrolysis, atomic adsorption, and redox controlled reactions) and spectroscopic (nuclear magnetic resonance ^1H and ^{13}C , infrared, fluorescence, UV-sense, masses, X rays -SAXS, XANES), among others. In this work only some of these are applied.

2.1 EL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo crudo es un fluido extremadamente complejo cuya composición varía con la edad geológica, localización y profundidad de los yacimientos. De forma general se ha establecido que el petróleo es una mezcla de estructuras parafínicas (P), nafténicas (N), aromáticas (A) y, en muy baja concentración, olefínicas (O); cuya composición cambia de acuerdo al punto de ebullición. Aunque no hay reglas absolutas para describir este cambio, la figura 2.1 muestra las tendencias generales que han sido medidas (Speight, 1999, capítulo 11).

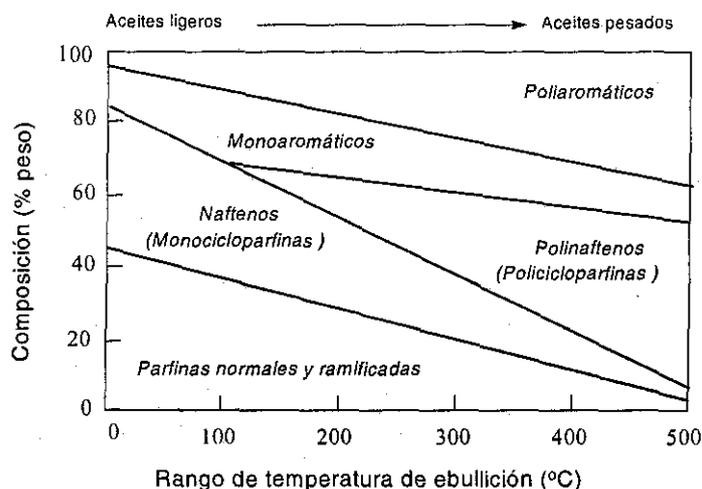


Figura 2.1 Distribución de varias estructuras en el petróleo crudo (Speight, 1999).

Conforme se incrementa el punto de ebullición y el peso molecular de una fracción de petróleo aumenta también la complejidad de las moléculas, haciendo que las diferencias entre las clases de moléculas (P, N, A) sean menores. Por lo que se hace necesario aplicar otros esquemas de clasificación para estudiar la composición general de los crudos pesados, así como de la fracción pesada de los crudos ligeros. De esta forma, se reconoce que el petróleo crudo está compuesto por cuatro fracciones principales: hidrocarburos saturados que comprende a las parafinas y los naftenos, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (figura 2.2). Fracciones que difieren entre sí lo suficiente como para poder ser separadas, mediante el uso de disolventes y adsorbentes, siguiendo la metodología que se explica con detalle más adelante en la sección de metodologías de separación.

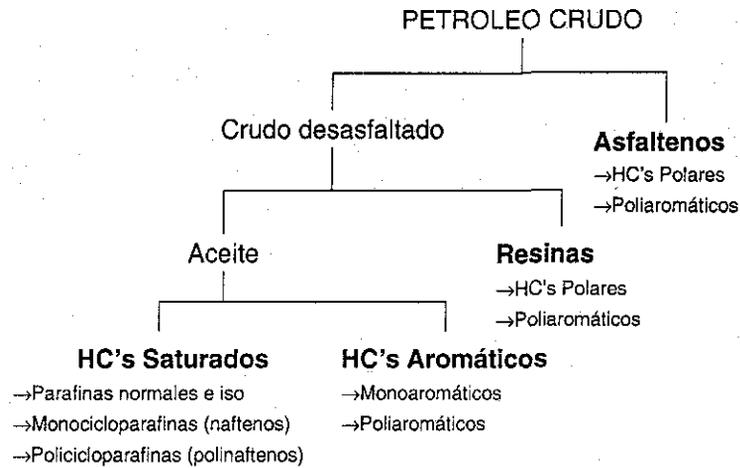


Figura 2.2 Clasificación de la composición del petróleo en cuatro fracciones.

La manera en la cual las fracciones de asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados interactúan entre sí ha sido objeto de investigaciones desde los años 30's y 40's (Nellensteyn, 1938; Pfeiffer y Sall, 1940; Ray *et al.*, 1957; Yen, 1972; Koots y Speight, 1975; Hsienjen *et al.*, 1994, entre otros), la evidencia compilada hasta nuestros días sugiere que el modelo "más probable" es el propuesto originalmente por Nellensteyn (1938) y Pfeiffer y Saal (1940), en el cual los asfaltenos están en forma de micelas o como monómeros libres rodeados por resinas, las que al ser adsorbidas en la superficie de los asfaltenos actúan como agentes peptizantes, permitiendo una transición suave entre el núcleo asfáltico (altamente polar y aromático) y el "aceite", que es un medio continuo y homogéneo, principalmente no polar, compuesto básicamente por hidrocarburos saturados y aromáticos (figura 2.3).

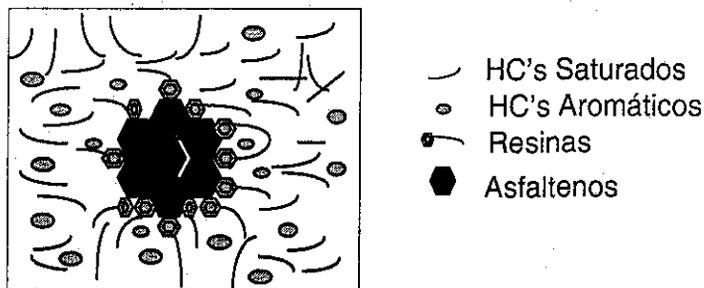


Figura 2.3 Modelo coloidal del petróleo.

2.2 ASFALTENOS

Definición. Los asfaltenos son una de las fracciones no volátiles del petróleo, cuya compleja naturaleza ha hecho imposible, hasta el momento, definir químicamente de manera precisa. Dado que los problemas operativos causados por los asfaltenos durante la producción y refinación del petróleo están relacionados con la solubilidad de éstos, ha resultado conveniente establecer una definición de ellos basada en criterios de solubilidad.

La palabra "asfalteno" se refiere a una mezcla de compuestos cuya composición está definida por su parámetro de solubilidad. Estos compuestos se separan (o precipitan) de la mezcla original (petróleo crudo, bitumen, o residuo) mediante la adición de un disolvente no polar con tensión superficial menor de 25 dinas/cm a 25 °C. Los líquidos usados con este propósito son principalmente naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, pentano, hexano, heptano y otros similares (Speight, 1999, capítulo 10). La composición de los asfaltenos (y en consecuencia sus propiedades físicas y químicas) dependen de la naturaleza del disolvente utilizado para precipitarlos, del volumen del disolvente por gramo de mezcla original, del tiempo de contacto y de la temperatura de precipitación (Speight, 1999, capítulo 10). Actualmente la definición de asfalteno más empleada, tanto a nivel industrial como en investigación, es la establecida por las normas norteamericanas ASTM D-3279, ASTM D-4124, y la británica IP 143, las cuales lo definen como la fracción insoluble en 30 o más mililitros de heptano normal por gramo de material original, pero soluble en benceno o tolueno.

Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos polares con tensión superficial arriba de 25 dinas/cm a 25 °C, por ejemplo: disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano, diclorometano y otros hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos, entre otros. Son insolubles en gases licuados como metano, etano y propano (Speight, 1999, capítulo 10).

Una vez precipitados, los asfaltenos se observan como partículas sólidas de color café oscuro a negro que se pulverizan fácilmente, no tienen punto de fusión definido y, por lo general, al ser calentados se hinchan presentando descomposición química dejando un residuo carbonaceo.

Macroestructura. Los experimentos de difracción de rayos X, sugieren que en la macroestructura básica de las partículas de asfalteno participan de 3 a 5 moléculas con forma de hojas planas, cuyos sistemas aromáticos interactúan entre sí mediante enlaces $\pi - \pi$ para

formar "apilamientos", que pudieran ser percibidos como macromoléculas (Dickie y Yen, 1967; Yen, 1961, 1972, 1992; Espinat y Ravey 1993), figura 2.4. Resultados obtenidos mediante las técnicas de dispersión de neutrones en ángulo pequeño (small angle neutron scattering, SANS) y difracción de rayos X en ángulo pequeño (small angle x-ray scattering, SAXS), sugieren que dichas partículas son esencialmente de forma esférica, con radios en el intervalo de 10-60 Å (Sheu *et al.*, 1992b; Carnahan *et al.*, 1993; Espinat y Ravey 1993; Storm *et al.*, 1994, Sheu y Acevedo, 2001).

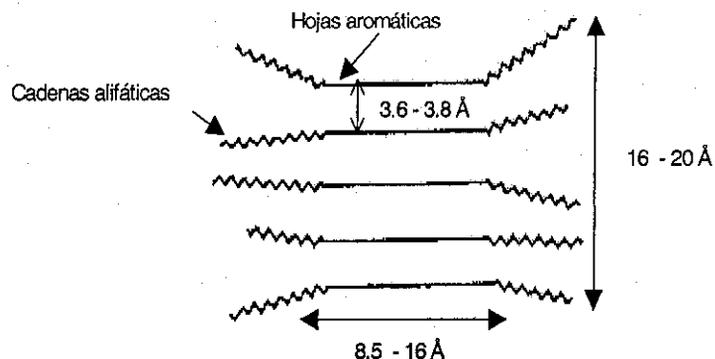


Figura 2.4 Estructura de un apilamiento de moléculas de asfalto determinada por difracción de rayos X (Yen, 1961).

Las suspensiones asfálticas en el aceite o en tolueno son sistemas altamente polidispersos, que contienen tanto moléculas con una fuerte tendencia a la asociación (Sheu *et al.*, 1992a; Andersen y Birdi, 1991; Andersen y Speight, 1993; Andersen, 1994a, b; Speight, 1994) que forman agregados con una amplia diversidad de tamaños dependiendo de la composición del medio y la temperatura (Sheu *et al.*, 1992b), como por monómeros de asfalto con poca o ninguna tendencia a la asociación (Andersen, 1994a, b). Esta característica ha hecho muy difícil medir con exactitud el peso molecular de los asfaltenos. Los datos publicados reportan pesos moleculares que van de 700 a 300000 g/mol, según la técnica y el disolvente utilizado en su determinación (Speight *et al.*, 1985). Mucha de la literatura inicial (Moshcopedis y Speight, 1976) reportaba pesos moleculares > 5000 g/mol para los asfaltenos los cuales habían sido determinados mediante la técnica de VPO (osmometría de presión de vapor) usando disolventes aromáticos; sin embargo, al utilizar disolventes muy polares se encontró que el peso molecular de los asfaltenos estaba alrededor de 2000 ± 500 g/mol (Acevedo *et al.*, 1985; Mushrush y Speight, 1995). Recientemente, experimentos con nuevas técnicas como espectroscopia de masas por desorción con láser (LDMS por sus siglas en inglés) (Artok, 1999) dan pesos moleculares alrededor 800 g/mol. Groenzing y Mullins (2000) examinaron el tamaño

molecular de los asfaltenos utilizando técnicas de fluorescencia depolarizada, y determinaron valores del diámetro molecular de asfaltenos en el intervalo de 12 Å a 24 Å, los cuales corresponderían a moléculas con pesos entre 500 y 1000 g/mol.

Composición química. A partir del análisis elemental, se ha observado que la composición elemental de asfaltenos aislados de diferentes petróleos crudos, usando un mismo método es sorprendentemente semejante y consiste básicamente de átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, como se observa en la siguiente tabla.

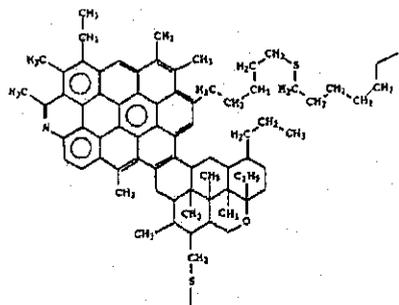
Tabla 2.1 Composiciones elementales de varios asfaltenos, en % peso (Speight, 1999).

Procedencia	C	H	N	O	S	%H / %C
Canadá	79.0	8.0	1.0	3.9	8.1	0.10
Canadá	87.9	7.6	2.2	1.8	0.5	0.08
Irán	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	0.09
Kuwait	82.4	7.8	0.9	1.5	7.4	0.09
Venezuela	84.0	7.9	2.0	1.6	4.5	0.09
México	81.4	8.0	0.6	1.7	8.3	0.10.

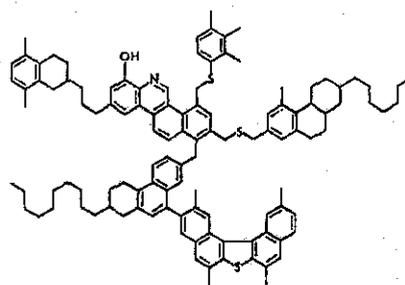
Estructura Molecular. La estructura química de los asfaltenos ha sido objeto de numerosos estudios (Yen y Erdman, 1962 a y b; Moschopedis *et al.*, 1976; Dereppe *et al.*, 1978; Dickinson, 1980; Boduszynski, 1981; Gillete *et al.*, 1981; Long, 1981; Suzuki *et al.*, 1982; Altamirano *et al.*, 1984; Layrisse *et al.*, 1984; Speight, 1984; Latif *et al.*, 1990; Strausz *et al.*, 1992, 1999a, 1999b; Andersen, 1994a; Peng *et al.*, 1997; Calemma *et al.*, 1998, Artok *et al.*, 1999; Groenzing y Mullins, 2000; Buenrostro-González *et al.*, 2001a; Buenrostro-González *et al.*, 2002). Se reconoce actualmente que los asfaltenos están formados por uno o varios sistemas de anillos aromáticos que pueden ser peri o kata condensados, sustituidos por cadenas alquílicas, sistemas nafténicos y distintos grupos funcionales de N, O y S. En la periferia de los sistemas aromáticos existen cadenas alifáticas de diferente longitud. Conforme se incrementa el peso molecular de la fracción asfalténica, tanto su aromaticidad como el contenido de heteroátomos se incrementa. Los metales, como níquel y vanadio, aunque han sido detectados en la fracciones asfalténicas (Buenrostro-Gonzalez *et al.*, 2001a), son difíciles de integrar a la estructura del asfalteno. Estos metales se encuentran comúnmente en la porfirinas, pero aún se desconoce si éstas son parte o no de la estructura de los asfaltenos.

La cantidad de posibles estructuras moleculares distintas en la fracción asfalténica es inmensa, de manera que cualquier modelo que se proponga para representar estas estructuras será

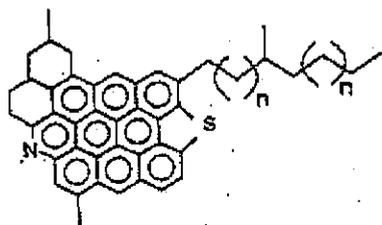
básicamente hipotético y corresponderá a una estructura promedio. En la figura 2.5 se presentan modelos estructurales propuestos por diferentes autores.



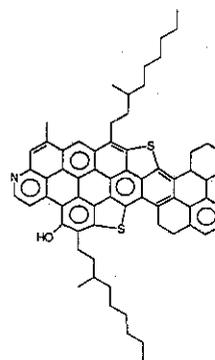
a) Hoja de una pila de asfaltenos, según Yen (1981)



b) Asfalteno de bajo peso molecular y alta polaridad (Speight, 1994).



c) Asfalteno (Zajac, 1994)



c) Asfalteno de petróleo crudo tipo maya (García-Martínez *et al.*, 2002)

Figura 2.5 Modelos moleculares de asfaltenos

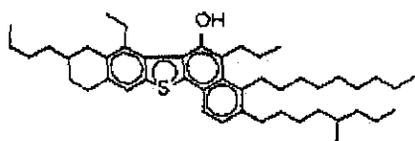
2.3 RESINAS

Con base en la solubilidad, las resinas son la fracción del petróleo crudo insoluble en propano líquido y butanos líquidos pero soluble en heptano normal a condiciones ambientales (Koots y Speight, 1975), asimismo se definen desde el punto de vista cromatográfico como la fracción soluble en heptano que no puede ser desadsorbida de sílica o arcillas con heptano (Speight, 1999, capítulo 7). Son materiales oscuros, semi-sólidos, muy viscosos, de gran adherencia, de alto peso molecular y cuya composición depende del líquido precipitante empleado. En la tabla 2.2 se muestra el análisis elemental de varias resinas de diferentes orígenes obtenidas bajo un mismo procedimiento (Speight, 1999, capítulo 11), se puede observar que la composición elemental (C, H, O y N) varía relativamente poco de una muestra a otra, excepto en lo que respecta al azufre.

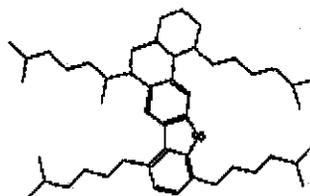
Tabla 2.2 Composiciones elementales de varios asfaltenos, en % peso (Speight, 1999, capítulo.10)

Procedencia	C	H	N	O	S	%H / %C	Peso molecular
Canadá	86.1	11.9	0.5	1.1	0.4	0.14	786
Canadá	83.6	11.8	0.5	1.0	3.1	0.14	819
Iraq	77.5	9.0	0.3	3.1	10.1	0.12	-
Kuwait	83.1	10.2	0.5	0.6	5.6	0.12	860
E.U.A	85.1	9.0	0.2	0.7	5.0	0.11	-
Italia	79.8	9.7	trazas	7.2	3.3	0.12	-

Las resinas muestran un incremento en los valores de la relación %H / %C respecto a los valores observados en los asfaltenos (tabla 2.1). Esto puede indicar que las resinas son menos aromáticas que los asfaltenos. Se ha investigado muy poco acerca de la estructura molecular de las resinas; sin embargo, existe evidencia de la presencia de una gran variedad de moléculas distintas que van desde moléculas polares, no aromáticas de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ácidos carboxílicos) pasando por las metaloporfirinas de V y Ni hasta moléculas poliaromáticas polares y no polares con sustituciones alifáticas, muy semejantes a la clase de moléculas que pueden encontrarse entre los asfaltenos (Strauz, 1989; Speight, 1999, capítulo 11). Las resinas pueden ser consideradas como un paso intermedio en la gradual y continua transición entre los cúmulos de asfaltenos, altamente polares y el aceite esencialmente no polar. Los pesos moleculares de las resinas (tabla 2.2) no presentan variaciones importantes con la temperatura o concentración, por lo cual se presume que los pesos moleculares medidos por diferentes métodos (800 g/mol en promedio) corresponden a promedios de moléculas individuales de resina y que el efecto de la posible asociación entre ciertas fracciones de resinas es prácticamente despreciable (Speight, 1999, capítulo 11). En la figura 2.6 se muestran dos modelos de la estructura molecular promedio de las resinas.



Suzuki *et al.*, (1982)



Murgich *et al.*, (1996)

Figura 2.6 Modelos moleculares de resinas de petróleo

Es probable que las resinas se asocien con los asfaltenos mediante un mecanismo de intercambio electrónico donador-aceptor, a través de la formación de puentes de hidrógeno

(Moschopedis y Speight, 1976; Speight, 1994; Murgich, 2002) o a través del reconocimiento molecular entre el área aromática de la resina con la del asfalteno (Murgich, 2002). Por lo que, el grado de aromaticidad y la proporción de heteroátomos en las resinas pueden ser factores importantes en su capacidad para dispersar las partículas de asfaltenos (Koots y Speight, 1975).

2.4 CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS

2.4.1 Obtención de asfaltenos y resinas. Como se mencionó, el petróleo crudo se puede dividir en cuatro fracciones principales: hidrocarburos saturados (HS), hidrocarburos aromáticos (HA), resinas (R) y asfaltenos (A) utilizando métodos basados en el uso de disolventes y medios adsorbentes. La figura 2.7 ilustra el esquema básico el fraccionamiento del petróleo crudo.

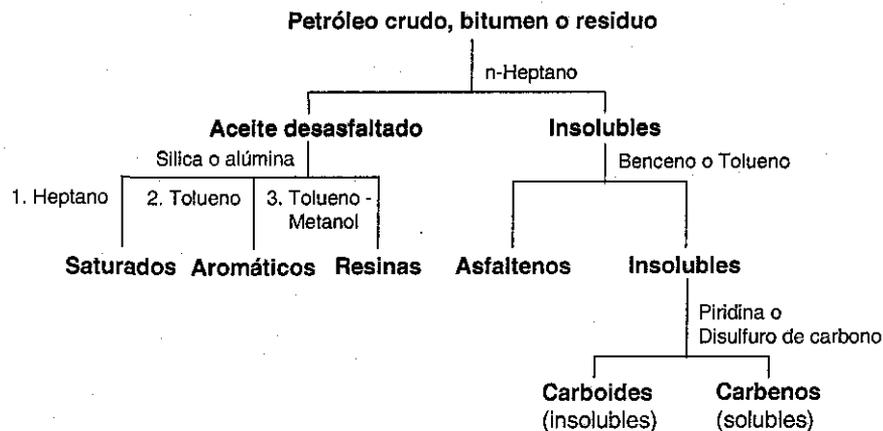


Figura 2.7 Secuencia de fraccionamiento de petróleo crudo en seis fracciones principales (Speight, 1999, capítulo 7)

La secuencia de separación se divide en dos etapas. La primera corresponde a la separación de los insolubles en heptano y posterior eliminación de carboides, carbenos y otras impurezas insolubles en tolueno o diclorometano, para la recuperación y cuantificación de los asfaltenos. La segunda etapa consiste en la separación y cuantificación de los HS, HA y las R.

Para la obtención y cuantificación de asfaltenos se han publicado varias normas estandarizadas (ASTM D-893, ASTM D-2006, ASTM D-2007, ASTM D-3279, ASTM D-4124, IP 143, Syncrude) en las cuales se utiliza pentano o heptano como precipitantes, en diferentes cantidades. Asimismo diversos autores (Acevedo *et al.*, 1985; Andersen, 1994a; Miller *et al.*, 1998; Speight, 1999, capítulo 10) han desarrollado sus propias versiones de estos métodos a fin de separar los

asfaltenos del petróleo crudo para sus investigaciones. El problema por el que existe tal diversidad de métodos es la definición de la fracción del petróleo a la que se ha dado en llamar asfaltenos, ya que el peso molecular promedio, la densidad, la polaridad, la solubilidad de la fracción varían dependiendo de la naturaleza y cantidad del precipitante. En general, se observa que conforme mayor es el número de carbonos del alcano utilizado como precipitante, la cantidad de material insoluble (precipitado) disminuye, mientras que el peso molecular promedio de la fracción obtenida aumenta y su solubilidad disminuye (Long, 1981, Speight, 1999, capítulo 10). Asimismo, la cantidad de precipitante modifica las propiedades y cantidad de la fracción obtenida, cuanto mayor es la proporción de precipitante respecto al aceite, mayor es la cantidad de material precipitado, hasta llegar a un límite después del cual no importa cuanto más se agregue de precipitante, la cantidad de material precipitado se mantiene constante. Actualmente, conforme los métodos han evolucionado se ha observado una tendencia a cambiar el uso del pentano por el de heptano debido principalmente a las restricciones de volatilidad (particularmente en localidades muy por arriba del nivel del mar) y a la necesidad de una mayor consistencia en la composición y propiedades del material precipitado con énfasis en los componentes más pesados e insolubles del petróleo, de manera que lo más común es utilizar una relación de 30 mL o más de heptano por gramo de aceite.

Para el fraccionamiento de los solubles en heptano (aceite desasfaltado) en HS, HA y R se han desarrollado una gran variedad de métodos (Speight, 1999, capítulo 7), los cuales se agrupan principalmente en dos clases: métodos que utilizan para la separación exclusivamente disolventes y cuya base son las diferencias de solubilidad, y métodos donde se combinan el uso de disolventes con medios adsorbentes.

Los métodos "sólo disolventes" se basan en aplicar una secuencia de mezclas de parafinas ligeras (C_3 a C_6) y disolventes polares (alcohol isobutílico, acetona, diclorometano, dimetilformamida) a diferentes temperaturas (desde $-23^{\circ}C$ hasta temperatura ambiente) para inducir la precipitación selectiva de las diferentes fracciones. El uso de estos métodos para el fraccionamiento de petróleo tiene la ventaja de lograr una separación sin pérdidas de material (por adsorción) lo cual permite una mejor cuantificación de la composición, así como la obtención de fracciones de diferente polaridad. El problema de esta clase de métodos es que cada uno tiene ciertos méritos para separar alguna de las fracciones o aplicarse en alguna clase de aceite, pero no existe un método estandarizado de aplicación más o menos general para toda la gama de mezclas de hidrocarburos (crudo, residuo, bitumen). Otras desventajas son que

en muchos casos se requieren de bajas temperaturas (que varían, según el caso entre 0° a – 23°C), y en el caso donde se usa propano se requiere además de alta presión, lo cual genera complicaciones operativas en los laboratorios, asimismo por lo general se requieren de grandes cantidades de disolventes a fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados, además de que los disolventes a utilizar deben cumplir simultáneamente con tener bajo punto de ebullición, para poder ser eliminados totalmente de las fracciones de interés, ser estables químicamente y no reaccionar con los componentes del material a separar (para una revisión detallada de estos métodos consultar Speight, 1999, capítulo 7).

Los métodos que combinan la solubilidad con la adsorción son utilizados en la industria petrolera desde finales del siglo XIX (Speight, 1999, capítulo 7). Estos métodos utilizan como disolventes principalmente alcanos normales (nC_5 , nC_6 y nC_7), aromáticos ligeros (tolueno, benceno) y disolventes polares (acetona, metanol, cloroformo, diclorometano). Como medios adsorbentes los materiales más empleados en la actualidad son sílica gel, alúmina, resinas de intercambio iónico y dos clases de arcillas: tierra de fuller y atapulgita (Speight, 1999, capítulo 7). Estos materiales se utilizan empacados en tubos para constituir columnas cromatográficas, o adheridos a la superficie de placas de vidrio o incluso a granel mezclados con el material a separar disuelto en algún alcano o mezcla de alcanos. En la mayoría de estos métodos la muestra a separar se disuelve en un disolvente adecuado y se introduce por algún extremo del arreglo de adsorbente (por arriba si se trata de columna, por la base si se trata de placa) y se “empuja” a través del adsorbente utilizando el flujo de un disolvente. Conforme el disolvente se desplaza, las diferentes fracciones son retenidas (adsorbidas) con diferente fuerza dependiendo de su naturaleza química. Speight (1999, capítulo 7) ofrece una revisión detallada de los principales métodos de adsorción utilizados en la industria petrolera. De estos métodos uno que ha recibido mucha atención es el conocido como SARA (acrónimo de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos). En este método el adsorbente más empleado es la sílica gel. De manera general, la separación SARA se puede describir en los siguientes pasos (figura 2.5), la fracción que eluye o sale primero (en el caso de columnas) con disolventes no polares (alcanos nC_5 , nC_6 o nC_7) es la de los HS, debido a que es la fracción que menos interactúa (menor adsorción) con el material adsorbente; la siguiente fracción en eluir es la de los HA (ya que presenta una mayor interacción con el adsorbente), parte de esta fracción (los hidrocarburos monoaromáticos) eluye con el disolvente no polar, pero para recuperarla en su totalidad se requiere cambiar a un disolvente aromático como tolueno. Los hidrocarburos polares o resinas se recuperan en la etapa final de la separación mediante el uso de disolventes polares como diclorometano,

cloroformo o mezclas de metanol – diclorometano o metanol – agua - cloroformo, ya que ésta es la fracción que es retenida con mayor fuerza por el adsorbente.

2.4.2 Fraccionamiento de asfaltenos y resinas. Dado que los asfaltenos y las resinas son en realidad mezclas altamente complejas, diversos autores han propuesto la separación en fracciones de los asfaltenos y las resinas como un paso necesario para llevar a cabo una caracterización menos especulativa y más fidedigna de estas mezclas de hidrocarburos.

Se han propuesto diferentes métodos para agrupar las moléculas de asfaltenos y resinas en varias fracciones en función de alguna propiedad específica. Selucky *et al.*, (1981) separaron los asfaltenos precipitados con pentano y las resinas de bitumen por tres métodos distintos: a) *adsorción en sílica gel* usando una amplia variedad de mezclas de disolventes polares con lo cual obtuvieron 24 fracciones de asfalteno y tres de resinas con distinta polaridad y peso molecular; b) *intercambio iónico*, mediante el uso de resinas intercambio aniónicas y catiónicas, y diferentes mezclas de disolventes polares separaron tanto los asfaltenos como las resinas en una fracción neutra y varias fracciones ácidas y básicas; y c) *cromatografía de permeación en gel (o de exclusión de tamaño)* con esta última técnica, que separa las moléculas en función de su tamaño y su adsorción, no lograron una separación importante de la mezcla original de asfaltenos, solo algunas de las fracciones que presentaron picos bien definidos de distinto peso molecular se pudieron separar en máximo tres fracciones. Acevedo *et al.*, (1985), dividieron las resinas de petróleo crudo en dos fracciones, la primera fracción la extrajeron del asfalteno precipitado con heptano mediante una prolongada extracción Soxhlet utilizando heptano como disolvente, y la segunda fracción la recuperaron del aceite desasfaltado mediante cromatografía de columna abierta con sílica gel siguiendo la secuencia de separación del análisis SARA. Ignasiak *et al.*, (1983) y Cyr *et al.*, (1987) lograron el fraccionamiento de asfaltenos de pentano en cinco fracciones de distinto peso molecular (entre 17000 y 1200 g/mol) mediante cromatografía de permeación en gel preparativa. Andersen (1994a) obtuvo 6 fracciones de asfalteno de distinta solubilidad tratando asfaltenos de petróleo crudo precipitados con heptano con mezclas de tolueno – heptano incrementando la concentración tolueno. Andersen (1997), utiliza un método de fraccionamiento de asfaltenos basado en una extracción líquido – líquido mezclando petróleo crudo con mezclas tolueno – metanol (en diferentes proporciones) seguida de una precipitación con heptano de los asfaltenos de la fase rica en aceite. Peng *et al.*, (1997), separaron el asfalteno precipitado con pentano de un bitumen en dos fracciones de distinto peso molecular, la primera fracción la obtuvieron eliminando del asfalteno original los

compuestos solubles en acetona sometiéndolo a una prolongada extracción Soxhlet con acetona, a continuación el extracto obtenido fue secado y sometido a una segunda extracción Soxhlet con pentano, el material sólido retenido en el dedo de extracción correspondió a la segunda fracción de asfalteno. Acevedo *et al.*, (1997) dividieron en 14 fracciones un asfalteno precipitado con heptano de petróleo crudo utilizando un procedimiento de diálisis a través de una membrana de teflón empleando mezclas de THF – acetona como disolvente de extracción. Obtuvieron siete extractos y siete residuos conforme la composición de la mezcla de disolventes cambiaba de 40 a 100% en THF. Miller *et al.*, (1998) separan los asfaltenos de residuo de vacío precipitados con heptano en dos fracciones mediante una prolongada extracción soxhlet con heptano, la fracción extraída no presenta asociación en disolventes aromáticos, mientras que la fracción residual si forma agregados. Nalwaya *et al.*, (1999) y Kamisky *et al.*, (2000) fraccionaron los asfaltenos de heptano de petróleo crudo mediante un procedimiento basado en diferencias de solubilidad, disolviendo el asfalteno total en diclorometano para luego inducir su precipitación agregando pentano de manera gradual a fin de ir separando cada fracción precipitada conforme la concentración de pentano aumentaba en la mezcla diclorometano – pentano.

2.4.3 Metodologías para la caracterización de asfaltenos y resinas. Tomando en cuenta que es imposible identificar de manera individual los componentes de petróleo, sobre todo en las fracciones no volátiles, se han formulado tres métodos generales para caracterizar las estructuras presentes en combustibles fósiles: el cálculo de parámetros o índices estructurales promedio, la elucidación de estructuras moleculares hipotéticas promedio y el análisis de grupos funcionales.

Con el método de cálculo de parámetros estructurales promedio, las mezclas complejas son caracterizadas mediante ciertos parámetros que describen aspectos estructurales como la fracción de carbón en estructuras aromáticas, el número y longitud de los sustituyentes alquílicos de una molécula promedio, índices de polaridad, forma del sistema aromático entre otros. Estos parámetros se derivan principalmente de datos de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C y de ^1H , el análisis elemental, la determinación del peso molecular y la espectroscopia infrarroja (EIR) junto con una serie de suposiciones las cuales dependen de los parámetros que se estén calculando (Brown y Ladner, 1960; Yen y Erdeman, 1962b; Hirsch y Altgelt, 1970; Clutter *et al.*, 1972; Dickinson, 1980; Gillet *et al.*, 1981; Shenkin, 1984; Calema *et al.*, 1995; Speight, 1999, capítulo 9).

La elucidación de estructuras moleculares hipotéticas promedio, utiliza básicamente los mismos datos e incluso las mismas fórmulas, que la determinación de los parámetros e índices promedio pero, su objetivo es construir estructuras moleculares representativas del conjunto de moléculas que forman la mezcla. Una vez definida la fórmula estructural, es necesario recurrir a la experticia y a todo el conocimiento disponible acerca de la mezcla de interés para armar una estructura molecular que sea congruente tanto con los datos de la caracterización como el tipo de moléculas que se esperaría encontrar. Este trabajo puede apoyarse en el uso de algoritmos de cómputo basados en estructuras de compuestos puros conocidos similares a los de interés, en cálculos de mínima energía configuracional, en reglas químicas y procesos estocásticos (Oka *et al.*, 1977; Faulon, 1994, 1995; Ohkawa *et al.*, 1997; Khorasheh *et al.*, 1998; Elyashberg, 1999). Las estructuras obtenidas de esta forma pueden resultar muy útiles para la visualización de los tipos de moléculas que pueden formar la mezcla y son fundamentales para estudiar la reactividad química y las interacciones moleculares mediante cálculos de mecánica cuántica, mecánica estadística y dinámica molecular. Sin embargo, estas estructuras deben tomarse con precaución ya que, a partir de los mismos datos, pueden generarse muchas estructuras distintas con propiedades significativamente diferentes, y dado que sólo representan promedios estadísticos de las propiedades de una mezcla, entre más polidispersa sea ésta, menor será la representatividad de la estructura promedio propuesta (Shenkin, 1984).

La premisa del tercer método, análisis de grupos funcionales presentado por Petrakis, Allen y colaboradores (Petrakis *et al.*, 1983; Allen *et al.*, 1984, 1985), es que mientras el número de moléculas individuales en una mezcla puede ser muy grande, todas estas moléculas están compuestas por un número relativamente pequeño de grupos funcionales. Para el caso del petróleo esta premisa está fundamentada en un cúmulo de evidencia experimental que incluye resultados de EIR, RMN, espectroscopia de masas, cromatografía, etc. (Speight, 1999, capítulo 9). Estimar la concentración de grupos funcionales proporciona una caracterización que es fácil de visualizar y permite comparaciones cuantitativas entre muestras similares. Si la concentración de los grupos funcionales se puede determinar con suficiente precisión, este método podría resultar útil en la estimación de las propiedades termofísicas de las mezclas.

En el caso de los asfaltenos y las resinas, dada la complejidad de estas mezclas, sin importar que método general de caracterización se desee seguir, el esfuerzo de caracterización debe ser multidimensional, tomando en cuenta todas las propiedades y características del material. Esto

significa aplicar las diferentes técnicas analíticas disponibles, espectroscópicas, físicas y químicas, de manera complementaria y no como entidades aisladas.

En los últimos años, las investigaciones dirigidas a determinar los parámetros estructurales promedio de las fracciones de asfaltenos y resinas, así como a elucidar sus estructuras moleculares hipotéticas promedio han incorporado, además de las técnicas tradicionalmente empleadas como RMN, análisis elemental, EIR y peso molecular promedio por VPO, otras técnicas espectroscópicas como fluorescencia (emisión y sincrónica) (Yokota *et al.*, 1986; Andersen, 1994a; Raiston *et al.*, 1996; Scotti y Montanari, 1998) y rayos X (Waldo *et al.*, 1992; Mitra-Kirtley *et al.*, 1993, Christopher *et al.*, 1996); combinación de técnicas espectroscópicas y químicas a través de la pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectroscopia de masas (Peng *et al.*, 1997; Calemma *et al.*, 1998, Artok *et al.*, 1999); técnicas químicas basadas en reacciones específicas (Ignasiak *et al.*, 1977; Schwager *et al.*, 1979; Strausz *et al.*, 1992, 1999a, 1999b; Acevedo *et al.*, 1998, Artok *et al.*, 1999); técnicas de microscopía (Zajac *et al.*, 1994; Toulhoat *et al.*, 1994); y técnicas de diversa naturaleza para la determinación del peso molecular: VPO (Moschopedis *et al.*, 1976; Speight, 1994; Nali y Manclossi, 1995; Peramanu *et al.*, 1999), cromatografía de permeación en gel o de exclusión de tamaño (Hall y Herron, 1981; Selucky *et al.*, 1981; Nali y Manclossi, 1995; Ferworn y Svrcek, 1998; Peramanu *et al.*, 1999; Artok *et al.*, 1999), espectroscopia de masas por desorción de campo (Ferworn y Svrcek, 1998), espectroscopia de masas por desorción o ionización mediante luz laser (Artok *et al.*, 1999; Miller *et al.*, 2000).

En este trabajo las técnicas analíticas utilizadas, las cuales se escogieron en base a la relevancia y complementariedad de la información estructural que proporcionan, así como a su disponibilidad, fueron: análisis elemental (C, H, N, O), RMN ^1H , EIR, fluorescencia sincrónica (FS), y determinación del peso molecular mediante cromatografía de exclusión de tamaño.

2.5 CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN DE TAMAÑO (CET)

Una gran variedad de procedimientos se han aplicado para investigar el peso molecular de los asfaltenos (Speight, 1985) sin encontrar una evidencia conclusiva acerca de su valor promedio. Sin embargo, dado que esta fracción del petróleo es una mezcla altamente polidispersa tanto en términos químicos como de tamaño molecular y presenta una tendencia natural a formar asociaciones moleculares, pretender un valor único y exacto que caracterice su peso molecular es una tarea en sí misma imposible. Para mezclas de semejante naturaleza una caracterización de peso molecular debe estar basada tanto en un valor promedio como en una distribución. La cromatografía de exclusión de tamaño (CET) también conocida como cromatografía de permeación en gel es capaz de evaluar esa distribución y de determinar el peso molecular promedio número y promedio peso. En la química de los asfaltenos una serie de factores afectan los resultados de este análisis, por lo que su principal uso será servir como herramienta de comparación entre las diferentes fracciones, las cuales se eluyen o procesan bajo las mismas condiciones de temperatura, disolvente, concentración de la muestra, velocidad de flujo, etc. (Andersen, 1994b; Domin *et al.*, 1999). Los principios básicos de esta técnica, se pueden consultar en el apéndice de técnicas de caracterización (sección 2.9.1).

Las muestras polares, como los asfaltenos y las resinas del petróleo, tiene dos características que pueden complicar la aplicación de esta técnica: a) interacciones soluto – soluto y soluto – disolvente; b) interacciones empaque – soluto (adsorción). La primera puede provocar que parte o toda la muestra eluya antes de lo que pudiera esperarse, debido principalmente a la formación de agregados de moléculas de soluto, mientras que la segunda puede dar lugar a un retraso en la salida de toda o parte de muestra así como a un daño permanente en la columna por adsorción de los solutos en el material de empaque. El uso de disolventes con pequeñas cantidades de un componente altamente polar (por ejemplo piridina u o-cresol) puede disminuir mucho el problema de la adsorción. Otra forma de limitar la adsorción es utilizar cromatografía de alta temperatura (Altgelt y Bouszynski, 1994).

La concentración de la muestra (Andersen, 1994b) y la temperatura de la columna son parámetros críticos en la CET de asfaltenos debido al fenómeno de asociación el cual se presenta aún en soluciones diluidas. Nali y Manclossi (1995) estudiaron los efectos de estos dos parámetros sobre los resultados de la CET. Entre otras cosas, encontraron que la

sensibilidad a la temperatura y a la concentración se incrementa con el grado de aromaticidad de la muestra.

Selucky *et al.*, (1981), y Altgelt y Boduszynski (1994) han reportado un efecto de tiempo en la agregación de los asfaltenos. En ambos trabajos se han observado cambios lentos entre los cromatogramas de CET de soluciones diluidas de asfaltenos medidos instantes después de su preparación y los medidos semanas después. Altgelt y Boduszynski (1994) encontraron que en el transcurso de unas cuantas semanas, los pesos moleculares aparentes bajaron de valores de varios miles a aproximadamente 1000 g/mol. La razón de este cambio se puede atribuir a la probable disociación de los grandes agregados en agregados más pequeños o en moléculas individuales.

Debido a la compleja naturaleza de la mezcla que son los asfaltenos es difícil encontrar un estándar de calibración que refleje tal heterogeneidad. Domin *et al.*, (1999) reportan que el consenso general es que no es posible conseguir estándares poliméricos comerciales adecuados para asfaltenos. Sin embargo, el estándar de calibración más comúnmente empleado es el poliestireno (Altgelt y Boduszynski, 1994; Nali y Manclossi, 1995; Peramanu *et al.*, 1999). Nali y Manclossi (1995) compararon un estándar alternativo utilizando dos clases de compuestos, porfirinas de vanadilo y policarbonatos de bisfenol A, con el estándar convencional de poliestireno y otros estándares poliméricos, poli(etilen glicol). Los resultados obtenidos se compararon con los valores medidos con VPO. El estudio mostró que ninguno de los valores de peso molecular promedio número (M_n) determinado por CET era comparable al de VPO, la mínima desviación relativa (16%) se obtuvo utilizando la curva de calibración determinada con el estándar de porfirinas de vanadilo y policarbonatos de bisfenol A. Con esto se puede establecer que los resultados de la CET deben considerarse principalmente para fines de comparación y con el objeto de buscar tendencias, pero deben tomarse con mucha cautela en el caso de pretender utilizarlos como valores absolutos.

Como resultado de varios estudios comparativos (Yang y Guin, 1998; Peramanu *et al.*, 1999) de los valores de peso molecular de asfaltenos medidos con técnicas de espectroscopia de masas y VPO, y el peso molecular de las mismas muestras medido con CET utilizando estándares de poliestireno, se ha observado una tendencia sistemática en la cual los pesos moleculares determinados con masas y VPO son generalmente mayores que los pesos equivalentes de poliestireno. Este resultado se ha atribuido principalmente a dos causas, por una parte, al hecho

de que las moléculas planas de los asfaltenos tienen una estructura molecular más condensada que la del poliestireno lineal que tiende a enroscarse de manera aleatoria, y por otra, a la presencia de heteroátomos en los asfaltenos.

Espectroscopia UV aplicada en CET. Cuando la radiación electromagnética en las regiones de UV y luz visible atraviesa un compuesto que contiene enlaces múltiples, una parte de la radiación es absorbida por el compuesto. El grado de absorción depende de la longitud de onda de la radiación y de la estructura del compuesto. La absorción de radiación es causada por la substracción de energía del haz de radiación cuando los electrones en orbitales de menor energía son excitados hacia orbitales de mayor energía. La palabra cromóforo se usa para designar al sistema con electrones que pueden presentar este tipo de absorción.

La absorción depende de la estructura del compuesto. Solomons (1994) establece la regla general de que entre mayor sea el número de enlaces múltiples conjugados en un compuesto, más larga será la longitud de onda en la cual el compuesto absorbe luz. Por lo que es de esperar que la absorción de los hidrocarburos aromáticos policondensados y heteroaromáticos esté desplazada hacia longitudes de onda largas dado que las estructuras de estos compuestos están formadas por cromóforos relativamente grandes. Aplicada junto con la CET, esta técnica proporciona información adicional acerca del grado de condensación y de la distribución del tamaño de los sistemas de anillos aromáticos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, que forman parte de la muestra de asfaltenos. (Speight, 1999, capítulo 9)

En el caso de los asfaltenos puede resultar más conveniente utilizar un detector de UV para identificar la distribución de moléculas que un medidor de índice de refracción, ya que este último es menos sensible de manera que requiere de mayores concentraciones de soluto, lo cual favorece el fenómeno de la formación de agregados, lo que a su vez incrementa el peso molecular promedio de la muestra. Por su parte, el detector UV es más sensible debido a que los moléculas de los asfaltenos en su gran mayoría absorben energía en el intervalo de UV - visible de tal forma que aún en muy bajas concentraciones (< 5%) pueden ser detectadas. Sin embargo, con este detector tanto la forma de la distribución como el valor del peso molecular promedio se hacen dependientes de longitud de onda que se utilice (Andersen, 1994a). Esto debido a la distribución de cromóforos a través de las diferentes moléculas de asfaltenos, la cual genera una gran variación en el coeficiente de absorción. En longitudes bajas todos los cromóforos, grandes y pequeños, absorben energía, pero en longitudes altas son

principalmente los grandes los que absorben la mayor cantidad de energía, de manera que se registra una mayor contribución en la región de tiempos de retención altos y el peso molecular promedio tiende a ser mayor. Esto es un problema para la determinación de peso molecular pero es una ventaja si el objetivo es obtener una descripción más detallada de la naturaleza de la distribución de estructuras moleculares de la muestra.

La espectroscopia UV-visible puede utilizarse también para determinar el contenido de porfirinas de níquel y vanadio (Andersen, 1994a; Mejholm, 2000). Estas porfirinas presentan absorción a 410 nm, en la llamada banda de Soret, (Sugihara y Bean, 1962; Miller *et al.*, 1998) y a 575 nm (Miller *et al.*, 1998). La integración del área bajo la curva de absorción en la región de 410 nm normalizada por la concentración de la muestra da una medida de la concentración de las porfirinas (Sugihara y Bean, 1962).

2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (EIR)

La EIR permite identificar los principales grupos funcionales que conforman a una molécula, en el apéndice de fundamentos de las técnicas de caracterización (sección 2.9.2) se discuten los principios generales de esta técnica. Aunque en el caso de los asfaltenos esto es particularmente complicado ya que se trata de una mezcla formada por una infinidad de moléculas, en esta tesis la EIR se utiliza para tener una idea de los grupos funcionales más abundantes en cada fracción y tratar de establecer si existen o no diferencias, a nivel de estructura y grupos funcionales, entre las fracciones de asfalteno separadas por solubilidad, buscando alguna tendencia que relacione las diferencias de solubilidad entre las fracciones precipitadas y las principales propiedades de su estructura molecular (alifaticidad, aromaticidad, polaridad, posibles sitios de asociación).

Por lo general, los espectros infrarrojos de los compuestos orgánicos no se pueden utilizar de una forma tan completa como puede hacerse con un espectro de RMN. Sin embargo, se puede obtener una información muy útil examinando las frecuencias – características de los grupos, es decir, los picos de absorción típicos de grupos funcionales específicos. La relación de frecuencias características de los grupos se ha elaborado a partir de los espectros infrarrojos de un gran número de compuestos. En Nakanishi, (1972) se presenta un compendio sumamente completo de tablas de frecuencias características de grupos funcionales de compuestos

orgánicos. Pine *et al.*, (1982) presenta también una tabla no tan completa como la de Naknishi pero bastante útil para consultas generales.

Identificación de grupos funcionales. Se trate de un solo compuesto o de una mezcla, la espectroscopia infrarroja ofrece valiosa información acerca del esqueleto C-H y demás grupos funcionales del petróleo y otros materiales carbonaceos, razón por la cual ha sido utilizada extensivamente en la caracterización de las moléculas presentes en asfaltenos y resinas (Yen y Erdman, 1962a; Hasan *et al.*, 1988; Christy *et al.*, 1989; Scotti y Montanari, 1998, Speight, 1999, capítulo 9) cuyo espectro infrarrojo muestra una serie de bandas bien definidas.

Banda de tensión O-H, N-H. Las bandas alrededor de 3500 cm^{-1} y entre 3500 y 3100 cm^{-1} , correspondientes a N-H, O-H y a puentes de hidrógeno de estos grupos, por lo general no aparecen muy definidas en los espectros de asfaltenos de petróleo, lo cual indica que la presencia de grupos O-H en la mezcla de moléculas que forma la fracción asfáltica es muy pequeña (Yen y Erdman, 1962a).

Bandas debidas a grupos alquilo. Los picos alrededor de 2950 y $2850 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ se deben principalmente a vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas del enlace C-H en grupos CH₂. Los grupos CH₃ presentan también alrededor de esta región bandas de tensión asimétrica y simétrica en 2952 y 2870 cm^{-1} , respectivamente. La absorción debida a la tensión asimétrica en grupos CH₃ es responsable del ensanchamiento de la banda centrada 2950 cm^{-1} a números de onda altos, lo cual se observa como un hombro alrededor de 2952 cm^{-1} , mientras que la absorción debida a la tensión simétrica es la responsable por la disminución del valle entre los picos de 2950 y 2850 cm^{-1} .

La banda centrada en 1455 cm^{-1} se debe a deformaciones asimétricas en grupos CH₂ y CH₃. La banda centrada en 1375 cm^{-1} se debe principalmente a deformaciones simétricas en grupos CH₃; los grupos CH₂ tienen una contribución despreciable en este número de onda. La altura aparente de estos picos puede ser mal interpretada, debido a la superposición con una banda muy ancha debida a otros grupos funcionales.

La abundancia relativa de grupos CH₃ vs. CH₂ se refleja en la altura y amplitud del hombro a 2950 respecto al pico a 2940 cm^{-1} , en la profundidad del valle que separa los picos de 2940 y 2860 cm^{-1} y mediante la intensidad relativa de las bandas centradas en 1375 y 1455 cm^{-1}

(Rouxhet *et al.*, 1980). Estos parámetros no son del todo exactos y se recomienda utilizarlos únicamente para detectar tendencias en series de muestras.

Bandas de tensión del enlace C-H en anillos aromáticos. En la región entre 3100 y 3000 cm^{-1} es frecuente observar un hombro alrededor de 3030 cm^{-1} , el cual representa la tensión C-H de carbonos aromáticos. Se ha observado que la cima de esta banda se corre a números de onda mayores, 3052 cm^{-1} , conforme el número de anillos aromáticos disminuye (Yen y Erdman, 1962a).

Bandas de deformación del enlace C-H en anillos aromáticos. Los asfaltenos generalmente presentan tres bandas igualmente espaciadas centradas alrededor de 865, 815 y 760 cm^{-1} debidas a las vibraciones de deformación fuera del plano de C-H aromáticos. Estas bandas son importantes en la descripción de la forma de los sistemas de anillos aromáticos, su número y posición se explica al considerar los enlaces C – H adyacentes de un anillo aromático como un sistema de osciladores acoplados entre sí, pero no acoplados a los de los anillos vecinos. Cuando en una molécula todos los anillos aromáticos protonados tienen el mismo número de hidrógenos adyacentes, el espectro IR sólo muestra una banda, la cual aparece en un número de onda específico dependiendo del número de hidrógenos adyacentes. Por ejemplo, la banda 1 que aparece a $880 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ representa a los hidrógenos aislados; la banda 2 en $830 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a dos hidrógenos adyacentes; la banda 3 a $780 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a tres; la banda 4 en $740 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ a cuatro; y la banda 5 en $700 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ a cinco. Esto permite deducir, con suficiente exactitud, el arreglo estructural del sistema aromático. Pero si el número de hidrógenos adyacentes en dos o más anillos varía, aparecerán múltiples bandas, y la cantidad de ellas dependerá del número de situaciones diferentes. Para representar los diferentes arreglos de hidrógenos por anillo presentes en una sustancia, así como para indicar el orden de los números correspondientes a la designación de cada banda, se utiliza el “número tipo” (Yen y Erdman, 1962a; Yen *et al.*, 1984). La figura 2.8a muestra la existencia de una correlación lógica entre la configuración estructural y el número tipo. A arreglos aromáticos altamente simétricos les corresponden “números tipo” de dos dígitos, por ejemplo: circular, 12; triangular, 13, policíclico lineal 14. Por otra parte, a sistemas irregulares kata- o pericondensados les corresponden números tipo de tres dígitos: 124 y 123 respectivamente (Yen *et al.*, 1984). En muchos casos el número tipo es muy útil para describir el esqueleto aromático, en la figura 2.8b aparecen ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos con su fórmula estructural y su número tipo correspondiente; sin embargo, en los casos de sustancias donde

algunos de los hidrógenos periféricos son remplazados por carbonos alifáticos o nafténicos y donde existe más de un tipo de grupo aromático, no es posible hacer una deducción totalmente segura de la forma del arreglo aromático a partir únicamente del "número tipo".

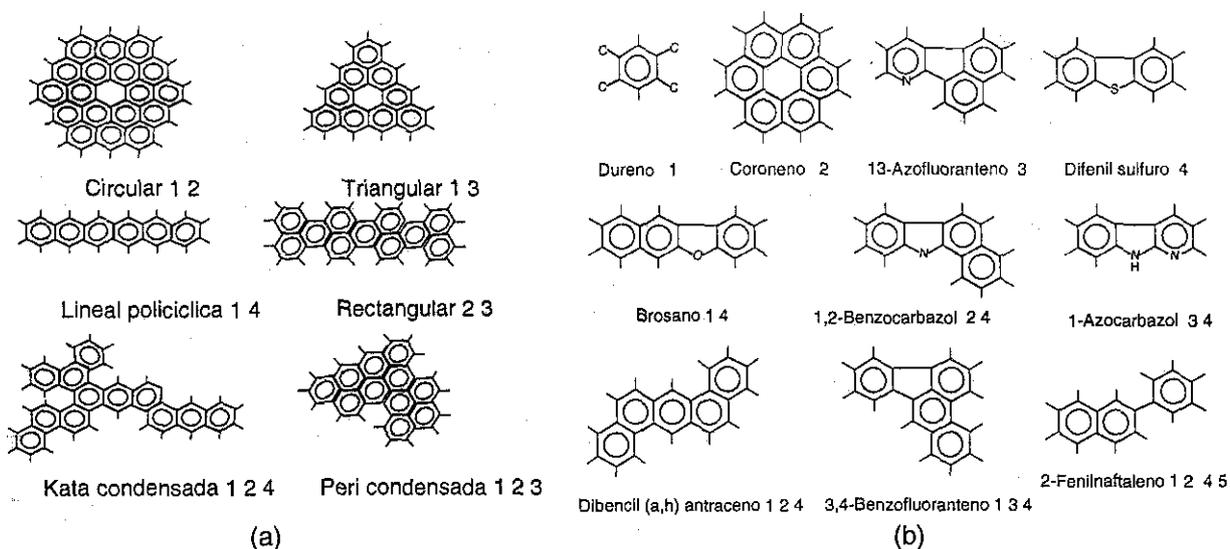


Figura 2.8 Geometrías aromáticas según el número de protones adyacentes (Yen y Erdman, 1962a).

Banda entre 1800 y 1640 cm^{-1} . Esta banda, está formada por varias bandas que se deben a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ que aparece en aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y amidas. La banda es bastante ancha y, en general, no muestra detalles que permitan diferenciar entre los diferentes grupos funcionales que la generan (Rouxhet *et al.*, 1980).

Banda a 1600 cm^{-1} . Esta banda es resultado principalmente de las contribuciones de las vibraciones de tensión del enlace $\text{C}=\text{C}$ conjugado de anillos aromáticos y arreglos poliaromáticos, eventualmente organizados en apilamientos de 2 a 3 capas (Rouxhet *et al.*, 1980).

Bandas no resueltas entre 1800 y 700 cm^{-1} . En esta región tiene lugar un gran traslape de bandas, entre ellas las ya descritas relativas a la tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ así como a la deformación del enlace $\text{C}-\text{H}$ en grupos CH_2 y CH_3 . Las bandas entre 1500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} se atribuyen principalmente a la superposición de bandas de tensión debidas a grupos funcionales polares: $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, alrededor de 1050 cm^{-1} , $\text{S}=\text{O}$ en 1030 cm^{-1} , entre otros. La región de bajos números de onda puede atribuirse a vibraciones $\text{C}-\text{C}$ de fragmentos alifáticos (Rouxhet *et al.*, 1980); en los espectros de algunas muestras de asfaltos y resinas se puede llegar a observar

una banda angosta bien definida entre 720 y 710 cm^{-1} la cual se atribuye a vibraciones del esqueleto de cadenas lineales con más de 4 grupos CH_2 (Yen *et al.*, 1984). En la tabla 2.3 se da una lista de las bandas de absorción discutidas en los párrafos anteriores y de otras que pueden ser importantes para el estudio del petróleo y sus fracciones, especialmente de asfaltenos y resinas.

Tabla 2.3 Bandas más comunes en el espectro infrarrojo de fracciones de petróleo.

	Picos (cm^{-1}) [†]		Límites aproximados de las bandas (cm^{-1}) [‡]	
OH libre (tensión)	3650 – 3500			
Enlace de H (-OH, NH-): poliméricos (intermoleculares) y NH libre de aminas y amidas	Banda ancha		3500 – 3200	
C-H Aromático (tensión)	3030		3100 – 3000	
CH_3 (tensión asimétrica)	2950			
CH_2 (tensión asimétrica)	2920			
CH_3 (tensión simétrica)	2872			
CH_2 (tensión simétrica)	2850			
S- CH_2 (tensión)			2700 – 2630	
Ester (R-COO-R, Ar-COO-Ar)	1735		1750 – 1730	
Cetona (CO)	1715		1735 – 1705	
Aldehído (CHO)	1725		1730 – 1690 [†] 1740 – 1730 [‡]	
Ácido R-COOH Ar-COOH	Monómer o 1760 1720	Dímero 1710 1300-1200 1690	1760 – 1690	
Amidas (N-H) primaria - CONH_2 secundaria - CONHR terciaria - CONRR	Libre 1690 1680 1650	Asociada 1650-1640 1655 1650	1700 – 1640	
Quinonas (OC-ciclo-CO)	1650			
C=C conjugado	1600		1640 – 1590	
Nitro (tensión simétrica N=O)			1600 – 1480	
CH_3 o CH_2 (deformación)	1460			
S- CH_2 (deformación)	1420			
CH_3 (deformación)	1379			
Nitro (tensión asimétrica N=O)			1400 – 1300	
Aminas C-N aromáticas (Ar-N) alifáticas (R-N)			1360 – 1250 1230 – 1030	

Continua...

Tabla 2.3 Continua.

	Picos (cm ⁻¹) [†]	Límites aproximados de las bandas (cm ⁻¹) [‡]
Ester (tensión C-O)	Dos picos: ~1300 y ~1050	1300 – 1180
Eter (C-O-C) Alifático		1150 – 1070
Aromático		1275 – 1200
Sulfóxido	1034	1060 – 970
C-H aromático (deformación) Hidrógenos adyacentes por anillo aromático:		900 – 700
1		900 – 860
2		860 – 800
3		810 – 750
4		770 – 735
5		770 – 730 o 710 – 690
Cadenas (CH ₂) _n n >= 4	731	
[†] Nakanishi, (1972). [‡] Pine <i>et al.</i> , (1982); Speight, (1999); Sjoblom <i>et al.</i> , (1998)		

Aplicación semi-cuantitativa: Índices de abundancia relativa. Cuando una muestra de petróleo o alguna de sus fracciones (asfaltenos y resinas) se prepara de manera correcta y se analiza en el instrumento adecuado, la EIR permite, además de la identificación de los grupos funcionales presentes en una muestra, la determinación de su abundancia relativa mediante la integración de las intensidades de absorción de sus bandas correspondientes, ya que el valor de esta integración es proporcional a la concentración de los grupos funcionales en la muestra.

La intensidad normalizada de absorción integrada a_v en unidades de $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-2}$, de una banda de absorción se define como (Petersen, 1986):

$$a_v = \frac{1}{cL} \int \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) dv \quad (2.1)$$

donde

- c = concentración de la muestra (mol L^{-1})
- L = ancho de la celda (cm)
- v = frecuencia o número de onda (cm^{-1})
- T_0 = radiación incidente
- T = radiación transmitida

El término $\ln(T_0/T)$ es equivalente al término conocido comúnmente como absorbancia, el cual se representa como I_A . El área bajo la curva absorbancia vs. frecuencia de la banda de

absorción de interés centrada en el número de onda ν corresponde a $A = \int (I_A)_\nu d\nu$. De manera que la fórmula para a_ν se puede escribir como (Speight, 1999):

$$a_\nu = \frac{A_\nu}{cL} \quad (2.2)$$

Otra forma de obtener información acerca de la distribución de grupos funcionales en fracciones de petróleo involucra la determinación del coeficiente de extinción E_ν de la banda de interés (Speight, 1999, Yen y Erdman, 1962a):

$$E_\nu = \frac{1}{cL} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right)_\nu = \frac{1}{cL} I_A \quad (2.3)$$

Al establecer cocientes, ya sea entre valores individuales o entre sumatorias, de los valores de a_ν o de E_ν correspondientes a distintas bandas de un mismo espectro, el término de concentración de la muestra por longitud de la celda (cL) se cancela. Esto permite definir parámetros relativos cuyos valores pueden ser comparados entre muestras distintas (Yen y Erdman, 1962a; Calema *et al.*, 1995) sin importar la cantidad de muestra utilizada en la determinación de cada espectro, con la única condición de que en todos los casos la forma de aplicar la muestra (pastilla, película, solución) haya sido la misma. Para el análisis semi-cuantitativo de asfaltenos y resinas se definieron los siguientes índices:

Índice carboxil-carbonil. Este índice mide la abundancia relativa de grupos oxigenados de carbonilo en la muestra, por lo que también es una medida de la polaridad (Calema, *et al.*, 1995).

$$I_{C=O} = \frac{A_{C=O, 1800 \rightarrow 1640 \text{ cm}^{-1}}}{A_{C=C \text{ arom}, 1600 \text{ cm}^{-1}} + A_{C=O 1800 \rightarrow 1640 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2.4)$$

Índice sulfóxido. Este índice mide la contribución del grupo sulfóxido ($-S=O$) a la polaridad de la fracción.

$$I_{S=O} = \frac{A_{S=O, 1040 \text{ cm}^{-1}}}{A_{TOTAL 1800 \rightarrow 730 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2.5)$$

Índice CH₂/CH₃. Este índice se relaciona con la naturaleza de la parte alifática de la muestra y mide la proporción de metilos (-CH₃) respecto a los metilenos (-CH₂-), y es directamente proporcional a la longitud promedio de las cadenas alquílicas laterales (Calema, *et al.*, 1995).

$$I_{\text{CH}_2/\text{CH}_3} = \frac{I_{A\ 2925\text{ cm}^{-1}}}{I_{A\ 2950\text{ cm}^{-1}}} \quad (2.6)$$

Índice de enlace de hidrógeno. Este índice sirve para comparar la posibilidad de las diferentes fracciones a formar asociaciones a través de enlaces de tipo puente de hidrógeno debido a la presencia de funciones -OH o -NH. Este índice resulta de dividir la intensidad de absorción integrada de la banda de OH-, NH- (3500 – 3100 cm⁻¹) entre el área total de absorción de la región de alta frecuencia del espectro (3500 – 2740 cm⁻¹).

$$I_{\text{OH,NH enlace de H}} = \frac{A_{\text{OH-,NH-, } 3500 \rightarrow 3100\text{ cm}^{-1}}}{A_{\text{TOTAL } 3500 \rightarrow 2740\text{ cm}^{-1}}} \quad (2.7)$$

Para la determinación de las intensidades de absorción de las diferentes bandas, se definieron las regiones de integración del espectro de adsorción, que se muestran en la figura 2.9,

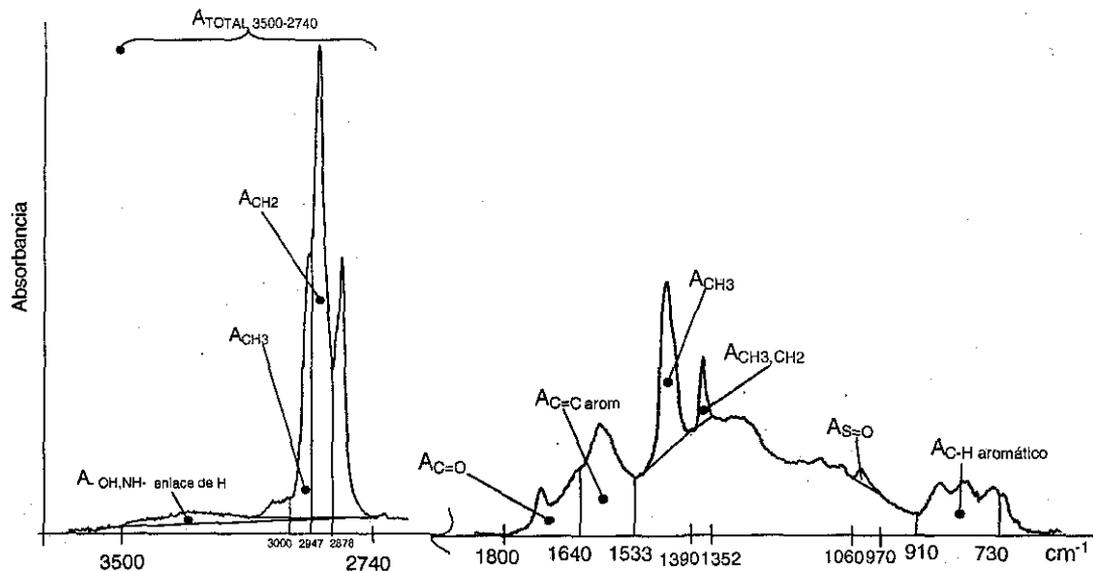


Figura 2.9 Intervalos y áreas de absorción para el cálculo de la intensidad de absorbancia de bandas de interés.

Los intervalos de número de onda son aproximaciones generales, cuyos valores pueden variar hasta en $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ dependiendo del espectro específico de cada muestra.

2.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (RMN ^1H)

Esta es una de las técnicas de elucidación estructural más útiles. La técnica proporciona información sobre la estructura molecular a partir de examinar las propiedades magnéticas de átomos específicos de las moléculas. Mayores detalles de los principios de esta técnica se pueden consultar en el apéndice de técnicas de caracterización (sección 2.9.3).

En general, los tipos de protones (hidrógenos) en las fracciones de petróleo pueden subdividirse en tres tipos (Brown y Ladner, 1960; Clutter *et al.*, 1972, Dereppe *et al.*, 1978; Dickinson, 1980) o en cinco (Yen y Erdman, 1962b; Speight, 1970). La primera división clasifica a los hidrógenos en H_{ar} , hidrógenos unidos a carbonos de anillos aromáticos; H_{α} , hidrógenos unidos a carbonos alifáticos (carbonos de grupos CH_3 , CH_2 o CH) adyacentes, α , a un posible anillo aromático; y $H_{\gamma,\beta}$, hidrógenos unidos a carbonos alifáticos no adyacentes a anillos aromáticos. La segunda aproximación subdivide la distribución de hidrógenos en H_{ar} ; H_{α} ; H_N , hidrógenos unidos a carbonos en anillos nafténicos; H_{β} , hidrógenos unidos a carbonos alifáticos en posiciones β a un posible anillo aromático; y H_{γ} , hidrógenos unidos al carbono de grupos metil (CH_3) en posiciones más allá de β de un posible anillo aromático. Más recientemente, otros autores incluyen a los H_N dentro de los H_{β} (Gillet *et al.*, 1981; Rongbao *et al.*, 1988; Calemma *et al.*, 1995). En la tabla 2.4 se señalan los desplazamientos químicos que diferentes autores asignan a cada tipo de protón.

Tabla 2.4 Desplazamientos químicos del espectro de RMN de protones (^1H) (referidos a TMS en 0 ppm en una escala de 0 a 10)

	H_{γ}	H_{β}	H_{α}	H_o	H_{ar}	
Rongbao <i>et al.</i> , (1988)	1.05 - 0.5	2.0 - 1.05	4.0 - 2.0	-----	9.5 - 6.0	
Dickinson, (1980)		2.0 - 0.5	4.0 - 2.0	-----	9.0 - 6.0	
Gillet <i>et al.</i> , (1981)	1.0 - 0.5	1.85 - 1.0	4.5 - 1.85	6.3 - 4.5	9.3 - 6.3	
Yen y Erdman (1962b)*	0.92 - 0.8	H_N 1.8 - 1.4	H_R 1.35 - 1.0	2.9 - 1.9	-----	8.0 - 6.0
Speight, J.G. (1970)*	1.4 - 0.5	H_N 2.2-1.4	H_R 1.8 - 0.9	3.4 - 1.7	-----	8.5 - 6.3

* En estos artículos, los desplazamientos están referidos a TMS en 10 ppm, los aquí presentados están convertidos a la nueva referencia.

H_R corresponde a los protones de carbonos de CH_2, CH de cadenas alquílicas en posiciones distintas de α a un anillo aromático y CH_3 no terminales.

TMS.- Tetrametilsilano

Debido a que en el espectro de RMN de ^1H el área bajo un pico (o banda) es directamente proporcional al número de hidrógenos correspondientes al desplazamiento químico del pico, es posible determinar con precisión las fracciones de hidrógenos que corresponden a hidrógenos saturados y aromáticos, simplemente dividiendo el área bajo la curva del espectro correspondiente a cada tipo de protón entre el área total. Asimismo es posible estimar otros parámetros estructurales que den una imagen más completa, tanto de la parte aromática como alifática de las moléculas de interés, si junto con el espectro de RMN de ^1H se combinan el análisis elemental y una serie de suposiciones básicas acerca de las relaciones C / H de los diferentes grupos saturados (alifáticos y nafténicos) y aromáticos que se espera encontrar. En los trabajos de Yen y Erdman (1962b), Speight, (1970) y Clutter *et al.*, (1972) se puede encontrar una explicación detallada del origen y naturaleza de estas suposiciones, las cuales dan como resultado la serie de fórmulas de la tabla 2.5, y que se utilizaron en este trabajo para obtener una imagen estructural promedio de las fracciones de asfalteno estudiadas.

Para calcular la distribución promedio de átomos de carbono en una mezcla de hidrocarburos, a partir de la distribución de protones, se debe asumir que los hidrógenos H_N , H_R , H_V (ver tabla 2.4) están asociados a metilenos en anillos nafténicos, metilenos en cadenas alquílicas y metilos en el extremo libre de cadenas alquílicas respectivamente. La principal desviación de esta suposición se da en la contribución de los anillos nafténicos fusionados a los protones H_R y H_V . Los efectos globales sobre H_R y H_V son probablemente insignificantes, pero H_N puede resultar muy bajo, hasta en un 20% por debajo de su valor real (Speight, 1970). La principal desviación se da, sin embargo, en las fracciones de bajo punto de ebullición. Los valores de C_AP pueden resultar ligeramente mayores que sus valores reales. Un incremento en el peso molecular de una fracción normalmente implica un incremento en la longitud de las cadenas alquílicas unidas directamente a un anillo aromático; por lo tanto, la suposición de que cada carbono de cadenas alquílicas tiene en promedio dos hidrógenos ($\text{C}_\text{SA} = \text{H}_\text{T} \times \text{H}_\text{V}/2$, ver tabla 2.5), puede ser esencialmente correcta para fracciones de alto punto de ebullición como los asfaltenos. Dado que los parámetros $\sigma = \text{C}_\text{S-Ar} / \text{C}_\text{AP}$ y $\eta = (\text{C}_\text{S}-\text{C}_\text{N}) / \text{C}_\text{S-Ar}$ dependen principalmente del valor de H_N , el error en éstos se espera sea despreciable para fracciones de alto punto de ebullición. Asimismo para estas fracciones se estima que el error en el parámetro $\phi = \text{C}_\text{AP} / \text{C}_\text{A}$ sea menor a 20 % (Speight, 1970) o incluso menor para asfaltenos y resinas.

Tabla 2.5 Fórmulas para calcular la distribución de carbonos y algunos parámetros estructurales a partir de RMN de ^1H Speight, (1970; 1999, capítulo 9).

$C_S = H_T \times (H_1/2 + H_2/2 + H_3/3)$	$f_a = (C/H - H_1 - H_2 - H_3) / (C/H)$ $= (C_T - C_S) / C_T$
$C_A = C_T - C_S$	$NA_{AR} = (C_1 + 2) / 2$
$C_{AP} = H_T \times (H_5 + H_1/2)$	
$C_{AI} = C_A - C_{AP}$	$n = (C_S - C_N) / C_{S-Ar}$
$C_{S-Ar} = H_T \times H_1/2$	$\sigma = C_{S-Ar} / C_{AP}$
$C_N = C_S - (C_{S-Ar} + C_R)$	$\phi = C_{AP} / C_A$
$C_R = H_T \times (H_4/2 + H_3/3)$	

Cocientes de las áreas bajo el espectro en los intervalos correspondientes (Speight, 1970, 1999, tabla 2.4) a cada tipo de protón sobre el área total del espectro:

$H = \text{Área total bajo el espectro de RMN } ^1\text{H}$
 $H_1 = H_\alpha/H$
 $H_2 = H_\beta/H$
 $H_3 = H_\gamma/H$
 $H_4 = H_\delta/H$ (H_R tabla 2.4 Speight, 1970)
 $H_5 = H_a/H$

C_T = Número total de átomos de carbono obtenido del análisis elemental
 H_T = Número total de átomos de hidrógeno obtenido del análisis elemental
 C_S = Carbonos saturados
 C_A = Carbonos aromáticos
 C_{AP} = Carbonos periféricos en un plano aromático condensado o número total de hidrógenos presentes en el plano si éste no tuviera ninguna sustitución
 C_{AI} = Carbonos internos en un plano aromático condensada
 C_{S-Ar} = Carbonos saturados unidos directamente a un plano aromático
 C_N = Carbonos nafténicos
 C_R = Carbonos en cadenas alquílicas
 f_a = Factor de aromaticidad
 R = Anillos totales (aromáticos + nafténicos)
 R_A = Anillos aromáticos
 R_N = Anillos nafténicos
 n = Número promedio de carbonos de las cadenas alquílicas unidas al plano aromático
 σ = Grado promedio de sustitución del plano aromático
 ϕ = Parámetro de forma del plano aromático, a menor sea su valor indicará una mayor pericondensación

Debido a las limitaciones de las suposiciones en que se basan las fórmulas de la tabla 2.5, así como al traslape entre las diferentes bandas del espectro de RMN y las limitaciones de la técnica que provoca entre otras cosas el enmascaramiento de algunos de los átomos de hidrógeno, estos parámetros se deben utilizar más como una base para la comparación de las fracciones que como valores absolutos para la generación de estructuras moleculares.

2.8 FLUORESCENCIA SINCRONA (FS)

La espectroscopia de absorción puede utilizarse para caracterizar sistemas relativamente simples, pero en el caso de mezclas multicomponentes el espectro de absorción es generalmente ancho y sin aspectos característicos debido al traslape de las transiciones energéticas de los componentes de la mezcla. Aunque no todas las moléculas fluorescen, el

espectro de fluorescencia de la misma mezcla puede, en muchas ocasiones, exhibir aspectos únicos los cuales se pueden asociar con una estructura o tipo particular de cromóforo. Las diferentes técnicas de fluorescencia se pueden utilizar para investigar conjuntos de moléculas presentes en mezclas complejas sin necesidad de realizar separaciones físicas, lo cual es una particularidad de este método. En el apéndice de técnicas de caracterización (sección 2.9.4) se presenta un resumen de los principios básicos de la fluorescencia, de sus variantes de emisión, excitación y sincrona utilizada en este trabajo, así como los efectos de la concentración y la estructura molecular.

Aplicación a mezclas. Uno de los principales problemas en las técnicas espectroscópicas lumínicas (UV-VIS, fluorescencia, fosforescencia, etc.) al trabajar con mezclas multicomponentes es la selectividad, la cual está limitada por la superposición de numerosos espectros de las diferentes especies y/o la propia naturaleza monótona o sin rasgos distintivos del espectro individual. La técnica de FS puede disminuir los efectos de estas dos limitantes, ya que puede generar:

- a) un efecto de estrechamiento del ancho de banda,
- b) una simplificación del perfil espectral, y
- c) una reducción de la superposición de los espectros como resultado del confinamiento de la región de longitud de onda ocupada por cada espectro individual.

En la figura 2.10 se esquematizan los contornos totales de luminiscencia (CTL) de fluorescencia de una mezcla hipotética de cuatro componentes identificados como A, B, C y D. Los espectros de emisión y excitación están representados en el mapa por una línea vertical y horizontal, respectivamente, de λ_{em} y λ_{ex} constantes. Es obvio que para medir la fluorescencia de todos los compuestos de esta mezcla son necesarios varios espectros de emisión y excitación a diferentes longitudes de onda fijas, pero con la técnica de FS solo se requiere de un espectro.

La distribución de los espectrogramas del CTL a lo largo de un línea diagonal paralela a la diagonal principal es un aspecto característico de la espectroscopia de fluorescencia. La FS es la única que toma ventaja de esta propiedad (Vo-Dihn, 1978, 1981). Sin embargo, para mezclas de más de cinco componentes, la identificación cualitativa de los compuestos se vuelve difícil, especialmente cuando $\Delta\lambda$ es grande, debido a que cada compuesto aumenta significativamente su contribución al espectro.

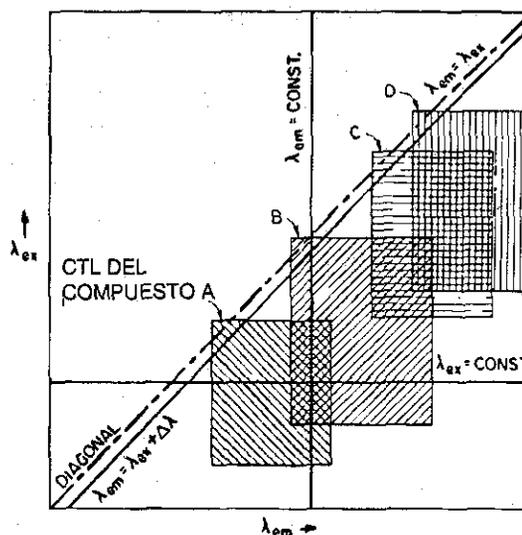


Figura 2.10 Representación esquemática de la localización de los CTL dentro del espectro de luminiscencia total de cuatro compuestos hipotéticos Tomada de Vonh-Di. (1981).

Selección de $\Delta\lambda$. La selección del valor de $\Delta\lambda$ es comúnmente empírica y debe determinarse para cada aplicación. En general, el valor recomendado de $\Delta\lambda$ es aquel que genere la mayor resolución en la estructura del espectro (Vo-Dinh, 1981). El parámetro $\Delta\lambda$ puede tomar valores entre 3 y 100 nm. Por ejemplo, valores de $\Delta\lambda$ entre 15 y 100 nm se utilizaron para caracterizar componentes del hule en la fabricación de llantas (Vo-Dinh, 1981). Otros valores de $\Delta\lambda$ entre 20 y 40 nm se encontraron apropiados para identificar petróleos crudos de diferentes fuentes (John y Soutar, 1976); Andersen (1990) recomienda valores de $\Delta\lambda$ de 20 nm para estudiar mezclas de asfaltenos; Benkhedda *et al.*, (1992) utiliza valores de $\Delta\lambda$ de 23 nm en el análisis de hidrocarburos aromáticos extraídos de hulla; mientras que Kato *et al.*, (1981) y Vo-Dinh *et al.*, (1978), escogieron valores de $\Delta\lambda$ de 4 y 3 nm, respectivamente, para estudiar complejas mezclas aromáticas. Por la naturaleza de las soluciones de asfalteno investigadas en este trabajo y los resultados presentados en Andersen (1990), se eligió utilizar una $\Delta\lambda$ de 20 nm.

FS de hidrocarburos aromáticos policíclicos. En el apéndice de técnicas de caracterización (sección 2.9.4) se describe el efecto de la estructura molecular de los hidrocarburos aromáticos sobre el desplazamiento y la intensidad de las bandas de fluorescencia. En la tabla 2.8 se presenta la asignación de diferentes bandas de FS de una variedad de hidrocarburos aromáticos poliaromáticos policíclicos (HAP), según los trabajos de Katoh *et al.*, (1980), Andersen (1990) y Benkhedda *et al.*, (1992).

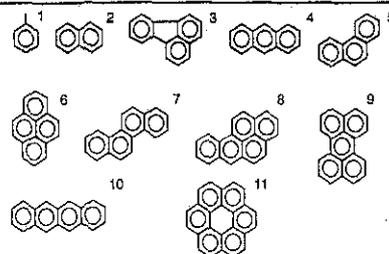
Tabla 2.8. Picos máximos de fluorescencia sincrona de varios HAP ($\Delta\lambda = 20$ nm)

Compuesto	Bandas de máxima intensidad (nm)				
Tolueno 1 ^(a)	283				
Naftaleno 2 ^(a)		303			
Fluoranteno 3 ^(c)				400	
Antraceno 4 ^(a)				361	380
Fenantreno 5 ^(a)		333	345	363	378
Pireno 6 ^(a)			347	360	
Criseno 7 ^(a)		321	342	362	
Benzo[a]pireno 8 ^(b)					409
Perileno 9 ^(a)				431	442
Tetraceno 10 ^(b)					473
Coroneno 11 ^(a)				415	500

(a) Andersen, 1990

(b) Benkhedda *et al.*, 1992

(c) Katoh *et al.*, 1980



A partir de la tabla 2.8 se pueden establecer intervalos aproximados de espectros de FS para diferentes estructuras aromáticas:

Tabla 2.9 Intervalos aproximados de bandas de fluorescencia sincrona para algunas estructuras aromáticas

1 anillo	2 anillos	3 anillos y 4 en ángulo	4 anillos en línea, 5 pericondensados y 6 catacondensados
280 - 300	300 - 340	340 - 400	400 - 500

2.9 APÉNDICE: FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.9.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (CET). El principio de la CET es la exclusión estérica de las moléculas grandes de una muestra de los poros más pequeños del material de empaque de la columna cromatográfica, de manera que las moléculas son separadas por su volumen molecular y no por su peso molecular (Quattrocchi *et al.*, 1992; Peramanu *et al.*, 1999), esto provoca que las moléculas se ordenen principalmente de acuerdo a su forma y tamaño (estructura), además de por su peso. Domin *et al.* (1999) reporta que en el caso de mezclas de moléculas con formas diferentes, la relación masa – tamaño puede ser muy compleja y posiblemente de lugar a problemas de interpretación.

Un columna para CET está rellena de un material polimérico con alto grado de entrecruzamiento y con gran cantidad de poros de diferentes tamaño. La muestra es transportada a través de la columna mediante una fase móvil. La clasificación por tamaño se lleva a cabo gracias al repetido intercambio de moléculas de soluto entre la fase móvil y el líquido estancado dentro de los poros del empaque. El intervalo de tamaños de poro determina las características de separación de la columna. Dependiendo de la tendencia de las moléculas a preferir el disolvente atrapado dentro de los poros, éstas viajarán a lo largo de la columna a diferente velocidad. Las moléculas más pequeñas que pueden entrar a casi todos los poros del empaque prefieren permanecer en éstos, por lo que viajarán lentamente y eluirán hasta el final; las moléculas de tamaño intermedio ingresan a algunos poros y migran a través de la columna tan rápido como su tamaño les permite, es decir, según la profundidad de penetración en los poros, separándose de acuerdo a su tamaño efectivo en solución (permeación selectiva); y las moléculas más grandes al no poder entrar a los poros más pequeños son excluidas y viajan entre ellos a mayor velocidad a través del volumen muerto de columna impulsadas por la fase móvil de manera que eluirán en el menor tiempo.

La muestra distribuida que sale de la columna es identificada mediante un medidor de índice de refracción o un detector ultravioleta, los cuales presentan una respuesta de la concentración en función del tiempo o volumen de retención. Los perfiles de elusión se convierten en distribuciones de peso molecular mediante una curva de calibración.

Cálculo del peso molecular por CET. Cuando una sustancia es una mezcla de moléculas con una amplia variedad de tamaños y arreglos estructurales no es posible definir un peso

molecular único y debe indicarse tanto el peso molecular promedio como la distribución de pesos moleculares. La cromatografía de exclusión molecular es capaz de evaluar esa distribución y determinar el peso molecular promedio número (M_n), y el peso molecular promedio peso (M_w) y la polidispersidad (D).

La figura 2.11 (Quattrocchi *et al.*, 1992) ilustra una distribución de pesos moleculares genérica de una mezcla polidispersa. Si llamamos "i" a una fracción de la mezcla, N_i al número de moléculas presentes en la fracción i, W_i a la cantidad en peso (masa) de la fracción del componente i y M_i al peso molecular de la fracción del componente i, W_i será igual al producto de N_i por M_i , $\sum N_i$ al número total de moléculas en la mezcla, y $\sum W_i$ al peso total (masa total) de la mezcla en estudio.

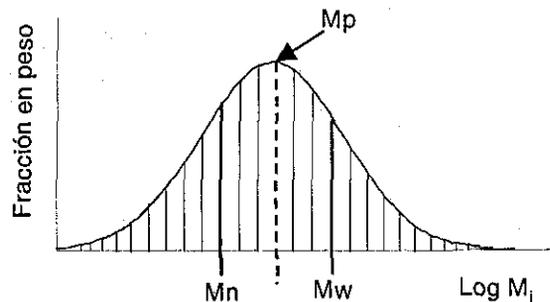


Figura 2.11 Distribución genérica de pesos moleculares de una mezcla polidispersa

M_p es el peso molecular pico, el peso molecular del componente o fracción más abundante en la mezcla.

Existen dos modalidades diferentes para promediar el peso molecular, una de ellas resulta de tomar el peso total de la muestra en estudio y dividirlo por el número de moléculas contenidas en ella, este tratamiento dará origen a M_n (Quattrocchi *et al.*, 1992):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad \text{A.1}$$

Donde x_i es la fracción molar o molecular del componente o fracción i.

En principio, cualquier metodología que mida una propiedad coligativa (determinación del grupo terminal, osmometría de presión de vapor, crioscopía, ebulometría) medirá M_n . Si las

moléculas se seleccionan al azar y se clasifican en fracciones de acuerdo a su peso molecular se obtiene Mn. Mn es sensible a cambios en los pesos moleculares bajos de la mezcla. En los cromatógrafos modernos, los integradores están programados para medir el área del cromatograma correspondiente a las fracciones que son eluidas. Así, la fracción en peso W_i (producto de N_i por M_i) es en HPLC, A_i , área de la fracción i y la ecuación A.2 puede transformarse en:

$$Mn = \frac{\sum A_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}} \quad \text{A.2}$$

El otro peso molecular resulta de sumar los productos de la masa de cada fracción o especie por su correspondiente peso molecular y dividir el resultado de esta sumatoria entre la masa total de la muestra, este tratamiento dará origen al peso molecular promedio (Quattrocchi *et al.*, 1992):

$$Mw = \sum \frac{W_i}{\sum W_i} M_i = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum x_i^w M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{A.3}$$

Donde x_i^w es la fracción peso del componente o fracción i .

Este peso molecular también puede relacionarse con el área obtenida mediante la integración del cromatograma en una fracción de la muestra en el HPLC:

$$Mw = \frac{\sum A_i M_i}{\sum A_i} \quad \text{A.4}$$

Mw se ve muy influenciado frente a la presencia de fracciones de moléculas de alto peso molecular. Depende no solamente de la cantidad de moléculas de cada especie sino también del peso de cada una de las especies.

La polidispersidad de una mezcla es el cociente entre Mw y Mn :

$$D = \frac{Mw}{Mn} \quad \text{A.5}$$

Este cociente está vinculado con la desviación estándar de la distribución (s) del siguiente modo (Quattrocchi *et al.*, 1992):

$$D = 1 + \left(\frac{s}{Mn} \right)^2$$

A.6

Una mezcla se denomina monodispersa, cuando $D < 1.1$, y se denomina polidispersa si $D > 1.1$.

2.9.2 Espectroscopia infrarroja (EIR). La absorción de energía electromagnética de diferentes longitudes de onda produce diferentes estados excitados en las moléculas. La radiación infrarroja corresponde a energías relacionadas con las vibraciones moleculares. Una muestra introducida en un espectrofotómetro infrarrojo y expuesta a longitudes de onda de radiación infrarroja continuamente cambiantes (entre 2.5×10^3 nm y 10^5 nm o 4000 cm^{-1} a 100 cm^{-1}) absorberá luz cuando la radiación incidente corresponda a la energía de una vibración molecular concreta. Los espectrofotómetros de infrarrojo típicos cubren las regiones de tensión y de deformación molecular. La absorción de radiación se registra y se obtiene un espectro infrarrojo. Los instrumentos modernos registran la absorción de energía en función de las frecuencias decrecientes (energía decreciente), de izquierda a derecha. Una unidad relacionada con la frecuencia y denominada número de onda se utiliza habitualmente y se expresa en centímetros recíprocos (cm^{-1}). La longitud de onda, que aumenta de izquierda a derecha se registra en general como micras (μ) (Nakanishi, 1972; Pine *et al.* 1980).

Los átomos de una molécula vibran de forma diversa, pero siempre según niveles de energía cuantizados y específicos. En la espectroscopia infrarroja son sólo seis los modos de vibración de interés, dos de tensión: simétrica y antisimétrica, y cuatro de deformación: flexión en el plano, oscilación en el plano, balanceo fuera del plano y torsión fuera del plano.

Las energías de las vibraciones de tensión de las moléculas orgánicas corresponden a una radiación infrarroja con números de onda comprendidos entre 4000 y 1200 cm^{-1} . Esta parte del espectro infrarrojo es de particular utilidad para detectar la presencia de grupos funcionales. La región del espectro infrarrojo de frecuencias inferiores a 1600 cm^{-1} muestra en general un número abundante de bandas. Además de algunas vibraciones de tensión características de algunos enlaces sencillos, existen numerosas bandas correspondientes a deformaciones moleculares, así como algunos sobretonos y combinaciones. De hecho existen demasiadas

bandas presentes como para pretender una interpretación completa. Sin embargo, el conjunto de señales es de gran utilidad para el análisis final de una muestra, ya que las bandas son características de cada compuesto, por lo que esta parte del espectro es denominada frecuentemente la región de la huella dactilar.

Los espectros infrarrojos pueden ser obtenidos de muestras sólidas (en pastillas donde se mezcla la muestra con KBr o en películas formadas sólo por la muestra), líquidas (soluciones) o gaseosas.

2.9.3 Resonancia magnética nuclear (RMN). La RMN se puede llevar a cabo sobre núcleos que posean un momento magnético. Los más característicos tienen masas impares (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , etc.) o bien masa par pero número atómico impar (^2H , ^{10}B , ^{14}N , etc.), aunque algunos núcleos, a pesar de reunir estas características, no dan lugar a señales de RMN. Utilizando el núcleo de hidrógeno como modelo para desarrollar el concepto de la espectroscopia RMN, se puede considerar al protón como una unidad positivamente cargada, y dotada de spin. Como cualquier carga eléctrica en rotación, genera un pequeño campo magnético en la dirección de su eje de giro. Si el núcleo se coloca en un campo magnético externo, se alinearán de forma paralela o antiparalela con la dirección del campo aplicado. La muestra a analizar se coloca en un tubo situado entre los polos de un potente imán. Las muestras se analizan por lo general en solución, y los tubos que las contienen se hacen girar rápidamente, para promediar las posibles orientaciones espaciales de las moléculas. Los gases y los sólidos también pueden ser analizados por RMN. Alrededor de la muestra existen además un oscilador de radiofrecuencia y sus anillos receptores correspondientes. Durante el análisis por RMN, se perturban energéticamente los núcleos mediante una combinación del campo magnético aplicado y de la radiación de radiofrecuencia. Cuando la energía que se hace incidir sobre un núcleo es iguala la diferencia de energía entre los estados de spin, se alcanza la llamada condición de resonancia, y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un estado de spin a otro. La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este "cambio de spin" es detectada por el receptor de radiofrecuencia y registrada como un pico en el espectro de RMN (Pine *et al.* 1980).

Cuando se coloca una molécula en un campo magnético, los electrones de cada átomo producen pequeños campos magnéticos inducidos que se oponen al campo aplicado y son proporcionales al mismo. Un núcleo concreto experimentará, por tanto, un campo efectivo que

será el resultado neto del gran campo del imán y de los muchos pequeños campos inducidos por los átomos vecinos. El resultado de este fenómeno es que el campo magnético suministrado por el espectrómetro debe ser aumentado para que el núcleo de interés quede expuesto a la energía necesaria para llegar a la resonancia. Esta modificación de la resonancia en función del campo magnético se registra en los espectros como el desplazamiento químico, así pues, el espectro de RMN no es más que un registro de la resonancia en función del campo magnético cambiante.

El desplazamiento químico es la posición del espectro de RMN en la que ocurre la resonancia de cada núcleo situado en un entorno molecular específico. Siempre se anota en relación a algún pico de resonancia que sirva como referencia. En los espectros de RMN protónica y de ^{13}C de compuestos orgánicos, la referencia utilizada es la señal única producida por los grupos metilo del tetrametilsilano (TMS), a los que se les asigna el valor de 0 ppm.

La espectroscopia de RMN ha tenido un considerable uso en el análisis estructural del petróleo y sus derivados. Con esta técnica se busca identificar y contar átomos de hidrógeno (RMN de protones ^1H) y de carbono (RMN de carbono ^{13}C) de acuerdo a sus ambientes químicos y físicos. A partir de la información obtenida mediante esta técnica es posible inferir la estructura de los sistemas aromáticos polinucleares como los asfaltenos y las resinas.

2.9.4 Fluorescencia. Los mecanismos de absorción y emisión de luz en soluciones se describe en varios textos (Parker y Rees, 1960; Guilbault, 1973; Lakowicz, 1984; entre otros). A continuación se presenta un breve resumen para señalar la importancia de la espectroscopia de fluorescencia en la investigación de moléculas como los asfaltenos y las resinas.

La luminiscencia es la emisión de fotones de los estados electrónicos excitados. La luminiscencia se divide en dos tipos, fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza de los estados base y excitados. La absorción de luz eleva la molécula del estado base a un estado superior electrónicamente excitado. En un estado singulete excitado, la orientación del spin del electrón en el orbital de mayor energía está en dirección opuesta a la de un segundo electrón en el orbital de menor energía. Estos electrones, se dice, están apareados. La fluorescencia es la emisión que resulta del regreso del electrón apareado desde su orbital de alta energía (estado singulete excitado) a su orbital de menor energía (estado singulete base). Este regreso del estado excitado al estado basal no requiere que el electrón apareado

modifique la orientación de su spin, esto hace que la velocidad de emisión sea extremadamente alta, cercana a 10^8 seg^{-1} , lo que resulta en tiempos de vida de fluorescencia tan cortos como 10^{-8} seg . La emisión de fluorescencia depende de los diferentes niveles de transición, los que, en las moléculas aromáticas están determinados por las transiciones $\pi-\pi^*$. Por otra parte la fosforescencia es la emisión que resulta de la transición entre un estado de diferente multiplicidad, generalmente un estado triplete excitado que regresa un estado singulete base.

Las sustancias que presentan una fluorescencia significativa generalmente poseen electrones deslocalizados formalmente presentes en dobles enlaces conjugados. Ejemplo de estas sustancias son los hidrocarburos poliaromáticos.

La fluorescencia depende de la estructura molecular, del disolvente y la concentración.

Fluorescencia de emisión (FEM). El espectro de emisión se obtiene excitando una muestra con una longitud de onda fija y midiendo la intensidad de la fluorescencia para cada longitud de onda en el intervalo del espectro que se desea obtener. La selección de la longitud de onda de excitación comúnmente se hace a partir de longitud de onda a la cual corresponda la absorción máxima en un espectro de absorción UV-VIS; este método de selección de la longitud de onda de excitación no es muy recomendable en el caso de mezclas complejas, debido que a longitud de onda elegida no puede corresponder al coeficiente máximo de absorción de cada uno de los componentes presentes, lo que para ciertos compuestos induce una disminución de la intensidad de su fluorescencia. El espectro de emisión tiene la ventaja de que al incrementar en pasos sucesivos la longitud de onda de emisión y el registrar el espectro es posible obtener una idea de la composición de la mezcla, gracias a que conforme aumenta la longitud de onda únicamente los cromóforos que pueden ser excitados mediante longitudes mayores contribuirán al espectro.

Fluorescencia de excitación (FEX). Otro método consiste en excitar la muestra variando la longitud de onda en el intervalo del espectro deseado, midiendo la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda fija. El espectro así obtenido se llama espectro de excitación. En teoría, la forma del espectro de excitación de una molécula debe ser igual a su espectro de absorción e independiente de longitud de onda a la que se mide la fluorescencia. Este método no es muy utilizado en general y tiene poca utilidad para la investigación de la estructura aromática de las fracciones de asfaltenos y resinas.



Fluorescencia sincrona (FS). Esta técnica proporciona la mejor indicación de la distribución de las moléculas de una mezcla en base a sus diferentes estructuras aromáticas. El espectro obtenido con esta técnica resulta de registrar el espectro de longitudes de onda de emisión de la muestra al mismo tiempo que se varía la longitud de onda de luz de excitación, manteniendo constante la diferencia entre ambas longitudes de onda (Vo-Dinh, 1981, Andersen, 1990)

$$\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} = \text{constante} \quad (A.7)$$

La base de esta técnica se explica a partir de la proyección de los contornos espectrales sobre un mapa bidimensional emisión - excitación, el cual proporciona un contorno de iso-intensidades, llamado Contorno Total de Luminiscencia (CTL), semejante a los mapas topográficos, el cual se ilustra en la figura 2.10.

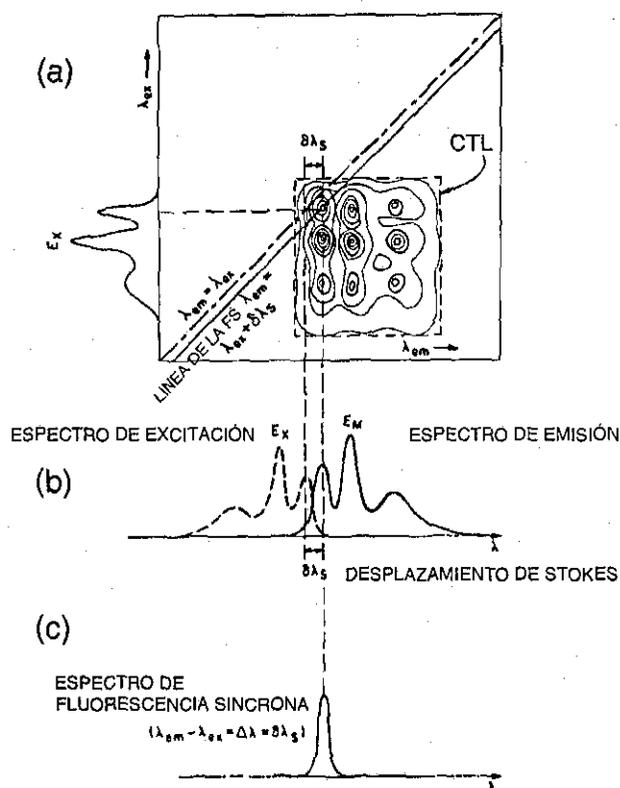


Figura 2.10 Espectros de un compuesto: (a) Espectrograma de luminiscencia total, (b) Espectros convencionales de FEM y FEX, (c) Espectro sincrono. Tomado de Vo-Dinh, (1981).

En este mapa los compuestos están representados mediante un espectro de contornos múltiples. La línea discontinua representa la diagonal principal donde $\lambda_{em} = \lambda_{ex}$. La línea de exploración en la técnica sincrona es paralela a la diagonal principal y se separa de ésta de acuerdo a la relación (2.8). El ancho de banda obtenido para un compuesto está dado por la extensión de la rebanada diagonal limitada por la línea de exploración y la esquina superior izquierda del contorno rectangular. Vo-Dinh demostró que un compuesto presenta un solo pico, si se utiliza una $\Delta\lambda$ constante igual al llamado desplazamiento de Stokes, definido como la diferencia entre las longitudes de onda de los máximos de emisión y excitación. En el caso de los hidrocarburos aromáticos este valor oscila entre 2 y 5 nm. Sin embargo, no siempre es posible utilizar estos valores ya que se requiere de una apertura muy estrecha en la salida del monocromador, la cual no puede utilizarse en el análisis de ciertas soluciones que tienden a ser oscuras, como es el caso de los asfaltenos o el petróleo crudo, las cuales requieren de aperturas que obligan a utilizar valores de $\Delta\lambda$ mayores que el desplazamiento de Stokes.

Efectos de la estructura molecular. Al incrementar en pasos sucesivos la longitud de onda de emisión y registrar el espectro se puede obtener una idea de la composición de una mezcla. Esto es posible debido a que conforme aumenta la longitud de onda, únicamente los cromóforos que pueden ser excitados mediante longitudes de ondas mayores contribuirán al espectro. Entre más anillos aromáticos se hallen alineados en una estructura aromática, mayor será la longitud de onda capaz de excitarla. Cuando se trata de una mezcla, este fenómeno se explica a partir del tamaño de las moléculas y el número de cromóforos individuales presentes.

Las bandas de fluorescencia y absorción de hidrocarburos poliaromáticos en los cuales los anillos están unidos en secuencia lineal, presentan un incremento en la longitud de onda y en la intensidad de la fluorescencia conforme aumenta el número de anillos y de dobles enlaces conjugados. El rendimiento de la fluorescencia aumenta del benceno al antraceno y cae rápidamente para hidrocarburos aromáticos con más de tres anillos en línea recta. Cuando las estructuras aromáticas crecen en una dimensión, la energía de transición disminuye y la banda se mueve hacia longitudes de onda mayores, ejemplo de esto es la siguiente serie de aromáticos (Guilbault, 1973; Andersen, 1990): benceno (270 nm), naftaleno (313 nm), antraceno (375 nm) y tetraceno (511 nm). Cuando el sistema de anillos es ramificado (no sustituido), es decir, cuando los anillos no forman una sola cadena recta sino divergen en varias direcciones, se observa un desplazamiento al azul en la longitud de onda. La fluorescencia de los compuestos formados por cinco anillos cambia desde el rojo hasta el violeta conforme se

acorta la longitud de la cadena de anillos, es decir, conforme su vuelven más pericondensados. Así la fluorescencia del coroneno de 7 anillos, el cual no tiene más de 3 anillos en línea recta, es azul – violeta muy similar a la del antraceno. Añadiendo más anillos al coroneno el color de la fluorescencia de nuevo se corre al rojo, pero sin mucha regularidad. En compuestos donde los anillos de benceno no están unidos por dobles enlaces su espectro se deberá principalmente a los sistemas aromáticos como si estuvieran desconectados (Guilbault, 1973). La sustitución de grupos funcionales donadores de electrones, tales como NH₂, OH y alquílos, directamente sobre el anillo aromático produce un corrimiento del espectro al rojo, esto es a mayores longitudes de onda (menor energía), conforme el número de enlaces conjugados aumenta. Como ejemplo se tiene la sustitución del naftaleno (Andersen, 1990): naftaleno (320 nm), 1-metil-naftaleno (337 nm), 1-naftol (340 nm), y 1-1-naftilamina (382 nm).

El pico alrededor de los 410 nm puede corresponder a la llamada banda de Soret debida a las porfirinas de vanadio y de níquel las cuales han sido reportadas como parte de la fracciones de asfaltenos y resinas (Schultz y Seluky, 1981; Yen, 1975; Yokota *et al.*, 1986; Andersen, 1996). Las porfirinas están entre los compuestos de mayor fluorescencia en la naturaleza. Estas son excitadas en longitudes de onda del espectro visible y emiten fluorescencia en el rojo y en el infrarrojo, sus longitudes de excitación van de 405, 415, 435 y de emisión 500, 618, 605 (Guilbault, 1973). La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares presenta una tendencia general a reducir la intensidad de la fluorescencia. Los exímeros tienen su propio espectro de emisión característico, el cual está desplazado hacia el rojo en relación con el espectro del monómero. Muchos compuestos aromáticos presentan emisión de exímeros a concentraciones muy por debajo de las requeridas para la formación de dímeros en estado base (Guilbault, 1973).

Efectos de concentración. Es común encontrar que la intensidad de la fluorescencia de un soluto dado se incrementa linealmente con la concentración, mientras ésta se mantiene en un intervalo de valores relativamente bajos. Sin embargo, a mayores concentraciones la fluorescencia puede alcanzar un valor límite y comenzar a disminuir conforme aumenta la concentración debido a que en la solución aparecen ciertos procesos de atenuación (Guilbault, 1973). Cuando la concentración de soluto se incrementa por arriba de cierto valor se observa una reducción de la intensidad de fluorescencia y la aparición de un nuevo máximo de emisión desplazado hacia longitudes de onda altas, debido a un incremento de los mecanismos de decaimiento, no irradiantes, del estado excitado al estado base.

BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, S., Mendez, B., Rojas, A., Layrisse, I. y Rivas, H. "Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin". *Fuel*, **64**, p. 1741, (1985).
- Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M.A.; Piñate, J. and Amorín, A. "Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization." *Energy & Fuels*, **11**, p. 774, (1997).
- Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M.A. y Rizzo, A. "Molecular Weight Properties of Asphaltenes Calculated from GPC Data for Octylated Asphaltenes". *Fuel*, **77**, p. 853, (1998).
- Allen, D.T.; Petrakis, L.; Grandy, D.W.; Gavalas, G.R. y Gates B.C. "Determination of Functional Group of Coal – Derived Liquids by NMR and Elementary Analysis". *Fuel*, **63**, p. 803, (1984),
- Allen, D.T.; Grandy, D.W.; Jeong, K.M. y Petrakis, L. "Heavier Fractions of Shale Oils, Heavy Crudes, Tar Sands and Coal Liquids: Comparison of Structural Profiles". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, p. 737, (1985).
- Altamirano, J. J.; Flores, M. A.; Pie, O.; Panivino, N.; Arzate, C; Kapellmann, G.; López, M.T.; Espinosa, S. y Rosales, S. "Caracterización Físico-Química de Asfaltenos Procedentes de los Crudos Maya e Itsmo". *Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo*. **XVIII** (2), (1984).
- Altgelt, K. y Boduszynski, M.M. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker, Inc., New York, (1994).
- Andersen, S.I. *Association of Petroleum Asphaltenes and Related Molecules*. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark, (1990).
- Andersen, S. I. y Birdi, K. S. "Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry". *J. Colloid & Interface Sci.*, **142**, p. 497, (1991).
- Andersen, S. I. y Speight, J. G. "Observations on the Critical Micelle Concentration of Asphaltenes". *Fuel*, **72**, p. 1343, (1993).
- Andersen, S.I. "Dissolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents". *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **12**, p. 1551, (1994a).
- Andersen, S.I. "Concentration Effects in HPLC-SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes." *J. Liquid Chromatography*, **15**, p.4065, (1994b).
- Andersen, S.I. "Separation of Asphaltenes by Polarity using Liquid-Liquid Extraction". *Pet. Sci. & Technol.*, **15**, p.185, (1997).
- Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S. y Nomura, M. "Structure and Reactivity of Petroleum – Derived Asphaltene". *Energy & Fuels*, **13**, p. 287, (1999).
- Benkhedda, Z. and Landais, P. "Spectroscopic Analyses of Aromatic Hydrocarbons Extracted

- from Naturally and Artificially Matured Coals." *Energy & Fuels*, **6**, p. 166, (1992).
- Boduszynski, M.M. "Asphaltenes in Petroleum Asphalts : Composition and Formation." *Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series*. Bunger, J. W., Li, N. C., (Eds.), 195, Am. Chem. Soc., Wash. D.C., p. 119, (1981).
- Brown, J.K. y Ladner W.R. "A Study of the Hydrogen Distribution in Coal-like Materials by High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy II – A Comparison with Infra-red Measurement and the Conversion to Carbon Structure." *Fuel (London)*, **39**, p. 87, (1960).
- Buenrostro-Gonzalez, E.; Espinosa-Peña, M., y Lira-Galeana, C. "Characterization of Asphaltenes and Resins from Problematic Mexican Crude Oils." *Pet. Sci. & Technol.*, **21**, p.44, (2001a).
- Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; Garcia-Martinez, J. A.; Lira-Galeana, C. "Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media." *Energy & Fuels*, **16**, p. 732, (2002).
- Calemma, V; Iwanski, P.; Nali, M. Scotti, R. and Montanari, L. "Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins." *Energy & Fuels*, **9**, p. 225, (1995).
- Carnahan, N. F.; Quintero, L.; Pfund, D.M.; Fulton, J.L.; Smith, R. D; Lapel, M. y Leontaritis, K. "A small Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroleum Fluids Under Near-Critical Solvent conditions." *Langmuir*, **9**, p. 2035, (1993).
- Christopher, J.; Sarpal, A.S.; Kapur, G.S. Krishna, A.; *et al.*, "Chemical Structure of Bitumen-Derived Asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffractometry." *Fuel*, **75**, p.999, (1996).
- Christy, A.A.; Dahl B. and Kvalheim, O.M. "Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy." *Fuel*, **68**, p. 430, (1989).
- Clutter, D.R.; Petrakis, L.; Stenger, R.L. y Jensen, R.K. "Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions: Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters." *Anal. Chem.*, **44**, p. 1395, (1972).
- Cyr, N.; McIntyre, D.D.; Toth, G. y Strausz, O.P. "Hydrocarbon Structural Group Analysis of Athabasca Asphaltene and its G.P.C. Fractions by ¹³C N.M.R." *Fuel*, **66**, p.1709, (1987).
- Dereppe, J.M.; Moreaux, C. y Castex, H. "Analysis of Asphaltenes by Carbon and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." *Fuel*, **57**, p. 435, (1978).
- Dickie, J. P. y Yen, T. F. "Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods". *Anal. Chem.* **39**, p.1847, (1967).

- Dickinson, E.M. "Structural Comparison of Petroleum Fractions Using Proton and ^{13}C N.M.R. Spectroscopy." *Fuel* **59**, p. 290, (1980).
- Domin, M.; Herod, A.; Kandiyoti, R.; Larsen, J.W.; Lazaro, M.J.; Li, S. y Rahimi, P. "A Comparative Study of Bitumen Molecular-Weight Distributions". *Energy & Fuels*, **13**, p.552, (1999).
- Elyashberg, M.E.. "Expert Systems for Structure Elucidation of Organic Molecules by Spectral Methods." *Russian Chem. Rev.*, **68**, p.525, (1999).
- Espinat, D. y Ravey, J.C. "Colloidal Structure of Asphaltene Solutions and Heavy-Oil Fractions Studied by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering". SPE 25187, presentado en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, March. 2-5, (1993).
- Faulon J.L. "Stochastic Generator of Chemical Structures. 1." *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **32**, p.1204, (1994).
- Faulon J.L. "Unraveling Complex Molecules." *CHEMTCH*, **25**, January, p.16, (1995).
- Ferworn, K.A. y Svrcek, W.Y. "Characterization and Phase Behavior of Asphaltenic Crude Oils." En *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Mullins, O.C y Sheu, E.Y. (editores), Plenum Press, p. 227, (1998).
- Garcia-Martinez, J.A.; Buenrostro-González, E. y Lira-Galeana, C. "Determination of Molecular Structure of Asphaltenes from Stable and Unstable Mexican Crude Oils." Presentado en el AIChE, Spring Meeting 1st International Symposium on Characterization of Petroleum Macromolecules I, New Orleans, Marzo 11, (2002).
- Gillet, S.; Rubini, P.; Delpuech, J.J.; Escalier, J.C. y Valentin, P. "Quantitative Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Crude Oil and Petroleum Products. I. Some Rules for Obtaining a set of Reliable Structural Parameters." *Fuel*, **60**, p. 221, (1981).
- Groenzin, H y Mullins, O. "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy & Fuels*, **14**, p. 667, (2000).
- Guilbault, G.G. *Practical Fluorescence*. Marcel Dekker, Inc. New York, (1973).
- Hall. G y Herron, S.P. "Size Characterization of Petroleum Asphaltenes and Maltenes." En *Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series 195*. Bunger, J. W., Li, N. C., (Editores.), Am. Chem.Soc., Wash. D.C., p. 137, (1981).
- Hasan, M.U.; Siddiqui, M.N. y Arab, M. "Separation and Characterization of Asphaltenes from Saudi Arabian Crudes." *Fuel*, **67**, p.1131, (1988).
- Hsienjen, L.; Lin, J. y Yen, T.F. "Peptization Studies of Asphaltene and Solubility Parameter Spectra." *Fuel*, **73**, p. 423, (1994).
- Hirsch, E. y Altgelt, K.. "Integrated Structural Analysis. A Method for Determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends". *Anal. Chem.*, **42**, p. 1330, (1970).

- Ignasiak, T.; Kemp-Jones, V. y Strausz, O.P. "The Molecular Structure of Athabasca Asphaltene, Cleavage of the Carbon-Sulfur Bonds by Radical Ion Electron Transfer Reactions." *J. Org. Chem.*, **42**, p.312, (1977).
- Ignasiak, T.; Kotlyar, L.; Samman, N.; Montgomery, D.S. and Strausz, O.P. "Preparative Gel Permeation Chromatography of Athabasca Asphaltene and the Relative Polymer-Forming Propensity of the Fractions." *Fuel*, **62**, p. 363, (1983).
- John, P. y Soutar, I. "Identification of Crude Oils by Synchronous Excitation Spectrofluorimetry." *Analytical Chemistry*, **48**, p.520, (1976).
- Kaminski, T.J.; Fogler, S.H.; Wolf, N.; Wattana, P. y Mairal A. "Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics". *Energy & Fuels*, **14**, p.25, (2000).
- Katoh, T.; Yokoyama, S. and Sanada, Y. "Analysis of Coal-Derived Liquid Using High-Pressure Liquid Chromatography and Synchronous Fluorescence Spectrometry." *Fuel*, **59**, p. 845, (1980).
- Koots, J. A. y Speight, J. C. "Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes". *Fuel*, **54**, p. 179, (1975).
- Khorasheh, F.; Khaledi, R. y Gray, M.R. "Computer Generation of Representative Molecules for Hydrocarbon Mixtures." *Fuel*, **77**, p.247, (1998).
- Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, (1984).
- Latif H.A.; Al-Ghannam, K.A. y Al-Rawi, J.M. "Chemical Structure of Asphaltenes in Heavy Crude Oils Investigated by N.M.R." *Fuel*, **69**, p. 519, (1990).
- Layrisse, I.; Rivas, H.; Acevedo, S.; Medina, R.; Sánchez, M. y Utrera, M. "Composición y Características Físico-Químicas de Crudos Extrapesados." *Rev. Tec. Intevep*, **4** (1), p. 3, Enero, (1984).
- Long, R.B. "The Concept of Asphaltene." En *Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series 195*. Bunger, J. W., Li, N. C., (Editores.), Am. Chem. Soc., Wash. D.C., p. 17, (1981).
- Mejlholm, M. *Structure, Characterization, and Stability of Asphaltenes during Hydrotreatment*. Master Thesis. IVC-SEP Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark, (2000).
- Miller, J.T.; Fisher, R.B.; Thiyagarajan, R.E.; Winans, R.E. y Hunt, J.E. "Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene." *Energy & Fuels*, **12**, 1290. (1998).
- Mitra-Kirtley, S.; Mullins, O.C.; *et al.*, "Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes Using XANES Spectroscopy." *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, p. 252, (1993).

- Moschopedis, S. E. y Speight, J. G., "Investigation of Hydrogen Bonding by Oxygen Functions in Athabasca Bitumen". *Fuel*, **55**, p. 187, (1976).
- Moschopedis, S. E. y Speight, J. G., "Investigation of Asphaltene Molecular Weights," *Fuel*, **55**, p. 227, (1976).
- Mushrush, G.W. y Speight, J.M. *Petroleum Products : Instability and Incompatibility*, Taylor & Francis, London (1995).
- Murgich, J.; Rodríguez, J. y Aray, Y. "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins." *Energy & Fuels*, **10**, p. 68, (1996).
- Murgich, J. "Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins." *Pet. Sci. & Technol.*, **20**, p. 1029, (2002).
- Nali, M. y Manclossi, A. "Size Exclusion Chromatography and Vapor Pressure Osmometry in Determination of Asphaltene Molecular Weight." *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **13**, p. 1251, (1995).
- Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy, Practical*. Nankodo Company Ltd. Japan, 1972.
- Nalwaya, W.; Tangtayakom, V.; Piumsomboon, P. y Fogler S., "Studies on Asphaltene thorough Analysis of Polar Fractions". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p. 964, (1999).
- Nellensteyn, F.J. "The Colloidal Structure of Bitumens.", *The Science of Petroleum*, Oxford University Press, **4**, p. 2760, (1938).
- Ohkawa, T.; Sasai, T. y Komoda, N. "Computer-Aided Construction of Coal Molecular Structure Using Construction Knowledge and Partial Structure Evaluation." *Energy & Fuels*, **11**, p.937, (1997),
- Oka, M.; Chang, H.C. y Gavalas, G.R. "Computer - Assisted Molecular Structure Construction for Coal-Derived Compounds". *Fuel*, **56**, p. 3, (1977).
- Parker, C. A. y Rees, W.T. "Correction of Fluorescence Spectra and Measurement of Fluorescence Quantum Efficiency." *Analyst*, Agosto, p. 587, (1960).
- Peng, P.; Morales-Izquierdo, A.; Hogg, A. y Strausz, O.P. "Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages." *Energy & Fuels*, **11**, p. 1171, (1997).
- Peramanu, S.; Pruden; B.B. y Rahimi, P. "Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p.3121, (1999).
- Petrakis, L.; Allen, D.T.; Gavalas, G.R. y Gates, B.C. "Analysis of Synthetic Fuels for Functional Group Determination". *Anal. Chem.*, **55**, p. 1557, (1983).

- Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. "Asphaltic Bitumen as Colloid System." Presented at the Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, California, July 6-8, p. 139, (1939).
- Pine, S.H.; Hendrickson, J.B, Cram, D.J. and Hammond G.S. *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, (1980).
- Quattrocchi, O.A.; Abelaira de Andrizzi, S.I. y Laba, R.F. *Introducción al HPLC: Aplicación y Práctica*. Editado por Cromatografía Merck, Buenos Aires, (1992).
- Ralston, C.; Mitra-Kirtley, S. y Mullins O.C. "Small Population of One to Three Fused-Aromatic Ring Moieties in Asphaltenes." *Energy & Fuels*, 10, p.623, (1996).
- Ray, R.B., Witherspoon, P.A. y Grim, R.E. "A Study of the Colloidal Characteristics of Petroleum Using the Ultracentrifuge." *J. Phys. Chem.*, 61, p.1296, (1957).
- Rongbao, L.; Zengmin S, and Bailing. L. "Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from Petroleum and Coal by ^{13}C and ^1H -N.M.R. Spectroscopy." *Fuel*, 67, p.565, (1988).
- Rouxhet, P.G; Robin, P.L y Nicaise, G. "Characterization of Kerogens and of their Evolution by Infrared Spectroscopy." En *Kerogen*, editor Durand, B. Technip, Paris, (1980).
- Schwager, I. Y Yen, T.F. "Determination of Nitrogen and Oxygen Functional Groups in Coal-Derived Asphaltenes." *Anal. Chem.*, 51, p.569, (1979).
- Scotti, R. Y Montanari, L. "Molecular Structure and Intermolecular Interection of Aspahlitens by FT-IR, NMR, EPR". En *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Mullins, O.C y Sheu, E.Y. (editores), Plenum Press, p. 79, (1998).
- Selucky, M.L.; Kim, S.S.; Sinner, F. Y Strausz, O.P. "Structure – Related Properties of Athabasca Asphaltenes and Resins as Indicated by Chromatographic Separation". *Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry Series 195*, Bunger, J.W. y Li, N. C., (Eds.), Am. Chem. Soc., Wash. D.C. p. 83, (1981).
- Shenkin, P.S. "Hidden Assumptions in the Average Structure Method". *Liquid Fuels Technology*, 2, p. 233, (1984).
- Sheu, E. Y.; DeTar, M.M.; Storm, D.A. y De Cainio, S.J. "Aggregation and Kinetics of Asphaltenes in Organic Solvents." *Fuel*, 71, p. 299, (1992a).
- Sheu, E. Y.; Liang, K. S. Sinha; S. K. y Overfield, R. E. "Polydispersity Analysis of Asphaltene Solutions in Toluene". *J. Colloid & Interface Sci.*, 153, p. 399, (1992b).
- Sheu, E.Y. y Acevedo, S. "Effect of Pressure and Temperature on Collidal Structure of Furrial Crude Oil." *Energy & Fuels*, 15, p. 702, (2001).
- Sjöblom, J.; Seather, O.; *et al.*, "Asphaltene and Resin Stabilized Crude Oil Emulsions: Experimental Characterization and Destabilization." In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Mullins O.C. and Sheu, E.Y. editors. Plenum Press, New York, (1998).

- Solomons, T.W.G. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 4ª edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1994).
- Speight, J.G. "A Structural Investigation of the Constituents of Athabasca Bitumen by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy." *Fuel*, **49**, p. 76, (1970).
- Speight, J. G.; Wenick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. y Savage, D.W. "Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review." *Revue du L'Institute Francais du Petrole*, **40** (1), p. 51, (1985).
- Speight, J.G. en Capítulo 2 de *Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science*. T.F. Yen y G.V. Chilingarian (editores), Elsevier Science, p. 7, (1994).
- Speight, J. G. *The Chemistry an Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).
- Storm, D. A.; Sheu, E. Y. y De Tar, M. M. "Macroestructure of Aphaltenenes in Vacuum Residue by Small-Angle X-ray Scattering". *Energy & Fuels*, **8**, p. 567, (1994).
- Strausz, O.P. en capítulo 3 de *AOSTRA Technical Handbook on Oils Sands, Bitumens and Heavy Oils*. L.G. Hepler, C. Hsui. (editores), AOSTRA, Edmonton, 1989.
- Strausz, O. P.; Mojelsky, T.W. y Lown, E.M. "The Molecular Structure of Asphaltene: an Unfolding Story." *Fuel*, **71**, p.1355, (1992).
- Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Faraji, F. ; Lown E.M. y Peng, P. "Additional Structural Details on Athabasca Asphaltenes and Their Ramifications". *Energy & Fuels*, **13**, p. 207, (1999a).
- Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Lown E.M.; Kowalewski, I. y Behar, F. "Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes". *Energy & Fuels*, **13**, p. 228, (1999b).
- Sugihara J.M. y Bean R.M. "Direct Determination of Metalloporphyrins in Boscan Crude Oil". *J. Chem. Eng. Data*, **7**, p. 269, (1962).
- Suzuki, T.; Itoh, Y.; Takegami, Y. y Watanabe, Y. "Chemical Structure of Tar-sand bitumens by ¹³C and ¹H N.M.R. Spectroscopy Methods." *Fuel*, **61**, p. 402, (1982).
- Toulhoat, H.; Prayer, C. y Rouquet, G. "Characterization by Atomic Force Microscopy of Adsorbed Asphaltenes." *Colloids and Surfaces A*, **91**, p.267, (1994).
- Vo-Dinh, T. "Multicomponent Analysis by Synchronous Luminescence Spectrometry." *Anal. Chem.*, **50**, p.396, (1978).
- Vo-Dinh, T. "Synchronous Excitation Spectroscopy." En: *Modern Fluorescence Spectroscopy Vol. 4*, editado por Wehry, E.L. Plenum Press, New York, (1981).
- Waldo, G.S.; Mullins, O.C.; Penner-Hahn, J.E. and Cramer, S.P. "Determination of the Chemical Environment of Sulfur in Petroleum Asphaltenes by X-Ray Absorption Spectroscopy." *Fuel*, **71**, p. 53, (1992).

- Yang, X. Y Guin, J.A. "Diffusion-controlled Adsorptive Uptake of Cial and Petroleum Asphaltenes in a NiMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalyst." Chem. Eng. Comm., 166, p.57, (1998).
- Yen, T.F.; Erdeman, J.G. y Pollack, S.S. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction." Anal. Chem. **33**, p. 1587, (1961).
- Yen, T.F y Erdeman J.G. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Analysis." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., Wash. D.C., **7**(1), p. 5, March (1962a).
- Yen, T.F y Erdeman J.G. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr. Wash. D.C., **7**(3), p. 99, March (1962b).
- Yen, T.F. "Present Status of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications." Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr. Wash. D.C., **17** (4), p. 102, (1972).
- Yen, T.F. "Structural Difference Between Asphaltenes Isolated from Petroleum and from Coal Liquids." En Chemistry of Asphaltenes; Bungler. J.W. y Li, N.C., Eds. American Chemical Society; Wash. DC, p. 39, (1981).
- Yen, T.F.; Wu, W.H. and Chilingar, G. V. "A Study of th Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy." Energy Sources, **7**, p. 203, (1984).
- Yen, T.F. "The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt." Fuel Sci. & Tech. Int, **10** (4-6), p. 723, (1992).
- Yokota, T.; Scriven, F.; Montgomery, D.S. y Strausz, O.P. "Absorption and Emission Spectra of Athabasca Asphaltene in the Visible and near Ultraviolet Regions." Fuel, **65**, p.1142, (1986).
- Zajac, G.W.; Sethi, N.k. y Joseph, J.T. "Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of Structure from ¹³C and Proton Nuclear Magnetic Resonance Data." Scannin g Microscopy, **8**, p.463, (1994).





CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS DE CRUDOS MEXICANOS PROBLEMÁTICOS

RESUMEN

Se estudian los asfaltenos de cuatro crudos mexicanos que presentan problemas de precipitación de asfaltenos durante el proceso de producción y las resinas de dos de ellos. Se determinaron algunas propiedades físicas y composicionales de los crudos y se llevó a cabo la separación SARA en dos de ellos para obtener sus resinas, las cuales fueron divididas en dos fracciones de distinta polaridad mediante cromatografía de columna abierta utilizando silica gel y una secuencia de disolvente polares. Los métodos de caracterización empleados fueron espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (IRTF), análisis elemental (C,H,O,N,S), absorción atómica (Ni, V), cromatografía de permeación en gel. Adicionalmente, la espectroscopia de RMN de ^1H se aplicó a los asfaltenos de dos de los crudos. El alcance general de este capítulo es obtener un mejor entendimiento de la naturaleza de la estabilidad de los asfaltenos a nivel molecular en crudos problemáticos. Se estudia cómo las propiedades composicionales de éstos y la naturaleza de sus resinas puede favorecer la precipitación de los asfaltenos. La caracterización molecular de las resinas indica que la falta de sustituyentes alifáticos suficientemente largos en la estructura molecular de las resinas, observada mediante IRTF, hace que éstas sean inhibidores poco efectivos de la formación de agregados de asfaltenos, lo que junto con un alto contenido de hidrocarburos saturados en el aceite y una importante diferencia entre la presión de burbuja y la presión de yacimiento debida a un alto contenido de metano disuelto, generan condiciones que propician la precipitación de asfaltenos durante las operaciones de producción, independientemente de la concentración de asfaltenos y resinas en el crudo.



ABSTRACT

Asphaltenes from four Mexican crude oils that present precipitation problems during the production process are studied together with two of their resins. Some physical properties and the compositions of crude oils were determined. SARA separation was carried out in two of them to obtain their resins, which were divided into two fractions of different polarity by means of open column chromatography using silica gel and a sequence of polar solvents. The characterization techniques applied were infrared spectroscopy with Fourier transformed (IRTF), elemental analysis (C,H,O,N,S), atomic absorption (Ni, V), gel permeation. Additionally, NMR ^1H was applied to the asphaltenes from two of the crude oils. The general scope of this chapter is to obtain a better understanding of the nature of the stability of asphaltenes in problematic crude oil at a molecular level, how the composition of these and the nature of its resins can favor the precipitation of asphaltene is studied. The molecular characterization of the resins indicates that the lack of long aliphatic substitutions in their molecular structures observed by IRTF, makes that these resins are not effective as natural inhibitors of asphaltene aggregation. This fact, together with a high content of saturated hydrocarbons in the oil, and a substantial difference between bubble and reservoir pressures (due to a high content of dissolved methane) generate sufficient conditions for asphaltene precipitation during production operations, independent of the concentration of asphaltenes and resins in crude oils.

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se trabajó la caracterización química de los asfaltenos totales de cuatro crudos mexicanos de la región sur, Yagual-3 (Y3), Chinchorro-1 (C1), Teco-125 (T125) y Palangre-1 (P1), con bajo contenido de asfaltenos (< 4 % peso). Y en la caracterización química de las resinas de dos de ellos (C1 y T125). Estos crudos provienen de yacimientos altamente productores con fuertes problemas de depositación de asfaltenos. El objetivo es proponer una explicación de los problemas de precipitación observados en campo basada en la naturaleza molecular de los asfaltenos y las resinas, y la composición total de estos crudos .

3.1.1 Asfaltenos y Resinas: Obtención y fraccionamiento. En el apéndice de metodologías para cuantificación y obtención de asfaltenos y resinas (sección 3.5) se describen con detalle los procedimientos seguidos para la obtención de asfaltenos y resina a partir de los diferentes petróleos crudos.

Una vez separadas del crudo, las resinas se disolvieron en una solución hexano - diclorometano 2 :1 v/v, la cual se aplicó a una columna cromatográfica empacada con sílica gel (malla 70-230, 63-200 μm), previamente activada y homogeneizada con la misma solución. La mezcla hexano - diclorometano se continuó añadiendo a la columna hasta que el eluyente salió incoloro, de esta forma se eliminaron los restos de la fracción aromática. Para obtener la primera fracción de resinas se aplicó a la columna diclorometano puro hasta que este salió incoloro, a esta fracción se le llamó resinas A. Para obtener la fracción de compuestos con mayor polaridad, a la que se llamó resinas B, se aplicó a la columna la siguiente secuencia de disolventes : acetona-diclorometano 1:1 (v/v), acetona pura, diclorometano-metanol 4:1 y cloroformo-metanol-agua 16:6:1, hasta que el eluyente quedo incoloro. Toda esta operación se repitió hasta obtener la cantidad de resinas A y B necesaria para las pruebas que a continuación se mencionan.

3.1.2 Técnicas de caracterización. La distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio se midieron mediante la técnica de cromatografía de exclusión de tamaño (CET) utilizando THF como fase móvil y un tren de cuatro columnas cromatográficas waters styragel HR 1, HR 2, HR 3 y HR 4 con intervalos de peso molecular de 100 – 5000, 500 – 20000, 500 – 30000 y 5000 – 600000 g/mol respectivamente. Las muestras se diluyeron en THF con una concentración de 5 g/L para minimizar la formación de agregados y al mismo tiempo mantener

un valor adecuado de la relación señal vs. ruido en el detector de índice de refracción de cromatógrafo. Para la calibración de la curva peso molecular vs. tiempo de elusión se utilizaron varios estándares comerciales de poliestireno de pesos moleculares entre 400 y 37000 g/mol.

La composición elemental C,H,N,O se determinó mediante el procedimiento ASTM D5291 en un analizador Carlo Erba EA1108. El contenido de metales (V, Ni, Fe, Sn, Cr, etc.) se midió con espectrómetro de emisión atómica de plasma de argón ARL 35000 C-ICP.

El espectro infrarrojo de asfaltenos y resinas se obtuvo en un espectrómetro IRFT Nicolet 710 en el intervalo de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . En el caso de los asfaltenos se prepararon pastillas de KBr, mientras que las resinas se aplicaron en forma de película.

El espectro de protones se obtuvo en un espectrómetro de RMN de 500 Mhz Bruker Avance 500. La muestra se preparó en solución con CDCl_3 a una concentración de 100 mg / mL.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1 Propiedades de los crudos. A pesar de que en este estudio se utilizaron fracciones genéricas (asfaltenos y resinas) de aceites crudos, lo cual puede no ser el método más adecuado para obtener información acerca de los mecanismos involucrados en la precipitación de asfaltenos durante la producción, fue posible revelar algunos aspectos de la estabilidad de los asfaltenos en los aceites a partir de la naturaleza química de las fracciones analizadas.

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones de yacimiento y ciertas propiedades de los crudos C1, T125, Y3 y P1 que están relacionadas con los mecanismos de precipitación.

Tabla 3.1. Condiciones de yacimientos y propiedades de los crudos de los pozos estudiados.

	C1	Y3	P1	T125
Temperatura de yacimiento °C	137	137	143	150
Pb (bar) presión de burbuja	185	203	324	257
Pres (bar) presión de yacimiento	973	979	919	688
Proporción gas-aceite (m ³ /m ³)	162.3	189.3	199.8	271
Densidad a condiciones de yacimiento (g/cm ³)	0.7333	0.7239	0.7540	0.6800
Densidad en el punto de burbuja (g/cm ³)	0.5987	n.d	0.5001	0.4880
Composición de su fracción ligera %mol				
CO ₂	1.6	1.6	1.5	
H ₂ S	5.4	1.4	5.3	n.d.
Metano	24.0	32.2	26.0	
C ₂ - C ₅	31.3	34.5	29.2	
n.d. no disponible				

Los datos muestran que en los cuatro casos, especialmente en los de los aceites C1 y Y3, existen grandes diferencias entre la presión estática de yacimiento y la presión de burbuja (ΔP). En la figura 3.1 se muestra la gráfica ΔP vs. densidad in-situ donde aparecen las curvas de supersaturación calculadas por De Boer *et al.*, (1995) utilizando un modelo termodinámico de solubilidad de asfaltenos.

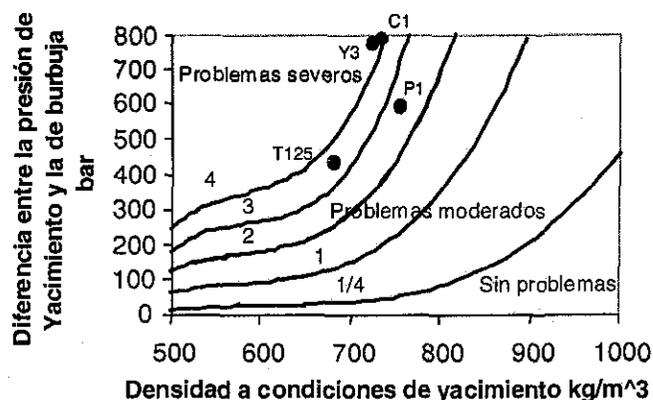


Figura 3.1 Diferencia de presión (yacimiento - punto de burbuja) vs. densidad in-situ (de acuerdo al trabajo de de Boer *et al.*, 1995). Los puntos indican los cuatro aceites estudiados. Las líneas representan supersaturación relativa de 1/4 a 4 comparado a la solubilidad total en punto de burbuja.

Estas curvas indican el grado de supersaturación de la solución petróleo crudo - asfaltenos y sirven de guía para establecer la estabilidad de la solución a condiciones de yacimiento. Al localizar en esta gráfica las condiciones de los crudos estudiados, se observa que éstos se ubican en valores de supersaturación de por arriba de 2 en incluso de 4 (aceites Y3 y C1), lo que significa una alta inestabilidad, es decir, propensión a presentar severos problemas de

precipitación de asfaltenos durante la producción debido a una combinación de baja densidad y una alta ΔP , originadas en su alto contenido de gases disueltos e hidrocarburos ligeros (N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 y hasta C_5) (tabla 3.1). Esto genera fuertes cambios en la densidad del aceite conforme disminuye la presión al ascender el crudo por la tubería de producción, lo que genera a su vez un cambio importante en el parámetro de solubilidad del aceite respecto al asfalteno, provocando la inmiscibilidad de ambos. En el capítulo 5 se trata con más detalle el efecto de ΔP sobre la precipitación de asfaltenos.

En la tabla 3.2 se presenta la composición por fracciones genéricas de los cuatro aceites crudos Y3, P1, C1 y T125.

Tabla 3.2. Fracciones genéricas de los crudos a partir de análisis SARA (%peso)

	C1	Y3	P1	T125
Saturados	54.67	55.14	59.28	60.53
Aromáticos	28.89	30.73	30.58	32.63
Resinas	13.36	11.42	9.41	6.32
Asfaltenos (de n-C ₇)	3.08	2.71	0.73	0.52
Resinas / Asfaltenos (n-C ₇)	4.35	4.21	12.89	12.15
Asfaltenos de n-C ₅	3.80	3.25	1.43	0.92
Ceras	5.49	5.60	4.23	2.91

Como se observa en esta tabla, los cuatro aceites tienen un contenido importante de componentes saturados (55-60 % peso), en los que los asfaltenos son prácticamente insolubles, lo que significa un medio con poca capacidad para dispersar a los asfaltenos. Por otra parte, la relación resinas / asfaltenos, la cual ha sido postulada como un indicador de la estabilidad cuando ésta es mayor de uno (Islam, 1994), en éstos crudos está muy por arriba de uno, lo que muestra que este simple criterio de estabilidad no tiene una validez general, esto ha sido expuesto también por Carbogniani *et al.*, (1999) después de examinar más de 25 depósitos de asfalteno formados en tuberías de producción.

3.2.2 Caracterización de asfaltenos. La tabla 3.3, indica que todos los asfaltenos son de naturaleza aromática con una relación H/C entre 0.98 y 1.11, y que su contenido de oxígeno es bastante alto.

Tabla 3.3. Análisis elemental de los asfaltenos (% peso)

Asfalteno	C	H	N	S*	O	H/C
C1	80.23	7.28	0.21	5.57	6.71	1.090
Y3	84.71	7.72	0.85	0.41	6.61	1.095
P1	84.20	7.81	0.74	0.39	6.86	1.114
T125	86.50	7.10	0.86	0.42	5.12	0.986

* S por diferencia

En general los asfaltenos tienen el 50 % de sus átomos de carbono en estructuras aromáticas, de manera que un valor bajo de la relación H/C indica sistemas aromáticos más condensados.

En la tabla 3.4 aparece el contenido de metales tanto de los asfaltenos estudiados como de sus crudos. Estos resultados confirman lo que ha sido reportado en la literatura respecto a que los metales de un crudo se concentran principalmente en la fracción asfáltica y resinosa.

Tabla 3.4. Metales en asfaltenos y aceites (ppm)

Metales	C1		Y3		P1		T125	
	ASF	ACEITE	ASF	ACEITE	ASF	ACEITE	ASF	ACEITE
Cr	---	1.0	41.3	---	62.6	4.3	41.1	1.0
Fe	---	11.4	150.0	15.8	235.0	14.9	183.0	11.4
Mo	---	---	27.4	---	17.7	---	---	---
Sr	---	0.08	0.3	0.04	0.7	0.11	0.5	0.04
Cu	---	1.2	---	---	7.3	1.0	25.6	1.4
Ni	84.3	---	99.0	3.7	44.3	---	22.6	---
V	561.4	20.6	583.0	19.7	262.9	2.5	101.0	2.0
Zn	103.9	2.0	12.2	---	---	---	18.8	1.2
Total	749.6	36.28	913.2	39.27	629.8	22.81	392.6	17.04

--- (por abajo del límite detección).

En la tabla 3.5 aparecen los pesos moleculares promedio relativos a estándares de poliestireno, junto con sus fórmulas químicas promedio.

Tabla 3.5. Peso molecular promedio y fórmula promedio

Asfalteno	Mw ^a	C	H	N	S	O	Mw ^b
C1	3066	205	221	1	5	13	3063
Y3	918	64	70	1	1	4	948
P1	1143	80	89	1	1	4	1159
T125	1767	127	125	1	1	5	1775

^a Medido por CET ^b Calculado a partir de la fórmula promedio

En la figura 3.2 se muestran las distribuciones de peso molecular de los asfaltenos analizados.

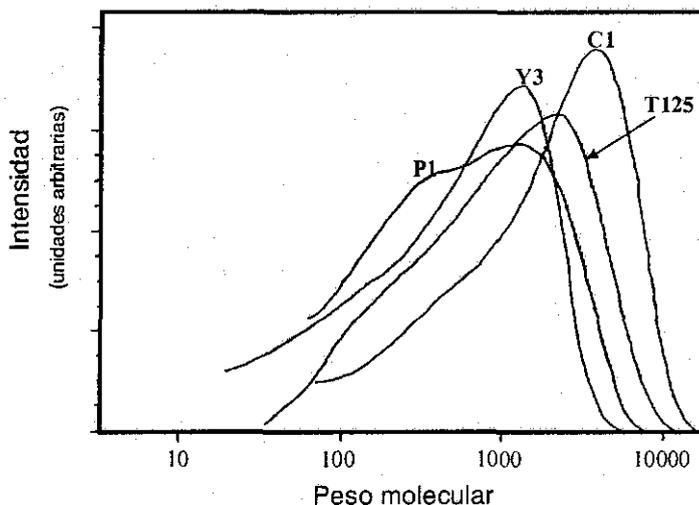


Figura 3.2 Distribución de peso molecular de los asfaltenos de los crudos estudiados

La cola que presentan los cromatogramas de los asfaltenos en la zona de bajo peso molecular resulta de la adsorción de algunas de las especies asfálticas en la fase estacionaria de las columnas. En los cromatogramas de los cuatro asfaltenos se observa también una ligera tendencia hacia la distribución bimodal, la cual aparece como un hombro en la curva alrededor de 500 – 600 g/mol. En trabajos previos esta observación se ha relacionado con la distribución de los asfaltenos entre dos clases: asfaltenos asociantes, los cuales eluyen en forma de agregados con pesos moleculares aparentes altos, y asfaltenos no asociantes, que eluyen en forma de moléculas individuales con pesos moleculares relativamente bajos (Andersen, 1994). Trabajos recientes relativos al estudio del peso molecular de asfaltenos mediante técnicas de fluorescencia, indican que las estructuras promedio pueden tener tamaños alrededor de 750 g/mol en soluciones diluidas (Groenzin y Mullins, 2000). En este caso las distribuciones de la figura 3.2 representan principalmente a especies asociadas, debido a la concentración de la solución de asfaltenos empleada en la determinación (Andersen, 1994). Sin embargo, no debe olvidarse que el material en cuestión es polidisperso y que los problemas relacionados con la separación de fases de los asfaltenos puede deberse a esta polidispersidad que da lugar a un gran número de posibles interacciones moleculares.

Se ha especulado en la literatura que tanto la aromaticidad como las interacciones específicas debidas a ciertos grupos funcionales son las fuerzas responsables de la asociación entre las moléculas de asfaltenos que lleva a la formación de grandes partículas. Para tener una idea de

la distribución de grupos funcionales, así como del esqueleto de carbono - hidrógeno de asfaltenos y resinas se utilizó la espectroscopia infrarroja (EIR). En los espectros de infrarrojo, figura 3.3, se observa al oxígeno presente en grupos funcionales que pueden formar enlaces de hidrógeno como COOH (1700 cm^{-1}), asfalteno T125, y OH ($3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$) en todos, pero especialmente en el asfalteno C1, así como sulfóxido (SO, 1040 cm^{-1}) en los cuatro. Para el asfalteno C1 el gran pico entre 1000 y 1300 cm^{-1} , se supone puede estar relacionado tanto a estructuras de azufre como estructuras oxigenadas, si se toma en cuenta el alto contenido de ambos elementos en este asfalteno en relación con las demás (tabla 3.5).

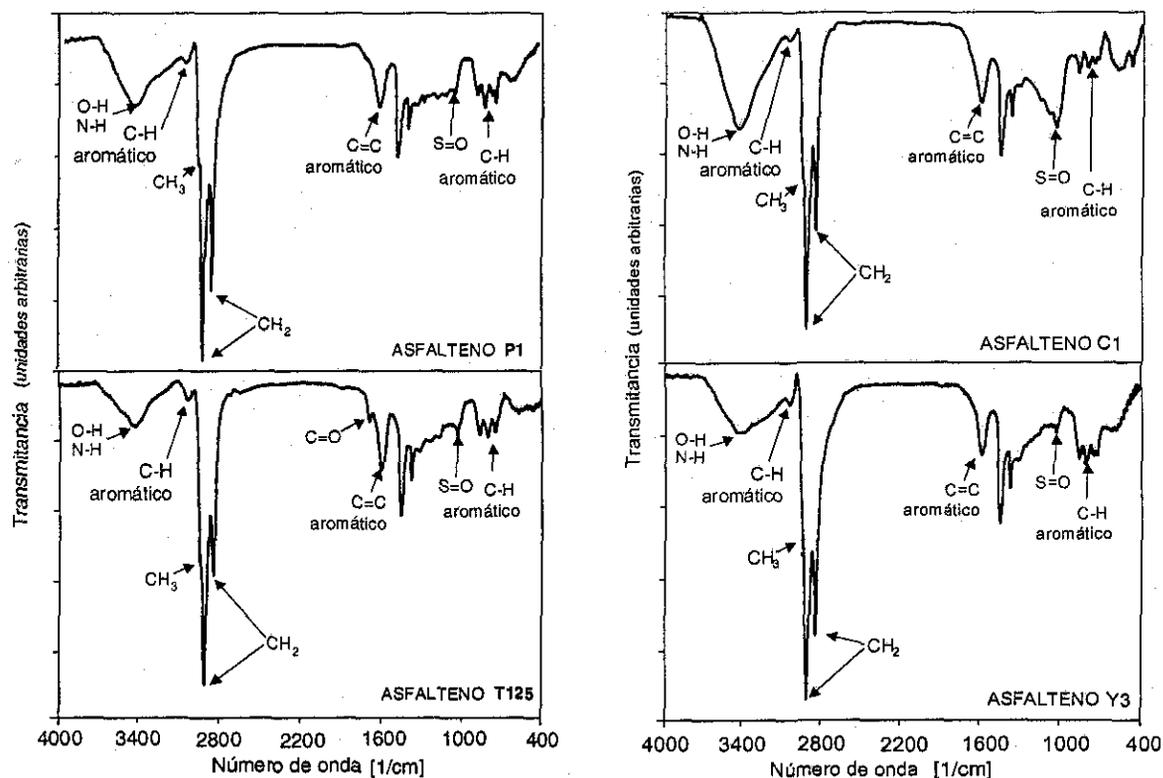


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo de los asfaltenos de los aceites estudiados.

De la región del espectro entre 730 y 900 cm^{-1} correspondiente a la deformación fuera del plano del enlace C-H aromático, se observa que las estructuras aromáticas de los asfaltenos T125, P1 y Y3 son semejantes en términos del número de hidrógenos adyacentes en los anillos aromáticos, donde el pico de 810 cm^{-1} correspondiente a 2 hidrógenos adyacentes es el pico dominante. En el asfalteno C1 el pico predominante es el que corresponde a un hidrógeno adyacente, lo que puede indicar una estructura aromática altamente sustituida o muy condensada. El pico entre $725 - 720\text{ cm}^{-1}$ relacionado con las cadenas alifáticas de más de

cuatro unidades de metileno aparece con intensidad decreciente en los asfaltenos P1, Y3, C1 y desaparece casi por completo en T125, de acuerdo con la tendencia de los valores de la relación H/C. En todos los espectros la región correspondiente a la función O-H y N-H (posible formación de enlace de hidrógeno) alrededor de 3400 cm^{-1} es bastante notable. En todos los espectros se puede observar una cierta presencia de grupos carbonilo ($1700 - 1600\text{ cm}^{-1}$) aunque por su baja concentración no se manifiestan en bandas bien definidas, sino que forman una pendiente suave a lado de la banda de 1600 cm^{-1} del doble enlace conjugado (C=C), sólo en el espectro del asfalteno T125 aparece un pico en 1700 cm^{-1} relacionado con la función ácido carboxílico. La región alquílica de tensión del enlace C-H entre 2800 y 3000 cm^{-1} se ve dominada en los cuatro asfaltenos por los grupos metileno; sin embargo, se debe esperar que estos correspondan a cadenas cortas y así como a estructuras nafténicas. El bajo contenido de grupos metilo de los cuatro asfaltenos permite distinguir con claridad en 3050 cm^{-1} el pico de tensión del enlace C-H aromático, lo que no sucede en el caso de las resinas (cuya caracterización se discutirá más adelante), donde debido a una presencia notable de grupos metilo el pico C-H aromático, aparece dentro de la banda del metilo.

Para los asfaltenos T125 y C1 el esqueleto promedio carbono – hidrógeno se examinó también mediante espectroscopia de RMN ^1H . Los espectros de ambos asfaltenos mostraron aspectos similares. Con base en la integración del espectro de resonancia, los pesos moleculares y el análisis elemental, se calcularon parámetros estructurales promedio, ver tabla 3.6, utilizando las fórmulas empleadas por Speight (1970) las cuales se enlistan en la tabla 2.5.

Tabla 3.6. Parámetros estructurales promedio calculados a partir de RMN de ^1H para los asfaltenos C1 y T125.

Asfalteno	σ	f_A	Φ	R_A	C_{1S}	L
C1	0.46	0.55	0.41	34	21.26	4.32
T125	0.39	0.61	0.42	24	12.69	3.89

f_A , aromaticidad (C_A/C); σ , grado de sustitución del sistema aromático; C, número total de átomos de carbono; C_A , carbonos aromáticos; C_{AP} , carbonos aromáticos periféricos; R, número total de anillos; R_A , anillos aromáticos; C_{1S} , carbonos sustituidos en el sistema aromático; L, longitud promedio de la cadena parafínica; Φ , factor de forma = C_{AP}/C_A ;

Como se puede ver en la tabla anterior, los asfaltenos T125 son ligeramente más aromáticos que los asfaltenos C1, ambos con aromaticidades dentro del intervalo de valores reportados en la literatura para otros asfaltenos (Takegami, *et al.*, 1980; Speight, 1999, capítulo 10). La longitud de las cadenas alquílicas está en el orden de 4 unidades, esto confirma los resultados



de la espectroscopia infrarroja, en la que se observa una respuesta muy pequeña en la banda de 720 cm^{-1} .

Utilizando el método propuesto por Yen *et al.*, (1984) (ver sección 2.6, capítulo 2) los datos de EIR se aplicaron para confirmar los datos de RMN. Estos cálculos se extendieron a los asfaltenos Y3 y P1. El parámetro H_{Me}/H_s representa la proporción de grupos metilo en el total de grupos saturados, lo cual es el promedio recíproco de la longitud promedio de la cadena, suponiendo cadenas alquílicas no ramificadas.

$$\frac{H_{Me}}{H_s} = 2.4 \frac{E_{1380\text{ cm}^{-1}}}{E_{2920\text{ cm}^{-1}}} \quad (3.1)$$

Asumiendo que la señal de RMN de ^1H en la posición gama (H_γ) representa únicamente al hidrógeno de grupos metilo, el resultado obtenido con la fórmula anterior, tabla 3.7, muestra un buen acuerdo en el contenido de metilo entre el valor calculado y la interpretación cualitativa del espectro de IR. Se hicieron otros cálculos con la fracción de H aromática.

$$H_a = 1.1 \frac{E_{3030\text{ cm}^{-1}}}{E_{3030\text{ cm}^{-1}} + E_{2920\text{ cm}^{-1}}} \quad (3.2)$$

En este caso la discrepancia entre la RMN de ^1H y el espectro IR resultó grande, lo cual puede deberse a la proximidad entre las bandas y al posible traslape de varias vibraciones en las regiones del espectro de IR consideradas.

Tabla 3.7. Comparación de los parámetros estructurales derivados de IR y RMN

Asfaltenos	T125	C1	Y3	P1
H_{Me}/H_s IR	0.26	0.21	0.28	0.23
H_γ/H_s RMN	0.21	0.21	-	-
H_a IR	0.07	0.07	0.11	0.07
H_a RMN	0.16	0.11	-	-

En la tabla 3.7 se observa que entre los cuatro asfaltenos estudiados no hay importantes diferencias en la naturaleza de las sustituciones alifáticas alrededor del sistema aromático, el valor de H_{Me}/H_s es muy similar en los cuatro casos. En general, a nivel de los parámetros estructurales promedio analizados, los cuatro asfaltenos considerados no presentan notables diferencia entre ellos.

3.2.3 Caracterización de resinas. En las figuras 3.4a y 3.4b se comparan las distribuciones de peso molecular de las resinas totales respecto de los asfaltenos de los aceites T125 y C1, respectivamente. Como puede verse las resinas T125 y C1 tienen una distribución muy semejante, aunque en las resinas T125 su pico corresponde a un peso molecular ligeramente menor.

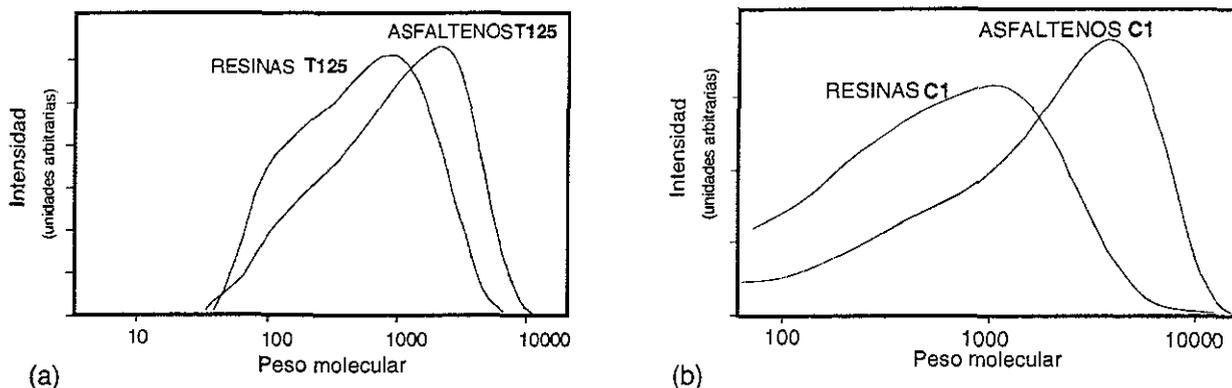


Figura 3.4, Distribución de peso molecular de las resinas totales de los crudos estudiados comparadas con los asfaltenos.

Las fracciones de resinas de los crudos T125 y C1 se separaron en dos fracciones de acuerdo a su polaridad mediante cromatografía de columna abierta. A la fracción menos polar se le llamó A y a la fracción más polar B. En las figuras 3.5a y 3.5b se muestran los espectros de IR de las resinas A y B de los aceites estudiados, en las figuras 3.6a y 3.6b se muestran ampliaciones de la región entre $1750-700\text{ cm}^{-1}$ de los mismos espectros. Un aspecto interesante es la existencia de un grupo más complejo de bandas entre $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de las resinas A, por ejemplo el pico a 1650 cm^{-1} que en el espectro de las resinas B aparece apenas como un pequeño hombro. Las resinas A de ambos crudos contienen componentes carboxílicos como ácidos y cetonas, y un pico alrededor de 1285 cm^{-1} que no aparece en las resinas B ni en los asfaltenos. Christy *et al.*, (1989) reportan espectros de kerógenos, asfaltenos y resinas obtenidos mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa, en los cuales esta banda aparece claramente en muchos de los espectros siendo mucho mayor en las resinas que en los asfaltenos. Aunque esta banda no ha sido identificada con exactitud es probable que corresponda la presencia de aminas aromáticas, $C_{\text{aromático-N}}$ (Nakanishi, 1972; ver tabla 2.3) las cuales parecen formar parte de las resinas, en especial de las menos polares.



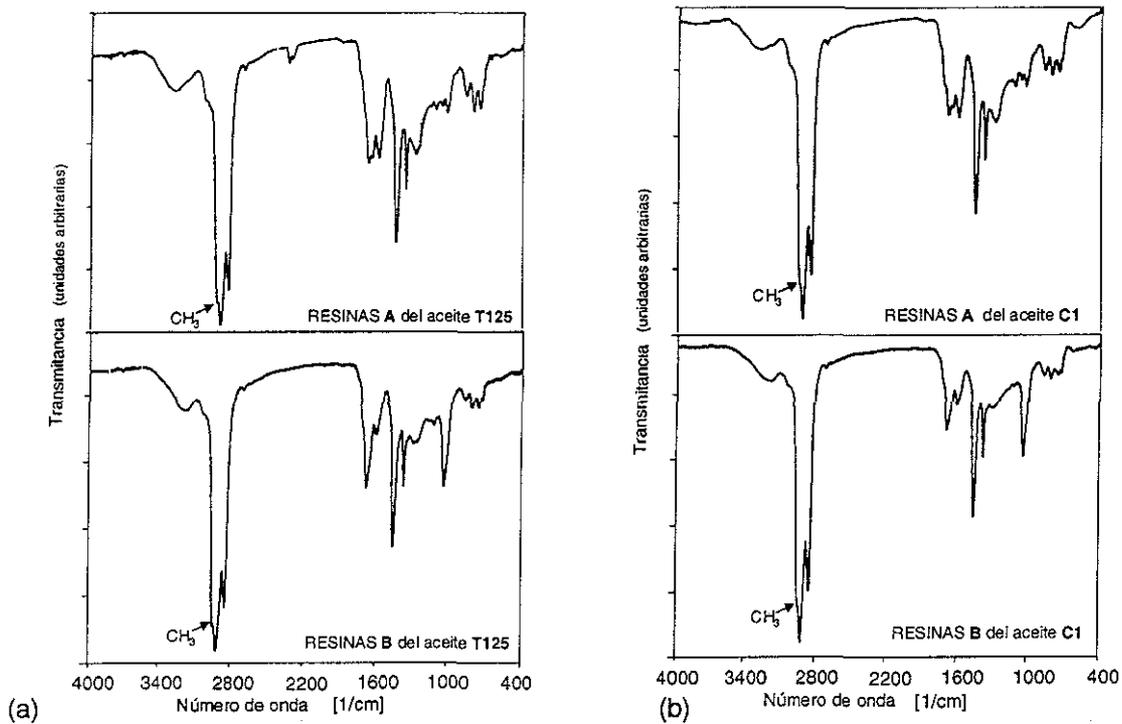


Figura 3.5 Espectros de IR de las fracciones de resinas A y B de los aceites T125 y C1.

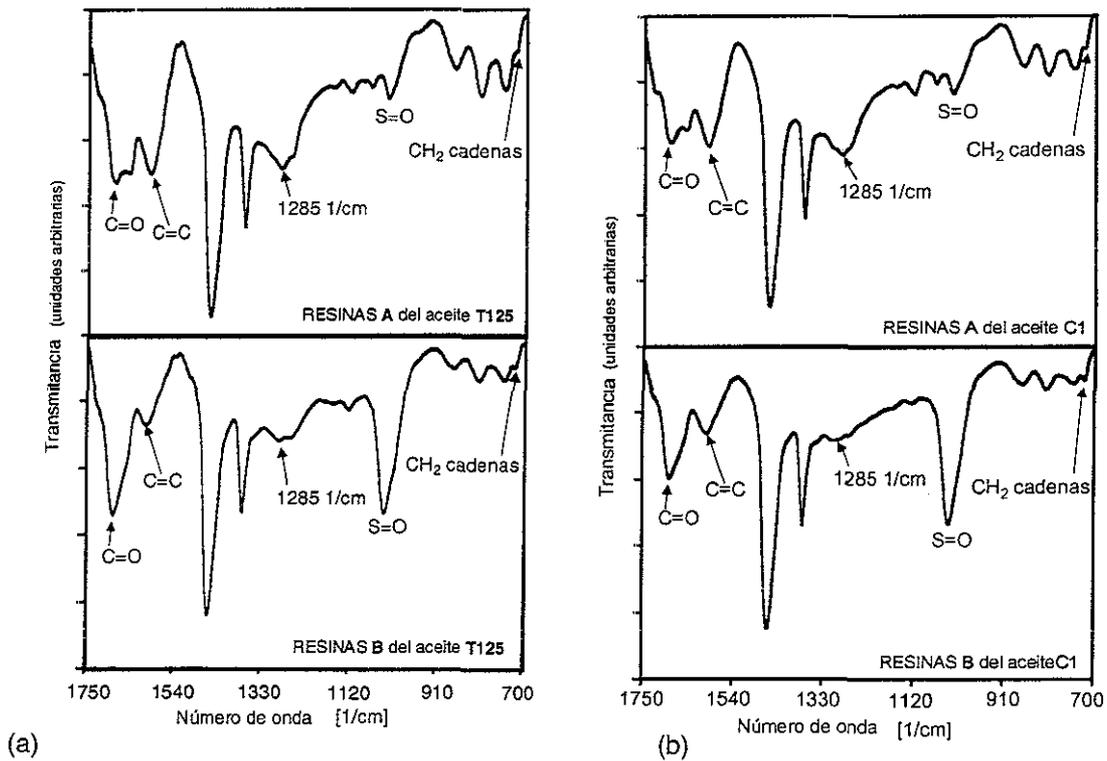


Figura 3.6 Detalle de la región baja de los espectros de IR de las resinas A y B de los aceite T125 y C1

En las resinas A y B de ambos crudos, el pico del grupo metilo a 2950 cm^{-1} se observa como un hombro con una transmitancia muy cercana a la del pico del grupo metileno a 2920 cm^{-1} . Esto, contrario a lo observado en los asfaltenos donde el hombro a 2950 cm^{-1} está muy alejado del pico a 2920 cm^{-1} , indica que el material resinoso tiene un alto contenido de grupos metilo; por otra parte el pico a 720 cm^{-1} correspondiente a las cadenas alquílicas largas es casi imperceptible, conclusión: muy pocas cadenas largas, muchas cadenas cortas y/o ramificadas. La estructura aromática, de acuerdo a los picos en la región entre $900 - 730\text{ cm}^{-1}$, es similar en ambas clases de resinas, ambas muestran una parte aromática menos sustituida y/o menos condensa (más abierta) lo cual se deduce a partir de la presencia de bandas más intensas a 807 y 750 cm^{-1} . La absorbancia en esta región ($900 - 730\text{ cm}^{-1}$) es claramente más alta en las resinas A que en las B, indicando una mayor concentración de protones aromáticos (mayor aromaticidad) en las resinas A, ésta consideración es apoyada también por el hecho de que en las resinas B el pico aromático a 1600 cm^{-1} aparece disminuido en relación al pico vecino (1680 cm^{-1}) correspondiente a grupos carbonilo. Por otra parte los picos de grupos polares, carbonilo y sulfóxido ($\sim 1040\text{ cm}^{-1}$) que tiene una mayor área de absorbancia prominente en las resinas B que en las resinas A, lo que indica que estas últimas son menos polares que las resinas B. A partir de este análisis de los espectros de IR resulta claro que el método de fraccionamiento aplicado efectivamente logró, en ambos aceites, separar a las resinas en dos fracciones específicas distintas. Asimismo, la EIR muestra, según lo indica el parámetro H_{Me}/H_s en la tabla 3.8 que los grupos metilo pueden ser abundantes en las estructuras de estas resinas. Esto señala una falta de cadenas alquílicas largas, las cuales frecuentemente se relacionan con los mecanismos de estabilización atribuidos a estos compuestos. A este respecto puede especularse acerca de la posibilidad de que la falta de colas alquílicas en las resinas, semejantes a las que se pueden encontrar en algunos surfactantes, está relacionada con la baja estabilidad de los asfaltenos en los crudos estudiados.

Tabla 3.8. Parámetros estructurales de las resinas derivados de IR

Resinas	T125-RA	T125-RB	C1-RA	C1-RB
H_{Me}/H_s	0.50	0.45	0.43	0.43

Se observa que el máximo de la banda relacionada con el enlace de hidrógeno ($3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$) presenta un desplazamiento hacia números de onda menores de una fracción a otra en el orden de asfaltenos, resinas A, resinas B. Aunque intuitivamente podría esperarse que las resinas B (las más polares) fueran más parecidas a los asfaltenos, el hecho de que varias especies de los tipos NH y OH contribuyen al espectro en esta región dificulta el análisis de este

desplazamiento, pero podría ser indicativo de un cambio tanto en la fuerza como en el tipo de enlace, pasando, por ejemplo, de un enlace dominante de tipo N-H a un enlace dominante de tipo O-H. Así también, conforme mayor es la fuerza del enlace de hidrógeno, mayor es el desplazamiento de la banda correspondiente hacia longitudes de onda menores, es decir, hacia números de onda mayores.

Se determinó también el contenido de metales de las resinas, tabla 3.9. El nivel de metales es prácticamente el mismo en las fracciones A y B del crudo C1, mientras que en las resinas del crudo T125 las resinas A presentan un contenido total de metales ligeramente mayor que las resinas B.

Tabla 3.9. Contenido de metales en las fracciones de resinas A y B (ppm)

	C1-RA	C1-RB	T125-RA	T125-RB
Cr	---	---	4.1	3.8
Fe	---	---	25.6	20.0
Sr	---	---	0.11	0.11
Cu	---	6.10	11.3	24.5
Ni	30.8	28.7	---	6.4
V	---	11.0	22.5	7.9
Zn	64.0	56.4	44.5	23.7
Total	94.8	102.2	108.11	86.41

3.3 CONCLUSIONES

Cuando se estudia la relación entre el fenómeno de la precipitación de asfaltenos durante la producción de un crudo y su composición, es importante recordar que en la mayoría de los casos sólo se precipita una pequeña fracción del asfalteno total, la cual puede representar tanto como 100 ppm del crudo total (Aquino-Olivos *et al.*, 2000), de aquí la importancia de estudiar con más detalle las subfracciones de asfaltenos y resinas, y no detenerse solamente en el análisis de las fracciones totales.

Se estudiaron fracciones de asfaltenos y resinas de cuatro crudos mexicanos de la región sur (Tabasco) los cuales presentan problemas de formación de depósitos de asfaltenos durante su producción. Como resultado de estos estudios se identificaron los siguientes mecanismos que causan la precipitación de los asfaltenos. Se observó que a pesar de que la proporción de resinas respecto a los asfaltenos es alta en los cuatro crudos, la estabilidad de los asfaltenos es baja (formación de depósitos en tuberías de producción). Las resinas estudiadas carecen de cadenas alquílicas largas. Suponiendo que la presencia de colas alquílicas largas en las resinas

contribuye a su poder estabilizador al ofrecer una mayor interferencia estérica a la agregación de moléculas de asfalteno, es claro que estas resinas tienen muy poca actividad en este sentido. Al mismo tiempo un alto contenido de hidrocarburos saturados (> 50% peso) convierte a estos aceites en disolventes pobres para los asfaltenos; sólo como referencia, crudos pesados tipo maya que no han presentado problemas de precipitación durante su extracción tienen una concentración de hidrocarburos saturados entre 15 y 27 % peso (Lira-Galena *et al.*, 2001). Una de las fuerzas que inducen la precipitación en los cuatro aceites es un alto contenido de hidrocarburos ligeros (C1 a C5) (> 50 % mol) en los cuales los asfaltenos, y una fracción importante de resinas, son totalmente insolubles. En contraste, muchos crudos estables (sin precipitación de asfaltenos) presentan concentraciones de hidrocarburos ligeros < 30 % mol (de Boer *et al.*, 1995). El alto contenido de hidrocarburos ligeros se manifiesta en la notable diferencia entre las presiones de burbuja y de fondo del yacimiento, así como la baja densidad de los aceites a condiciones de yacimiento; esta condición provoca fuertes cambios en la densidad del aceite conforme éste asciende por la tubería de producción, lo cual ha sido postulado como uno de los fenómenos principales que inducen la precipitación de asfaltenos (Hammami *et al.*, 2000; Aquino-Olivos *et al.*, 2001; Shields, 2001).

Se desarrolló una técnica para el fraccionamiento de resinas basada en la diferencia de polaridad de las fracciones, la cual generó patrones de separación muy similares en términos de rendimiento y naturaleza de las fracciones en los dos crudos donde se aplicó, y permitió además, obtener fracciones de resina con claras diferencias en su naturaleza molecular, particularmente en la concentración de protones aromáticos y en el contenido de grupos funcionales carbonilo y sulfóxido, las cuales pudieron ser detectadas a través de la EIR.

Al estudiar y comparar las fracciones totales de los asfaltenos de distintos crudos, las diferencias no se logran apreciar con claridad, a excepción de ciertos detalles como en el caso del asfalteno C1 y el asfalteno T125. Estas pequeñas diferencias no permiten establecer los aspectos de la estructura molecular de estos asfaltenos que lleva a la precipitación.

3.4 TRABAJOS FUTUROS

Posteriores estudios deben incluir petróleos crudos con diferentes propiedades físicas y de composición, que no presenten problemas de precipitación durante la producción junto con crudos problemáticos, a fin de hacer posible la comparación tanto de las características físico-

químicas de los aceites como de las propiedades moleculares de los asfaltenos y resinas entre crudos estables e inestables, y poder elucidar las diferencias que determinan el comportamiento de cada uno de ellos.

Es muy importante continuar con la caracterización de las resinas del petróleo, ya que es un campo que no ha sido explorado lo suficiente y donde podrían encontrarse las bases para el desarrollo de una solución operativa al problema de la precipitación de asfaltenos en instalaciones de producción. En este sentido y con base en la experiencia de este trabajo, se ve necesario continuar con el fraccionamiento de las resinas, el cual puede hacerse en base a la polaridad, pero considerando al menos tres fracciones más, lo cual se puede lograr siguiendo la misma secuencia de disolventes utilizada aquí. Otro método que puede resultar ventajoso, por el tipo de fracciones que se obtendrían es la cromatografía HPLC utilizando resinas de intercambio iónico como fase estacionaria para obtener separaciones en términos de resinas ácidas, básicas, neutras y anfóteras, cuya caracterización molecular puede ser importante para aclarar los mecanismo de interacción entre resinas y asfaltenos, y definir la base molecular de la actividad de las resinas como inhibidores de la precipitación.

3.5 APÉNDICE: METODOLOGÍAS PARA LA CUANTIFICACIÓN Y OBTENCIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS DEL PETRÓLEO CRUDO.

3.5.1 Procedimiento para la obtención de asfaltenos en pequeñas cantidades con propósitos de cuantificación. El procedimiento que a continuación se describe se basa en las mismas consideraciones que se aplican y describen en el procedimiento anterior. El diagrama de flujo de este procedimiento se muestra en la figura 3.7.

Mezcla inicial de aceite crudo y precipitante. En un matraz de 125 mL se pesan una muestra de entre 0.5 y 1.0 g de aceite crudo, y se agregan 40 mL de heptano por cada gramo de muestra.

Agitación. Dado el pequeño volumen (< 50 mL) es más conveniente utilizar para la homogeneización de la mezcla un agitador ultrasónico durante 20 minutos.

Tiempo de reposo. Se tapa perfectamente el matraz y se dejar reposar en un lugar fresco, alejado de la luz durante al menos 6 horas, siendo lo más recomendable 16.

Filtrado. Se pesa una membrana de filtración de 0.45 μm resistente al heptano. Para esta operación se debe utilizar un equipo de filtración succión de vacío adecuado al diámetro de la membrana de filtración. Se agita manualmente el matraz a fin de crear una suspensión de las partículas de asfalteno en el heptano y se vierte el líquido sobre el matraz de manera rápida, pero controlada para evitar pérdidas de sólido. Se lavan tanto el matraz como el sólido atrapado en el filtro con un exceso de precipitante hasta que heptano salga completamente incoloro. Se recomienda evitar que la torta de asfalteno se seque a fin de que durante el lavado el precipitante se distribuya uniformemente sobre todo el material.

Secado y pesado. Una vez que el precipitante escurre incoloro del filtro, se recomienda dejar que la succión seque parcialmente el sólido, la torta debe quedar algo húmeda para que el asfalteno pegado al vidrio del equipo de filtración se pueda desprender fácilmente. El filtro con el asfalteno obtenido se separa cuidadosamente del arreglo de filtrado y se coloca sobre un vidrio de reloj que se introduce en un horno con vacío a una temperatura máxima de 70 °C por alrededor de 16 horas. Al final se deja enfriar el filtro con el asfalteno a la temperatura ambiente

dentro del horno con vacío o en un desecador. Finalmente se lleva a pesar. En este punto se registra el peso 1.

Re-disolución del sólido. Se desprende todo el sólido de filtro y se vierte en un vaso con 100 mL de tolueno o diclorometano. Se lava el filtro con el disolvente seleccionado hasta que este escurra incoloro y el filtro quede en su color original. La solución se somete a 15 minutos de agitación ultrasónica.

Re-filtrado. Se pesa una nueva membrana de filtración de 45 μm y se coloca en un arreglo de filtración con succión de vacío. La nueva solución de asfaltenos en tolueno o diclorometano se filtra y se lava el filtro con exceso de disolvente hasta que éste salga completamente incoloro. Se recomienda aprovechar la succión para secar el filtro. Si la solución se hizo con diclorometano, este secado por succión es suficiente para secar completamente el filtro.

Secado y pesado. Se coloca el filtro en un horno con el máximo vacío a una temperatura de 70 °C durante 3 horas si el disolvente fue tolueno y sí se secó parcialmente con la succión del vacío. Al final se deja enfriar el filtro con el asfalteno hasta la temperatura ambiente dentro del horno con vacío o en un desecador, después de lo cual se lleva a pesar. En este punto se registra el peso 2 (este peso corresponde a los carbenos, carboides e impurezas inorgánicas).

Cuantificación.

$$\% \text{ peso de asfaltenos en el aceite} = \frac{(\text{Peso 1} - \text{Peso 2})}{\text{Peso de muestra de aceite}} * 100$$

A.1

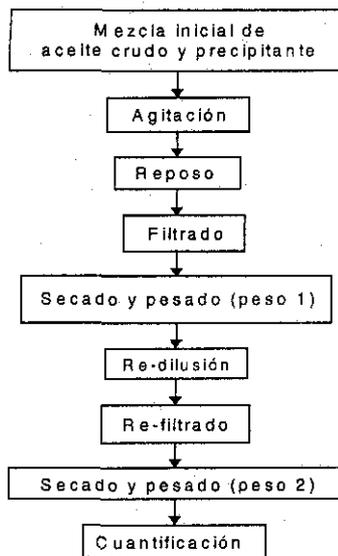


Figura 3.7 Diagrama de bloques de la cuantificación de asfaltenos petróleo crudo

3.5.2 Procedimiento para la obtención de asfaltenos en grandes cantidades. El diagrama de flujo de este procedimiento se muestra en la figura 3.8

Mezcla inicial de aceite crudo y precipitante. En los métodos estándar publicados para la separación de asfaltenos (ASTM D-893, ASTM D-2006, ASTM D-2007, ASTM D-3279, ASTM D-4124, IP 143 y Syncrude), el pentano y el heptano normales son utilizados como agentes precipitantes. Sin embargo, conforme los métodos han evolucionado se ha observado una tendencia a cambiar el uso del pentano por el de heptano debido principalmente a las restricciones de volatilidad (particularmente en localidades muy por arriba del nivel del mar) y a la necesidad de una mayor consistencia en la composición del material precipitado hacia los componentes más pesados e insolubles del petróleo. Por estas razones se recomienda el uso del heptano normal como agente precipitante.

Actualmente ha quedado establecido (Speighit, 1999, capítulo 10) que una relación precipitante/aceite de 30 mL/g es adecuada para obtener un precipitado estable, ya que un gran exceso de precipitante no incrementa la cantidad o modifica la composición del precipitado. Sin embargo, un mayor volumen de precipitante por gramo de aceite facilita la solubilidad de las fracciones de aceite que pudieran quedar atrapadas en el precipitado, por lo que se recomienda utilizar de 40 mL a 50 mL de precipitante por 1 g de crudo.

Agitación. A fin de garantizar una buena separación de los asfaltenos del resto del aceite es necesario lograr una mezcla totalmente homogénea entre el crudo y el precipitante facilitando el intercambio de materia entre los agregados y el medio. Para lo anterior se recomienda utilizar ya sea un mezclador magnético o de aspas, por al menos 1 hora o 15 minutos si se utiliza un agitador ultrasónico, antes de dejar reposar la mezcla.

Tiempo de reposo. Se ha establecido también que debido a que los procesos de agregación y precipitación son dinámicos y alcanzar el equilibrio puede tomar algo de tiempo, se debe dejar reposar la mezcla al menos durante 6 horas, aunque lo más recomendable es considerar un periodo de reposo de 16 horas.

Filtrado. Para un filtrado rápido y efectivo, sobre todo cuando se espera recuperar cantidades de sólido mayores a 1 g se recomienda utilizar un filtro de papel Whatman no. 42 auxiliándose con succión de vacío, y lavar el sólido durante la filtración con un exceso de precipitante. Al inicio de la filtración es inevitable que se cuele por los poros o los bordes del papel parte del sólido, por lo que se recomienda un segundo filtrado del líquido a fin de recuperar todo el sólido. Si se evita que la torta de asfalteno formada sobre el filtro se seque y fisure, se puede aprovechar para hacer sobre ella el segundo filtrado, pero si esto resulta muy complicado, el segundo filtrado se puede hacer a través de un filtro de membrana de 0.45 μm , siempre y cuando no se haya pasado demasiado material sólido, en cuyo caso es mejor usar otro filtro de papel. Para que el lavado del sólido en este paso sea efectivo es necesario evitar que la torta de asfalteno se seque y se formen grietas debido a la succión del vacío, esto con el fin de que el precipitante se reparta sobre todo el material retenido y lo lave de manera uniforme.

Re-disolución y re-precipitación del sólido. A fin de eliminar una parte importante de los restos de aceite se recomienda redissolver el sólido para luego filtrarlo. Para redissolver el sólido se puede utilizar tolueno o diclorometano en una proporción de al menos 10 mL de disolvente por 1 g de sólido. Para re-precipitar se agrega una proporción de entre 30 y 50 mL de precipitante por g de solución, manteniendo agitación constante durante al menos 1 hora.

Separación del precipitado. Se deja reposar la mezcla mínimo 6 horas (preferiblemente 16), después de las cuales se repite la filtración de la mezcla utilizando filtro de papel Whatman no. 42 y succión de vacío. Con este tipo de filtro la filtración es relativamente rápida por su tamaño de poro ($\approx 2.5 \mu\text{m}$) pero se pasan algunas partículas al principio del proceso (en lo que se forma

la torta de sólido), por lo que se recomienda un segundo filtrado del líquido a fin de recuperar todo el sólido. Si se evita que la torta se seque y fisure, se puede aprovechar para hacer sobre ella el segundo filtrado, pero si esto resulta muy complicado, el segundo filtrado se puede hacer a través de un filtro de membrana de 0.45 μm (siempre y cuando no se haya pasado demasiado material sólido).

Secado y pesado del material precipitado. El material retenido en el filtro se debe secar para pesarlo. El secado se debe hacer en un horno con vacío a una temperatura entre 60 y 80 °C, durante al menos 4 horas. Una vez seco se pesa.

Lavado intensivo del precipitado. Para remover los restos de los solubles en heptano coprecipitados con los asfaltenos, se debe efectuar un lavado intensivo con heptano del sólido precipitado. Este lavado consiste en:

- i. **Mezcla de sólido y precipitante:** Agregar al sólido mínimo 100 mL de heptano por cada gde material precipitado.
- ii. **Agitación ultrasónica:** La mezcla de asfalteno y heptano se debe agitar con ultrasonido durante 20 minutos a fin de facilitar la transferencia de los co-precipitados al heptano.
- iii. **Centrifugación:** El (los) recipiente(s) con la suspensión de asfaltenos en heptano se somete a 20 minutos de centrifugación a 2000 rpm o más.
- iv. **Decantación.** Se decanta el heptano sucio. Se regresa al paso (i).

Prueba de color del precipitante. El proceso de lavado se repite hasta que el heptano sucio decantado queda con un color amarillo pálido, y no se percibe ya la disminución de tonalidad después de tres ciclos de lavado. Por lo general, para asfaltenos procedentes de aceites pesados se requieren alrededor de 15 ciclos de lavado, y menos ciclos para crudos ligeros.

Secado, pesado y envasado del asfalteno. Una vez eliminados los coprecipitantes, el asfalteno obtenido se seca en un horno con el mayor vacío posible a una temperatura máxima de 70 °C, por alrededor de 16 horas. Para esto se recomienda, secar durante unas 4 horas el asfalteno en los recipientes donde fue centrifugado y luego sacarlo de los recipientes ya semi-seco y extenderlo sobre una o varias "charolas" o superficies limpias de papel aluminio o vidrio, previamente taradas, y reanudar el proceso de secado. Con esto se facilita la total eliminación del heptano y el posterior pesado del material. El asfalteno completamente seco y pesado se deberá almacenar en recipientes de vidrio color ámbar perfectamente cerrados, los cuales

deberán colocarse en un ambiente seco, oscuro, preferentemente a una temperatura máxima de 15 °C y, de ser posible, dentro de una atmósfera inerte de nitrógeno o argón.

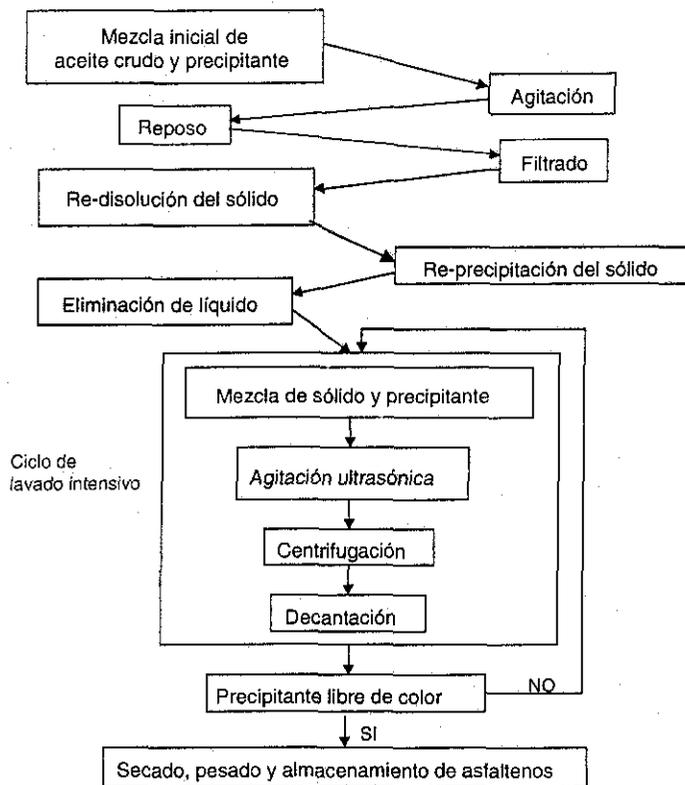


Figura 3.8 Diagrama de flujo de la separación de grandes cantidades de asfaltenos

3.5.3 Obtención de resinas. Para obtener las resinas, en una primera separación se extrajeron todos los compuestos polares del aceite desasfaltado mediante su adsorción en tierra de Fuller (la tierra de Fuller es una variedad de arcilla). Se diluyeron 20 g de aceite desasfaltado en 700 mL de éter de petróleo, a esta mezcla se le agregaron 40 g de tierra de Fuller y se mantuvo con agitación y calentando a reflujo constante durante 1 h. A continuación la mezcla fue filtrada y la tierra de Fuller se lavó con éter de petróleo. La fracción polar y una parte de la fracción aromática del aceite quedaron adsorbidas en la tierra Fuller. Las resinas se extrajeron de la tierra de Fuller lavando ésta con una solución diclorometano-metanol 4 :1 (v/v) hasta que la solución quedo incolora.

BIBLIOGRAFÍA

- Andersen, S.I. "Concentration Effects in HPLC-SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes." *J. Liquid Chromatography*, **15**, p.4065, (1994).
- Aquino-Olivos, M.A.; Lira-Galeana, C. y Andersen, S.I. "Comparación entre asfaltenos de muestras vivos y muertas de los mismo crudos." Reporte interno, Instituto Mexicano del Petróleo, (2000).
- Aquino-Olivos, M.A.; Buenrostro-Gonzalez, E. Andersen, S.I. y Lira-Galena, C. "Investigation of Inhibition of Asphaltene Precipitation at High Pressure Using Bottomhole Samples." *Energy & Fuels*, **15**, p.236, (2001).
- Carbognani, L., Orea, M., y Fonseca, M. "Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils." *Energy & Fuels*, **13**, p. 351, (1999).
- Christy, A.A.; Dahl B. and Kvalheim, O.M. "Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy." *Fuel*, **68**, p. 430, (1989).
- De Boer, R.; Leeloyer, K.; Eigner, M. y van Bergen, A. "Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors." *Soc. Pet. Eng. P. & F.*, (February), p. 55, (1995).
- Groenzin, H y Mullins, O. "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy & Fuels*, **14**, p. 667, (2000).
- Hammami, A.; Phelps, C.H.; Monger-McClure, T. and Little, T.M. "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility." *Energy & Fuels*, **14**, p.14, (2000).
- Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." *Soc. Pet. Eng. J.*, **24**, (June), p. 283, (1984).
- Islam, M.. R. "Role of Asphaltenes on Oil Recovery and Mathematical Modeling of Asphaltene Properties." En *Asphaltenes and Asphalts 1, Development in Petroleum Science*, **40**: p. 249, (1994).
- Lira-Galena, C., Ramirez-Jaramillo, E.; Mendoza de la Cruz, J.L.; Buenrostro-Gonzalez, E. y Ríos-Reyes, A. "Estudio de los crudos del activo Kumaloozap." Reporte del Proyecto F., Instituto Mexicano del Petróleo, (2001).
- Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy*, Practical. Nankodo Company Ltd. Japan, 1972.
- Shields, D. "Predicting Asphaltene and Wax Deposition Problems in Mexican Wells." *Offshore*, Septiembre., pp 84-86, (2000).

- Speight, J.G. "A Structural Investigation of the Constituents of Athabasca Bitumen by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy." *Fuel*, **49**, p. 76, (1970).
- Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York (1999).
- Takegami, Y.; Watanabe, Y.; Suzuki, T.; Mitsudo, T., y Itoh, M. "Structural Investigation on Column-chromatographed Vacuum Residues of Various Petroleum Crudes by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." *Fuel*, **59**, p.253, (1980).
- Yen, T.F.; Wu, W.H. and Chilingar, G. V. "A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy." *Energy Sources*, **7**, p. 203, (1984).

CAPÍTULO 4

CORRELACION ENTRE SOLUBILIDAD Y ESTRUCTURA MOLECULAR DE ASFALTENOS EN MEDIOS POLARES Y NO POLARES

RESUMEN

En este capítulo se separaron asfaltenos de un petróleo crudo tipo Maya (crudo pesado), estos asfaltenos se diluyeron en tolueno para luego fraccionarlos induciendo su precipitación, en un caso con un precipitante polar (acetona) y en otro con un precipitante no polar (n-heptano). Los dos conjuntos de fracciones obtenidos se caracterizaron utilizando cromatografía de exclusión de tamaño (permeación en gel), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, análisis elemental, resonancia magnética nuclear de protones. Los resultados muestran que las fracciones precipitadas con acetona tienen mayores diferencias estructurales entre ellas, que las fracciones precipitadas con n-heptano. Se encontró que el tamaño promedio de las regiones aromática y de sustituciones alifáticas de cada una de las fracciones está correlacionado con la solubilidad de los asfaltenos de tal manera que entre menor sea la región aromática y mayor las sustituciones alifáticas, mayor será la solubilidad. En la precipitación con el disolvente polar (acetona), se observó que la polaridad del medio tiene un efecto importante en la solubilidad y composición de las fracciones, lo cual se refleja en las importantes diferencias en las tendencias de la agregación y la distribución de heteroátomos. Esta clase de experimentos puede proporcionar explicaciones del papel de las propiedades estructurales de los asfaltenos en la solubilidad de éstos en medios polares y no polares.

ABSTRACT

Asphaltenes separated from Maya crude oil was diluted in toluene and later fractionated by solubility in polar (acetone) and non-polar (n-heptane) precipitating solvents. The two sets of derived fractions were characterized using size exclusion chromatography (sec), Fourier transformed infrared spectroscopy (ftir), elemental analysis, and proton nuclear magnetic resonance (^1H nmr). The results show that the acetone-precipitated asphaltene fractions have larger structural differences than the n-heptane fractionated asphaltene. The average size of aromatic and aliphatic-substitution regions of each fraction was also found to correlate with asphaltene solubility. The smaller the aromatic region is, and the larger the aliphatic substitutions are, the greater the solubility. For the polar precipitating solvent (acetone), the polarity of the medium has an important effect on solubility and composition of the fractions, which is reflected in remarkable differences in their aggregation tendencies and heteroatom distribution. These experiments may provide further explanations as to the role of structural properties on solubility of asphaltene in polar and non-polar media.

4.1 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

La fracción asfáltica del petróleo crudo es tan compleja y polidispersa que es difícil describirla con precisión si toda ella es analizada como un solo componente. Las propiedades promedio de la fracción asfáltica total no proporcionan información suficiente para establecer los mecanismos de la agregación, y los modelos de estructura molecular derivados de ellas tienen una representatividad limitada dada la enorme variedad de especies que forma esta fracción. Una alternativa es estudiar a los asfaltenos separándolos en fracciones a partir de alguna propiedad como solubilidad, polaridad, peso molecular u otra.

Se utilizaron los asfaltenos de un crudo pesado, tipo maya de la región marina sur al que se denominó KUHM, el cual no presenta problemas de deposición en campo. Se escogió este crudo por su alta concentración de asfaltenos (9.7 % peso) lo que facilita la obtención de las cantidades de asfalto necesarias para el fraccionamiento y la caracterización.

4.1.1 Fraccionamiento de asfaltenos. En la bibliografía se pueden encontrar una amplia variedad de métodos para agrupar las moléculas de asfaltenos y resinas en varias fracciones en función de alguna propiedad específica. En el capítulo 2, sección 2.4.2 se presenta una revisión de estos métodos. En este trabajo se decidió utilizar el método de fraccionamiento por solubilidad por tratarse de un método sencillo que permite agrupar y separar los asfaltenos en clases de distinta solubilidad, siendo ésta la propiedad de interés en el caso del problema de la precipitación de asfaltenos. El objetivo es establecer una correlación entre las características moleculares de las fracciones de asfalto y su solubilidad, y entender el efecto combinado de las propiedades del medio y la naturaleza de los asfaltenos sobre los mecanismos de precipitación.

El método empleado consistió en preparar soluciones de asfalto en tolueno a una concentración de 2.0 % peso de asfalto, para garantizar la solubilidad total de éste (se sabe que el límite de solubilidad en tolueno se alcanza en concentraciones alrededor del 10 % peso (Andersen, 2000)). Se buscó un disolvente prácticamente no polar con una constante dieléctrica cercana a la del aceite que dispersara totalmente al asfalto y que sin ser muy volátil fuere relativamente fácil de eliminar de las fracciones precipitadas, el disolvente que cumplió con todos estos requisitos fue el tolueno. A fin de modificar la naturaleza del medio disolvente se seleccionaron dos precipitantes en los cuales los asfaltenos son prácticamente insolubles, y que

representan dos extremos de polaridad: heptano y acetona. De esta forma se generaron dos mezclas distintas disolvente – precipitante: tolueno – heptano y tolueno – acetona. Para obtener las fracciones de asfaltenos se modificó por etapas la composición de la mezcla disolvente – precipitante, incrementando la fracción peso de precipitante en pasos de 0.1, principiando con una composición de 0.8 fracción peso de disolvente y 0.2 de precipitante hasta llegar a 0.1 de disolvente y 0.9 de precipitante. Las precipitaciones se llevaron a cabo en tubos de centrífuga tipo pera de 100 mL para facilitar la recuperación de las fracciones precipitadas. En cada paso, luego de agregar el precipitante, se homogeneizó la mezcla disolvente – precipitante – asfalteno mediante agitación ultrasónica durante 5 minutos; a continuación se dejó reposar el sistema durante 16 horas, después de las cuales se sometió a centrifugación a 2500 rpm durante 30 minutos a fin de separar el asfalteno precipitado. Con mucho cuidado, para evitar pérdidas, la solución de asfalteno no precipitado se trasvasó integra a un tubo limpio previamente pesado, agregándose a continuación la cantidad de precipitante correspondiente a la siguiente etapa de composición. El asfalteno retenido en el fondo del tubo se secó al vacío a una temperatura de 70 °C, se pesó y se caracterizó. Tanto durante el reposo como en la centrifugación, los tubos se mantuvieron perfectamente cerrados por lo que las pérdidas por evaporación del disolvente y el precipitante se consideraron despreciables, esto permite suponer que la composición de la mezcla es constante y conocida en todo momento. En la figura 4.1 se esquematiza este procedimiento de separación. De acuerdo a este procedimiento, la primera fracción precipitada es la más insoluble ya que se separó de la solución con la menor perturbación del medio. De esta forma, en cada paso de composición, las fracciones obtenidas eran más solubles que la fracción del paso anterior, hasta llegar a la fracción más soluble la cual ya no precipitó a pesar de que la fracción peso de precipitante era de 0.9.

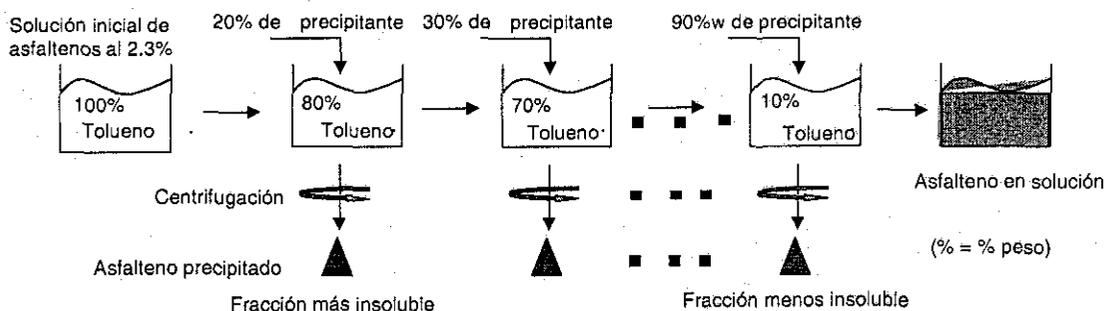


Figura 4.1 Procedimiento para el fraccionamiento de asfaltenos

4.1.2 Técnicas de caracterización. Para obtener la distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio tanto del asfalto total como de cada una de sus fracciones se aplicó la técnica de cromatografía de permeación en gel. Como fase móvil se utilizó THF. Con el objeto de disminuir el problema de la adsorción de los asfaltenos en el material de empaque de las columnas cromatográficas, se empleó una sola columna mezclada de alta resolución waters styragel HR 4E con capacidad para distribuir moléculas de pesos moleculares entre 50 y 100000 g/mol. Las muestras para inyección se diluyeron en THF al 5 % peso. Para obtener la curva de calibración, peso molecular vs. tiempo de elusión, se utilizaron estándares comerciales de poliestireno con pesos entre 400 y 37000 g/mol. El utilizar una sola columna de permeación mezclada permitió que la curva de calibración fuera una función lineal del tiempo de elusión en el intervalo de pesos moleculares de interés.

Para el análisis elemental de C, H, O y N se utilizó la misma técnica que para los asfaltenos totales y resinas del capítulo 3 (ver sección 3.1.2).

La RMN ^1H se llevó a cabo en un equipo JEOL Eclipse 300 operando a una frecuencia de 300 MHz para protones. Se utilizó TMS (tetrametil silano) como referencia de desplazamiento cero y CDCl_3 como disolvente. La muestra consistió en soluciones de concentraciones entre 20 y 100 mg/mL de la fracción de asfalto dependiendo de la disponibilidad de material.

La EIR se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet 710. Todas las muestras se aplicaron en forma de película pues se observó que de esta manera se obtenían espectros mejor definidos que si se utilizaba la técnica de la pastilla de KBr. Para formar la película se preparó una solución concentrada de asfalto en tolueno, luego se aplicaron varias gotas sobre la

superficie de cristal del porta muestras del espectrómetro, el tolueno se eliminó por evaporación hasta formar la película. El tolueno tiene la ventaja de que al evaporarse forma películas uniformes, pero es difícil eliminarlo totalmente de la muestra. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

La espectroscopia de FS se realizó en un espectrómetro de fluorescencia Perkin – Elmer LS50B utilizando una $\Delta\lambda$ de 20 nm (Andersen, 1990; Benkhedda *et al.*, 1992). Con objeto de minimizar los efectos de atenuación de la fluorescencia debidos a la concentración del soluto (ver sección 2.9.4, capítulo 2) las muestras de las fracciones se disolvieron en tolueno grado espectro a una concentración de 5 mg / L igual para todas las fracciones. Se utilizó tolueno en vez de otros disolventes no cromóforos como ciclohexano, debido a problemas de solubilidad de las fracciones de asfalteno.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las fracciones del asfalteno separadas se etiquetaron con nombres clave que identifican la combinación disolvente – precipitante y la concentración de precipitante a partir de las cuales fueron obtenidas. A fin de facilitar la presentación y discusión de resultados se hará referencia a cada una de las fracciones mediante sus nombres clave que aparecen en las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1 Fracciones precipitadas con la mezcla Tolueno – Heptano: Serie TE

% peso de precipitante	Fracciones de asfalteno								
	20	30	40	50	60	70	80	90	
			TE4	TE5	TE6	TE7	TE8	TE9 <i>precipitada</i>	TESOL <i>en solución</i>
Fracción peso de cada fracción respecto al asfalteno total	0.005	0.007	0.064	0.375	0.170	0.144	0.057	0.041	0.160

Tabla 4.2 Fracciones precipitadas con la mezcla Tolueno – Acetona: Serie TA

% peso de precipitante	Fracciones de asfalteno								
	20	30	40	50	60	70	80	90	
	TA2	TA3	TA4	TA5	TA6	TA7	TA8	TA9 <i>precipitada</i>	TASOL <i>en solución</i>
Fracción peso de cada fracción respecto al asfalteno total	0.012	0.183	0.349	0.136	0.142	0.071	0.014	0.026	0.068

4.2.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (CET) con detector UV. En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran los cromatogramas de las fracciones obtenidas a partir de las mezclas tolueno-heptano y tolueno-acetona. En estas figuras se pueden observar las primeras diferencias en tiempos de retención (peso molecular) entre las fracciones de asfaltenos precipitadas con las mezclas disolvente – precipitante estudiadas.

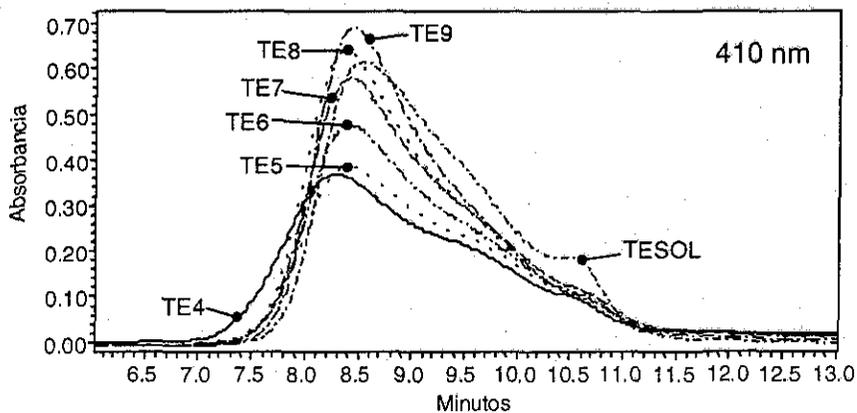


Figura 4. 2. Cromatogramas de las fracciones precipitadas con las mezclas tolueno – heptano

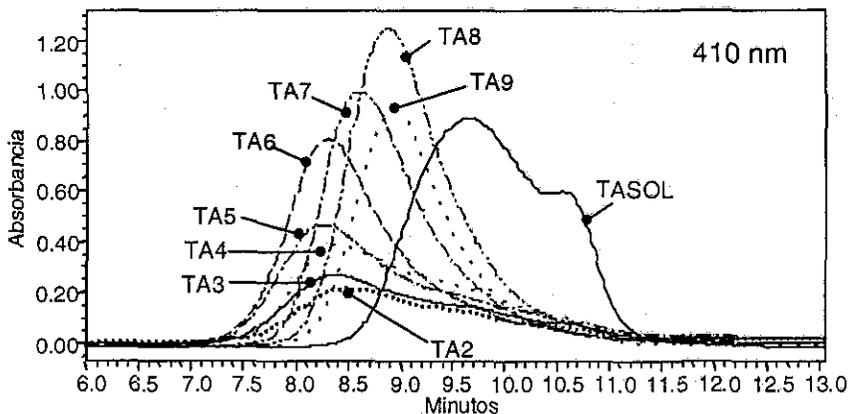


Figura 4.3. Cromatogramas de las fracciones precipitadas con las mezclas tolueno - acetona

Las fracciones precipitadas con acetona presentan una cierta separación en tiempos de retención (figura 4.3); mientras que los cromatogramas de las fracciones precipitadas con heptano (figura 4.2) están todos agrupados bajo el cromatograma de mayor absorción, presentando mínimas diferencias en los tiempos de retención de los máximos de sus cromatogramas. La diferencia en tiempos de retención habla de las diferencias en el peso o tamaño molecular promedio de las fracciones y en este sentido, la diferenciación más clara

entre fracciones de distinta solubilidad se logró precipitando con acetona a los asfaltenos disueltos en tolueno.

Distribución de peso molecular. A partir de los cromatogramas y de la curva de calibración determinada en base a los tiempos de retención de estándares poliestireno, mediante la aplicación de las fórmulas que se describen en el apéndice del capítulo 2 (sección 2.9.1), se calcularon los pesos moleculares promedio y la polidispersidad de las fracciones estudiadas.

La polaridad de los asfaltenos, su tendencia a la asociación, el hecho de que se trata de una mezcla de moléculas de muy diversas formas y la dificultad para encontrar un estándar de calibración que refleje tal heterogeneidad, son factores que hacen que los resultados obtenidos por la CET, en el caso de los asfaltenos, sean útiles para establecer tendencias y hacer comparaciones, ya que los promedios de peso moleculares obtenidos por esta técnica, los cuales se muestran en las tablas 4.3 y 4.4, no necesariamente corresponden a los promedios reales de los pesos de las moléculas o los agregados y sólo dan una idea aproximada.

Tabla 4.3. Resultados de la cromatografía CET, serie TE

Fracciones	Mn	Mw	Mp	Polidispersidad
TE4	1016	4359	4978	4.3
TE5	786	3180	4142	4.0
TE6	824	3166	4102	3.8
TE7	834	3171	4062	3.8
TE8	1004	3400	4342	3.4
TE9	959	3057	3872	3.2
TESOL	861	2677	3481	3.1

Tabla 4.4. Resultados de la cromatografía CET, serie TA

Fracciones	Mn	Mw	Mp	Polidispersidad
TA2	781	3185	3627	4.1
TA3	793	3539	4225	4.5
TA4	913	4174	5306	4.6
TA5	1159	4361	5293	3.8
TA6	1427	5003	4808	3.5
TA7	1157	2739	3088	2.4
TA8	899	1955	2062	2.2
TA9	883	1802	1871	2.0
TASOL	335	706	669	2.1

Por la definición de los diferentes promedios obtenidos a partir de las distribuciones de peso molecular (sección 2.9.1, capítulo 2), el peso molecular promedio número, M_n , es sensible a cambios en los pesos moleculares bajos de la mezcla, mientras que el peso molecular promedio peso, M_w , es muy influenciado por la presencia de las fracciones de moléculas de alto peso molecular, ya que depende no solamente de la cantidad de moléculas de cada especie sino también del peso de cada una de las especies. M_p es el peso molecular correspondiente al volumen o tiempo de elusión del pico de mayor intensidad del cromatograma y representa el peso molecular del componente o fracción más abundante en la mezcla. En las figuras 4.4 y 4.5 se grafican las tendencias de los pesos moleculares promedio número y promedio peso de las fracciones de las series TA y TE

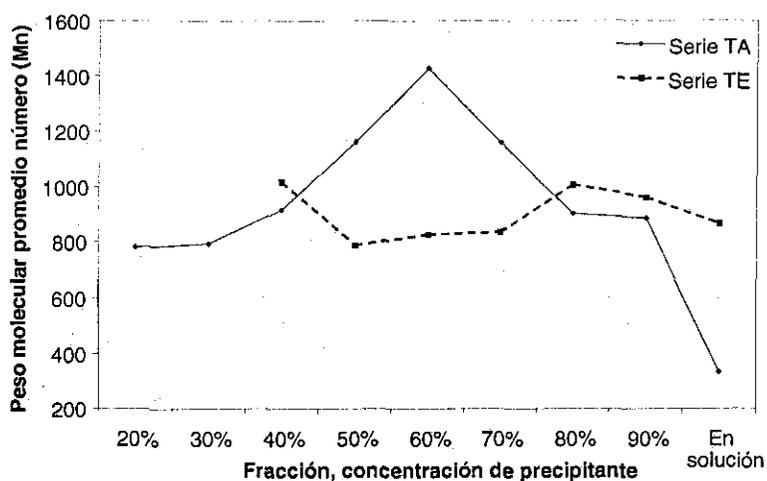


Figura 4.4. Peso molecular promedio número

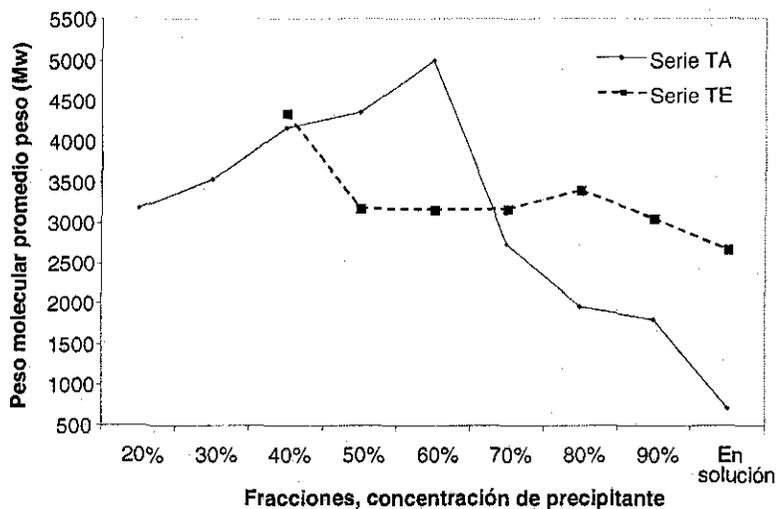


Figura 4.5. Peso molecular promedio peso

Considerando la gran diferencia del valor de M_n con respecto a M_w y M_p , y tratando de relacionar esto con el hecho de que en las muestras inyectadas al cromatógrafo coexisten monómeros y agregados de asfaltenos, se establece la siguiente suposición: M_n por ser sensible principalmente a los pesos moleculares bajos de la mezcla, podría relacionarse con las moléculas individuales y corresponder aproximadamente al peso promedio de los monómeros, asimismo el peso molecular M_w que depende principalmente de las especies de alto peso molecular podría relacionarse con los agregados y corresponder aproximadamente al peso promedio de éstos, y finalmente el peso molecular M_p correspondería al peso del tipo de agregado más abundante en la muestra.

El peso promedio M_n de las fracciones TE oscila entre 800 y 1000 (20% de variación respecto del valor más alto), mientras que el promedio peso, M_w , varía en un intervalo mayor, 4359 a 2677 (39% de variación), y muestra una tendencia a disminuir con la solubilidad de las fracciones, dado que M_w se supone relacionado con los agregados, esta tendencia implica que en las fracciones TE5 y más solubles, la proporción de agregados moleculares disminuye respecto a la fracción menos soluble, TE4, manteniendo un valor más o menos constante hasta la fracción más soluble TESOL donde esta proporción vuelve a disminuir. La variación de M_p en esta serie confirma lo anterior, M_p en TE4 es de 4978 que bien puede corresponder a agregados formados por entre 4 y 5 moléculas (considerando a $M_n=1016$ como el peso molecular promedio de los monómeros de asfalto en esta fracción), mientras que en TESOL la subfracción o componente más abundante tiene un peso de 3481 que podría corresponder a agregados moleculares formados por 4 moléculas. Estos posibles valores de monómeros que forman agregados señalan que la tendencia a la asociación es casi la misma en todas las fracciones precipitadas con heptano.

En las fracciones de la serie TA el valor de M_n oscila entre 300 y 1450 (79% de variación), mientras que el valor de M_w oscila entre 5003 y 706 (86% de variación). M_w presenta una variación respecto a la solubilidad mejor definida que la que presenta M_n , esto podría significar que el tamaño de los monómeros no está muy relacionado con la solubilidad, pero sí con su tendencia a la asociación. De acuerdo con estos resultados, la proporción de especies de alto peso molecular en las fracciones TA disminuye drásticamente a partir de TA7 y continúa bajando hasta llegar a su valor mínimo en la fracción más soluble TASOL. Esto queda confirmado con la variación de M_p , la cual indica que en las fracciones de solubilidad intermedia (TA4 a TA6) las especies con mayor presencia (mayor fracción peso) son aquellas con peso

molecular alrededor de 5000, lo que correspondería a agregados de entre 4 y 5 monómeros, mientras que en las fracciones más solubles, por ejemplo TA7, las especies con mayor presencia son aquellas con pesos moleculares del orden 3088, equivalente a agregados de entre 2 y 3 monómeros, y en TASOL las especies con mayor presencia tienen pesos moleculares de 669 lo que implica que se trata principalmente de monómeros.

La polidispersidad en la serie TE varía muy poco manteniéndose en valores por arriba de 3 en todas las fracciones, pero muestra una tendencia a la baja conforme aumenta la solubilidad. Esta tendencia se observa mucho más pronunciada en la serie TA a partir de la fracción TA5, ya que entre las fracciones más insolubles (TA2 a TA4) la polidispersidad aumenta con la solubilidad. Estos resultados inducen a pensar que el grado de asociación varía mínimamente entre las fracciones precipitadas con heptano y de manera importante en las precipitadas con acetona.

Presencia de porfirinas de V y Ni. Las porfirinas de vanadio y níquel, las cuales se concentran en las fracciones de asfaltenos y resinas del petróleo, absorben energía en la región del espectro UV de 410 nm conocida como banda de Soret (Sugihara y Bean, 1962, Andersen, 1994). En los cromatogramas de las figuras 4.2 y 4.3, los cuales corresponden a esta longitud de onda, se observa, sobre todo en las fracciones que permanecen en solución, un hombro o segundo pico redondeado cuyo máximo está alrededor de los 10.55 minutos, el cual indica la presencia de las porfirinas de Ni y V cuyo tamaño molecular es relativamente pequeño dentro de las fracciones asfálticas. Una forma indirecta de medir su concentración relativa es integrar el área del pico centrado alrededor de los 410 nm en el espectro de absorción de UV (Sugihara y Bean, 1962) correspondiente a su tiempo de elusión (ver figura 4.6).



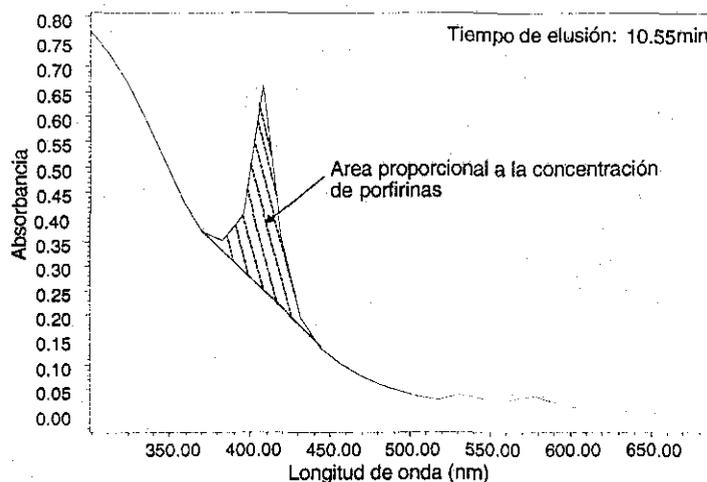


Figura 4.6. Integración del área bajo la banda de Soret de espectro UV de la fracción TASOL

En la figura 4.7 se gráfica el valor de estas áreas para las fracciones precipitadas de las series TE y TA.

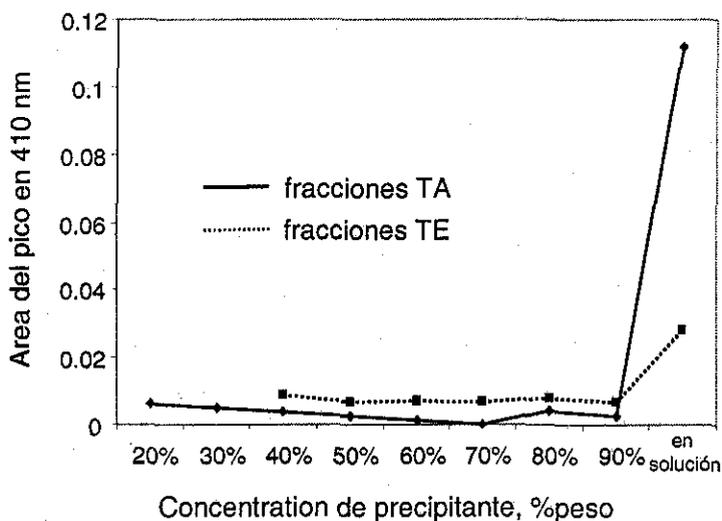


Figura 4.7. Áreas del espectro de absorción (UV) en la banda de Soret correspondiente a las porfirinas de Ni y V en las fracciones de asfalto.

Dos cosas en particular se pueden observar en esta figura, la primera es que el área mayor, es decir, la mayor concentración de porfirinas en las dos series corresponde a las fracciones que permanecen en solución. Y la segunda es que las fracciones precipitadas con acetona a partir de la solución en tolueno presentan la menor concentración de porfirinas pues éstas se concentran casi totalmente en la fracción que permanece en solución al final del

fraccionamiento (90% acetona -10% tolueno). Estos resultados podrían ser indicativos de que las porfirinas al ser los componentes más solubles de la fracción asfáltica, probablemente actúan como co-solventes para el resto de las moléculas de asfalto menos solubles, facilitando su dispersión tanto en el crudo original como en soluciones de asfalto. Con este resultado se hace evidente el buen papel de la acetona como agente para la separación y concentración de las moléculas de porfirinas de la fracción asfáltica, ya que al parecer estas moléculas son particularmente solubles en ella.

Distribución de estructuras aromáticas. A bajas longitudes de onda todos los cromóforos aromáticos absorben energía y contribuyen al cromatograma, conforme aumenta la longitud de onda los cromóforos aromáticos con estructuras pequeñas dejan de absorber energía por lo que a grandes longitudes de onda (> 450 nm) los cromatogramas se deben principalmente a la absorción de los cromóforos con estructuras aromáticas de gran tamaño (4 o más anillos). De acuerdo a la ley de Beer, el área total de un cromatograma (absorción total) o la absorción máxima son proporcionales a la cantidad de cromóforos presentes, siempre y cuando la concentración de la muestra no rebase cierto valor. Utilizando estas ideas, es posible obtener un índice de la abundancia relativa de estructuras aromáticas grandes en la muestra, dividiendo el área total del cromatograma correspondiente a 600 nm, (longitud de onda para los grandes sistemas aromáticos) entre el área total del cromatograma a 310 nm (longitud de onda para todos los sistemas aromáticos de la muestra). En la figura 4.8 se grafica este índice para las fracciones de las series TE y TA.

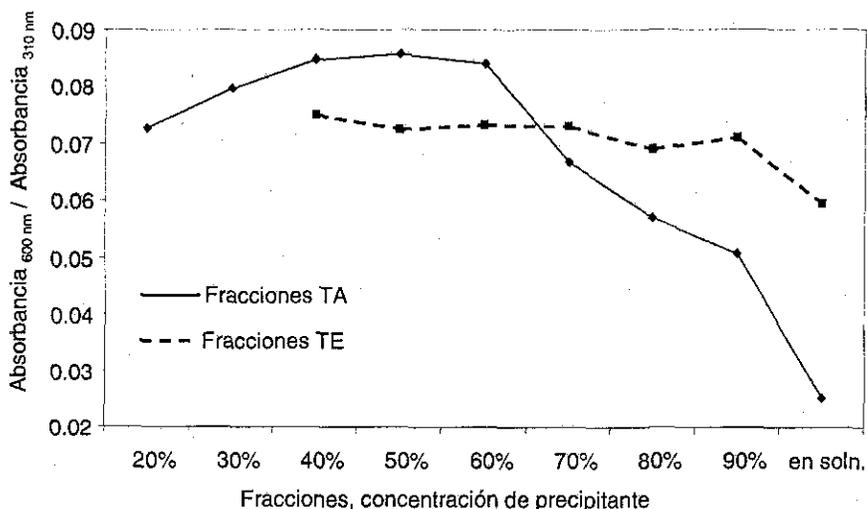


Figura 4.8 Índice de sistemas aromáticos grandes

La figura anterior muestra como las fracciones precipitadas con heptano presentan una variación muy pequeña en su composición aromática, aunque la proporción de estructuras aromáticas grandes tiene una suave tendencia a la baja conforme aumenta la solubilidad de las fracciones. Por otra parte las fracciones precipitadas con acetona muestran una variación mucho más amplia en su composición aromática, se observa que las fracciones de solubilidad intermedia (TA4, TA5 y TA6) tienen la mayor proporción de estructuras aromáticas grandes, en particular TA5 y TA6, lo cual es congruente con su alto peso molecular promedio, ya que las estructuras aromáticas grandes ofrecen una mayor área para el reconocimiento molecular a través de los planos aromáticos, lo que favorece la formación de apilamientos de moléculas que dan lugar a los agregados estables, esto significa menor solubilidad y mayor peso molecular aparente.

4.3.2 Espectroscopia infrarroja (EIR). En la figura 4.9 se presentan los espectros de la EIR de la serie de fracciones separadas con las mezclas tolueno – heptano (TE), y en la figura 4.10 los espectros de la serie separada con las mezclas tolueno – acetona (TA). Los espectros de ambas series son muy semejantes a los espectros de otros asfaltenos reportados en la literatura (Yen *et al.*, 1984; Christy *et al.*, 1989; Calema *et al.*, 1995), y no presentan grandes diferencias entre ellos, excepto por algunos picos que pueden ser significativos en la región de 1800 y 800 cm^{-1} .

Región entre 3600 y 3100 cm^{-1} . En ambas series de fracciones esta región tiene muy poca definición. En la fracción menos soluble de la serie TE es prácticamente plana, mientras que en las fracciones TE5, TE7, TE8, y particularmente en TESOL se observa una banda ancha en forma de colina suave cuya cima está entre 3300 y 3200 cm^{-1} , indicando la presencia de moléculas con grupos N-H y O-H con posibilidad de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares así como grupos N-H libres (tabla 2.3). En la serie TA, esta misma banda aparece con más definición en las fracciones TA5, TA6, TA8, TA9, y de manera especial en TASOL. Estos resultados parecen indicar que en ambas series, las moléculas con grupos OH y NH se concentran en las fracciones de mayor solubilidad y en menor medida en las de solubilidad media.

Región entre 3000 a 2750 cm^{-1} . Las bandas de tensión del enlace C-H alifático no presentan grandes diferencias entre una fracción y otra. En todos los casos se observan los mismos picos característicos de esta región (ver tabla 2.3). En la serie TE se observa que la distancia entre el

hombro a 2950 cm^{-1} y el pico a 2920 cm^{-1} disminuye conforme aumenta la solubilidad, salvo en la fracción TE9. Algo similar ocurre entre las fracciones de la serie TA, donde también la fracción más soluble, TASOL, es la que presenta la menor diferencia en altura entre ambos picos. Esto significa que en ambos casos las fracciones más solubles contienen en proporción una mayor cantidad de grupos CH_3 , lo cual puede indicar un mayor grado de sustitución de las estructuras aromáticas así como una menor presencia de anillos nafténicos o la existencia de cadenas alifáticas ramificadas en caso de que el grado de sustitución determinado por otros medios sea bajo.

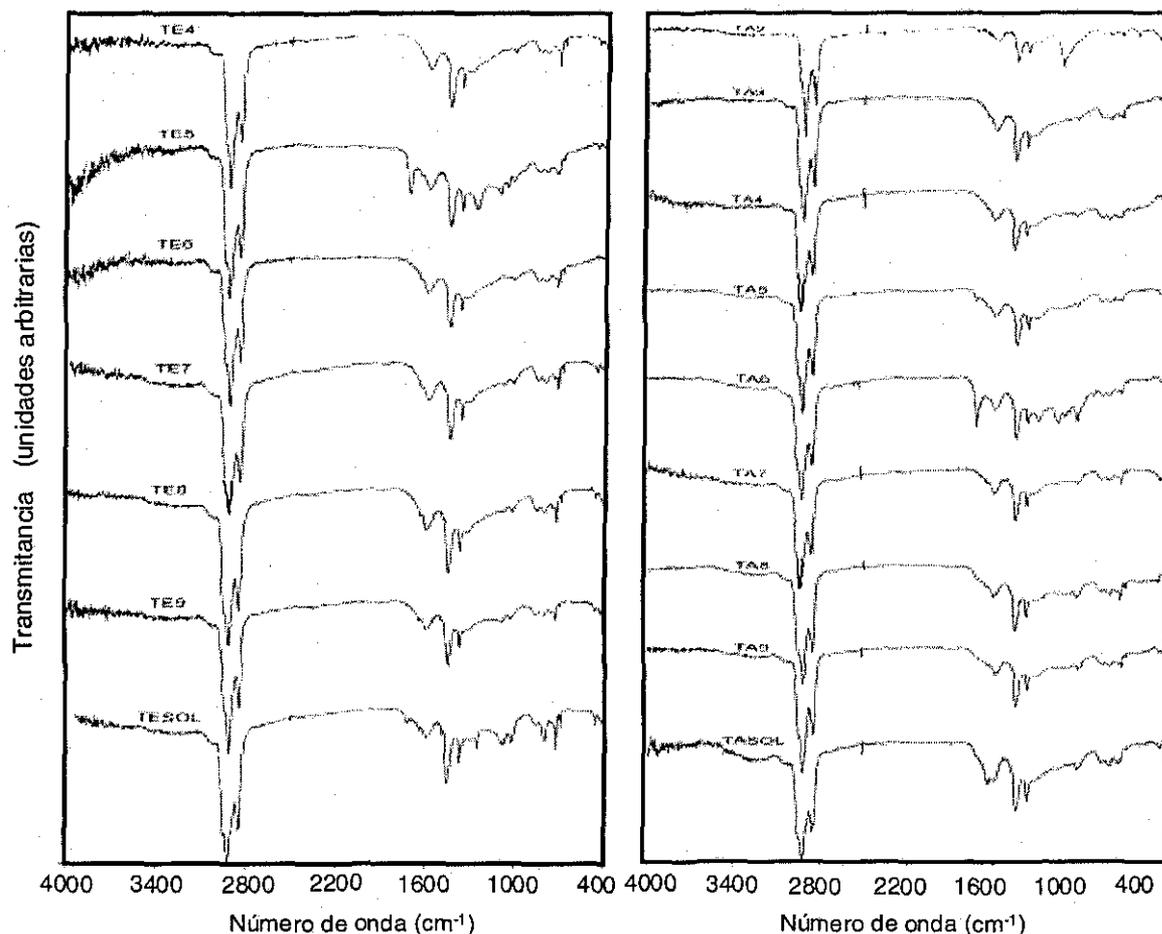


Figura 4.9 Espectros de EIR de las fracciones TE Figura 4.10 Espectros de EIR de las fracciones TA

Región entre 1800 y 1640 cm^{-1} . En esta región, correspondiente a las bandas de los grupos carbonilo (RCOR , RCHO , RCOOH , RCOOR , RCO-N-), se comienzan a observar diferencias que distinguen a algunas de las fracciones. Por ejemplo, en la serie TE, las fracciones TE5 y TESOL presentan un pico bien definido alrededor de 1732 cm^{-1} atribuible a la presencia de

grupos éster, R-CO-O-R o Ar-CO-O-Ar (tabla 2.3). En todas las fracciones de la serie TE se observa un hombro alrededor de 1650 cm^{-1} que en las fracciones más solubles, TE8 a TESOL, se llega a definir como un pico pequeño, el cual pudiera corresponder a alguna clase de amida (primaria, $-\text{CONH}_2$, secundaria, $-\text{CONHR}$, o terciaria, $-\text{CONRR}$) en su forma asociada a otros carbonilos altamente conjugados como por ejemplo estructuras de tipo quinona. Por otra parte, en las fracciones de la serie TA, las fracciones TA2, TA5 y TA6 presentan un pico alrededor de 1724 cm^{-1} , pequeño en TA2 y TA5 pero muy grande en TA6, el cual podría corresponder a la banda del grupo aldehído (CHO) o a una forma no asociada de ácido carboxílico, Ar-COOH, o incluso, considerando un ligero corrimiento del espectro, al extremo de la banda del grupo cetona (CO). En los espectros de las fracciones más solubles en acetona, TA8, TA9 y TASOL, aparece una serie de hombros entre 1700 y 1640 cm^{-1} , los cuales indican la presencia de moléculas con grupos funcionales carboxílicos o incluso, por la posición, grupos amina; TASOL presenta un pico con máximo en 1648 cm^{-1} cuya intensidad supera la del pico del enlace C=C aromático, que pudiera corresponder a la banda del grupo amida primaria o a la suma de las contribuciones de otros grupos funcionales como estructuras tipo quinona puenteadas con ácido carboxílico o incluso dobles enlaces conjugados de sistemas de tipo porfirínico.

Región entre en 1640 y 1300 cm^{-1} . En esta región donde aparecen las bandas del doble enlace conjugado y las deformaciones del enlace C-H en grupos metilo y metileno, no se observa ninguna característica particular que haga evidente alguna diferencia entre las fracciones, tanto de la serie TA como TE.

Región entre 1300 y 900 cm^{-1} . Esta región corresponde a una gran cantidad de bandas no resueltas donde además se presenta el traslape de bandas relacionadas con los enlaces C=C, C=O, y la deformación C-H. Aquí algunas fracciones presentan aspectos característicos que las distinguen notablemente del resto de las fracciones de sus respectivas series. En la serie TE, las fracciones TE5 y TESOL se distinguen por que solo en ellas se observan varios picos bien definidos: el primero y más alto en 1287 cm^{-1} y 1259 cm^{-1} , respectivamente, los cuales corresponderían a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo funcional éster, cuyo carbonilo ya fue identificado en la región correspondiente, pero también es posible que esté relacionado con el grupo éter (C-O-C), así mismo pudiera indicar la presencia de aminas aromáticas (Ar-N); el siguiente pico, que solo aparecen en la fracción TE5 en 1125 cm^{-1} , no tiene una identificación clara en el caso de los asfaltenos, ya que por su posición correspondería al grupo sulfona (R-SO₂-R') el cual, de acuerdo a lo reportado por Waldo *et al.*

(1992) en su estudio del azufre en los asfaltenos mediante espectroscopia de absorción de rayos X, es una estructura que de manera natural estaría en concentraciones sumamente bajas (aunque no se puede asegurar que los resultados de Waldo *et al.* se pueden generalizar a los asfaltenos de cualquier clase de petróleo crudo). Este pico puede tener varios orígenes: una impureza que contaminó la fracción, la oxidación de la fracción durante su manipulación o la presencia efectiva de sulfonas en esta fracción. TE5 como TESOL tienen otro pico en 1076 cm^{-1} y 1082 cm^{-1} , respectivamente, que tampoco está claramente identificado, ya que este número de onda puede corresponder a una de las posibles bandas del grupo éter (C-O-C) o a la banda de las aminas alifáticas (R-N), aunque esto último es poco probable puesto que esta clase de aminas aparece en concentraciones muy bajas o nulas en los asfaltenos (Mitra-Kirtley *et al.*, 1993). Finalmente el pico a 1034 cm^{-1} el cual aparece en todas las fracciones de la serie TE, muy probablemente corresponde a la banda del grupo sulfóxido (S=O), la duda con este grupo es si existe de manera natural en el asfalteno o es resultado de un proceso de oxidación cuando el asfalteno o el mismo crudo son expuestos al aire, ya que se ha demostrado que los sitios preferentes de oxidación en los asfaltenos son precisamente los átomos de azufre (Waldo *et al.*, 1992) y en estas fracciones el azufre es el heteroátomo más abundante. En cuanto a las fracciones de la serie TA, en esta región todas presentan el pico correspondiente al grupo sulfóxido entre 1034 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , y se distinguen por sus picos particulares las fracciones TA2 y TA6. La fracción TA2 (la menos soluble) presenta un pico muy prominente con máximo en 1137 cm^{-1} , varias son las posibilidades: podría tratarse del enlace C-O de la función éster pero el carbonilo detectado no aparece en la posición correspondiente, otra posibilidad es que corresponda a un grupo fenol (Ar-OH) lo cual sería congruente dada la presencia de la banda de los hidróxidos asociados intermolecularmente en 3300 cm^{-1} , también es posible que la presencia del grupo éter contribuya a este pico. Estas tres posibilidades, entre otras, son congruentes con la posición en el espectro, pero no lo son con la intensidad, ya que la concentración que deberían tener cualquiera de estos tres grupos funcionales en la fracción TA2 como para generar tal absorción tendría que ser muy superior a la que se espera de estos grupos dentro de la fracción asfáltica, por lo que una cuarta posibilidad es considerar que la muestra está contaminada con alguna clase de material mineral, posiblemente un aluminosilicato, que haya burlado la purificación inicial y que se precipitó junto con esta primera fracción. La fracción TA6 es la otra fracción que se distingue en esta serie por sus varios picos en esta región: el primero en 1301 cm^{-1} puede deberse a la presencia de grupos de ácido carboxílico asociados intermolecularmente formando dímeros, lo cual es congruente con la fuerte presencia de ácido carboxílico libre (1724 cm^{-1}); los siguientes tres picos: 1168, 1125 y

1097 cm^{-1} , pueden interpretarse de varias maneras por lo que sólo se señalará que podrían corresponder a grupos polares de oxígeno como éter o éster y de nitrógeno como aminas alifáticas.

En la tabla 4.5 se presenta el resumen de la descripción de los espectros de las series TE y TA concentrando la información en las bandas de los grupos polares que marcan las diferencias entre las fracciones estudiadas.

Región entre 900 y 700 cm^{-1} . Por lo que toca a esta región relacionada con la deformación del enlace C-H aromático, todas las fracciones de la serie TE y TA presentan un pico agudo en la banda de 731 cm^{-1} que en muchos casos sobresale por encima de los demás de esta región; este pico corresponde a una estructura con cinco hidrógenos aromáticos adyacentes, la cual no es parte del asfalteno si no que corresponde al residuo del tolueno con el cual cada fracción fue diluida para poder formar la película que se aplicó sobre la placa porta-muestra del espectrómetro, de manera que este pico se debe descartar del análisis de esta región del espectro. En la tabla 4.6 se presenta una descripción con base en las bandas correspondientes a los diferentes números de hidrógenos adyacentes.

Casi todas las fracciones presentan las mismas tres bandas correspondientes a una estructura aromática abierta o kata condensada tipo 124, sólo la estructura aromática de TESOL difiere de esta geometría. En la serie TE se observa una tendencia en la que conforme aumenta la solubilidad de la fracción, la banda de 4 hidrógenos adyacentes va disminuyendo (TE7 a TE9) hasta desaparecer en TESOL mientras que la banda de 2 hidrógenos adyacentes se convierte en la banda predominante. Una estructura aromática tipo 12 no sustituida correspondería, de acuerdo a la figura 2.8 (capítulo 2), a un arreglo circular de anillos aromáticos de alto peso molecular; sin embargo, esta clase de arreglo es poco probable, sobre todo por el peso molecular promedio de esta fracción, en cambio es muy posible que se trate de estructuras aromáticas sustituidas con cadenas alifáticas o anillos nafténicos en tal forma que los hidrógenos aromáticos adyacentes se encuentran en la periferia del sistema aromático en pares o aislados. Las fracciones TA más solubles (TA7 a TASOL) muestran una tendencia hacia el predominio de la banda de 2 hidrógenos adyacentes, lo que puede indicar un mayor grado de sustitución alifática en estas fracciones.



Tabla 4.5. Posición de las bandas de grupos polares en las fracciones estudiadas

	TE4	TE5	TE6	TE7	TE8	TE9	TESOL		
Enlace de H (-NH o -OH) intermolecular y NH libre		3350		3300	3300				3322
C=O de éster, probable de aldehído, cetona o Ar-COOH		1732							1732
-N-H de amidas (Probable de otros carbonilos altamente conjugados tipo-	1640	1647	1647	1653	1647	1652			1653
C-O de éster (Otros probables: C-O-C, Ar-N)		1287							1259
O=S=O (probable)		1125							
C-O-C de éter (Otros probables: C-N alquil aminas)		1076							1082
S=O	1027	1034	1027	1033	1034	1030			1034
	TA2	TA3	TA4	TA5	TA6	TA7	TA8	TA9	TASOL
Enlace de H (-NH o -OH) intermolecular y NH libre				3350	3300	3280	3300	3249	3274
C=O de éster:									1737
C=O de aldehído (Otros probables Ar-COOH, Cetona)	1724			1726	1724				
-N-H de amidas (Probable de otros carbonilos altamente conjugados tipo-quinona)		1638	1653	1648		1650	1639	1647	1648
-COOH asociado					1301				
C-O de éster (Otros probables: C-O-C, Ar-N)									1259
Probables: C-O, Ar-OH, C-O-C, R-N (o alguna impureza mineral)	1137				1168				1153
O=S=O (probable)					1125				
S=O	1032	1032	1030	1031	1034	1029	1037	1032	1030
Negritas: banda fuerte									
Gris: banda débil									

Tabla 4.6 Número y posición (cm^{-1}) de las deformaciones C-H aromáticas de las fracciones de asfalto estudiadas.

Fracción	Átomos de H adyacentes por anillo aromático					Número tipo
	Aislado	2	3	4	5	
TE4	858	809		745		124
TE5	865	809		745		124
TE6	865	808		745		124
TE7	864	807		751		124
TE8	864	808		752		124
TE9	863	802		749		124
TESOL	865	801				12
TA2	865	800		742		124
TA3	859	814		746		124
TA4	855	808		747		124
TA5	864	808		747		124
TA6	865	815		752		124
TA7	863	811		748		124
TA8	863	805		743		124
TA9	862	814		749		124
TASOL	863	808		747		124

Negritas.- banda predominante
Gris.- banda débil

Análisis semi-cuantitativo. Para el análisis semi-cuantitativo se utilizaron los espectros de absorbancia en vez de los de transmitancia. Se calcularon los índices descritos en el capítulo 2, sección 2.6 para poder comparar propiedades estructurales entre las fracciones a partir de las áreas de absorbancia (A) calculadas con la fórmula 2.2, y las intensidades de absorbancia (I) siguiendo el criterio de delimitación de las diferentes bandas de absorción de interés que se muestra en la figura 2.9. El valor de estos índices para las fracciones separadas con las mezclas tolueno – acetona y tolueno – heptano se muestran en las tablas 4.7 y 4.8.

Tabla 4.7. Índices moleculares a partir del espectro de EIR de la serie de fracciones TE

	TE4	TE5	TE6	TE7	TE8	TE9	TESOL
Índice C=O	0.28	0.44	0.21	0.30	0.31	0.31	0.45
Índice CH_2/CH_3	1.72	1.59	1.66	1.52	1.62	1.65	1.46
Índice S=O ($\times 50$)	0.04	0.10	0.05	0.05	0.07	0.10	0.30
Índice enlace de hidrógeno	0.02	0.03	0.08	0.23	0.11	0.18	0.13

Tabla 4.8. Índices moleculares a partir de espectro de EIR de la serie de fracciones TA

	TA2	TA3	TA4	TA5	TA6	TA7	TA8	TA9	TASOL
Índice C=O	0.29	0.28	0.28	0.33	0.52	0.35	0.43	0.39	0.50
Índice CH ₂ /CH ₃	2.14	1.76	1.64	1.74	1.56	1.49	1.34	1.45	1.27
Índice S=O (x 50)	0.16	0.16	0.12	0.30	0.58	0.41	0.39	0.49	0.42
Índice enlace de hidrógeno	0.08	0.01	0.14	0.09	0.18	0.16	0.35	0.13	0.24

En las figuras 4.11 y 12 se grafican los índices moleculares relacionados con la polaridad de la fracciones TE y TA. De acuerdo al índice de polaridad, la distribución de moléculas con grupos funcionales de naturaleza polar es bastante uniforme entre la diferentes fracciones de ambas series, en ninguna de las dos se observa una tendencia clara que dependa de la solubilidad de la fracción, sólo en la fracción 5 de la serie TE y en las fracciones 2 y 6 de la serie TA se percibe una concentración de polares mayor que en el resto de las fracciones.

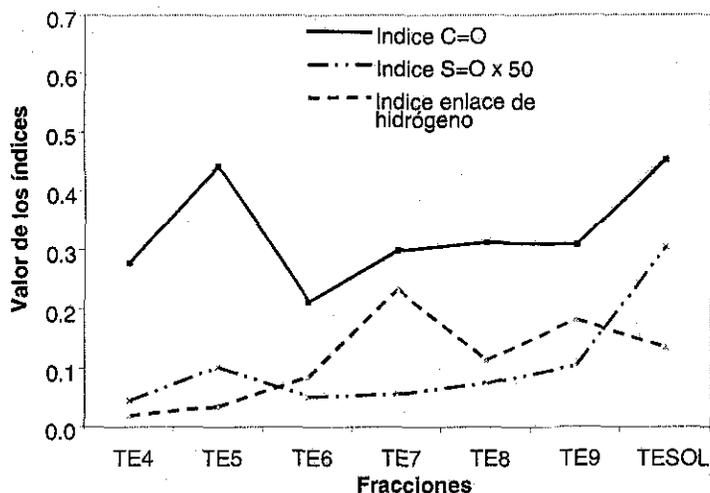


Figura 4.11. Índices de EIR relacionados con la polaridad de las fracciones TE

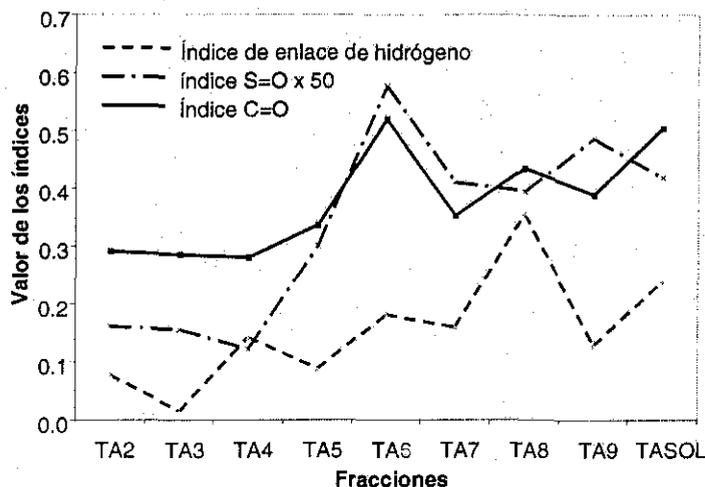


Figura 4.12. Índices de EIR relacionados con la polaridad de las fracciones TA

Por otra parte, en ambas series, tanto el índice C=O como el índice S=O y el índice de enlaces de hidrógeno muestran una ligera tendencia a aumentar conforme aumenta la solubilidad de las fracciones. Considerando los valores máximos de los índices C=O y S=O, las fracciones más diferenciadas en cada serie son TE5 y TA6 ya que ambas presentan la mayor concentración de grupos polares de sus respectivas series. Esto parece indicar una especie de “desplazamiento” de la distribución de ciertas moléculas del asfalto total debida a la naturaleza del precipitante y a su concentración en la solución, es decir: la concentración de grupos polares en la fracción de asfaltos insoluble en una mezcla tolueno – heptano al 50% peso es similar a la de la fracción insoluble en una mezcla 40% tolueno – 60% acetona. Algo parecido sucede con el índice de enlaces de hidrógeno que tiene su máximo en la serie TE en la fracción precipitada con 70% de heptano, mientras que en la serie TA el máximo corresponde a la fracción precipitada con 80% de acetona. En general, las fracciones de asfaltos más solubles, las que no precipitan, TESOL y TASOL, presentan índices polares más altos que las fracciones menos solubles que precipitan primero, TE4, TA2, TA3 y TA4

En la figura 4.13 se grafica el índice CH_2/CH_3 de las series TE y TA. En ambos casos se observa una tendencia a disminuir conforme aumenta la solubilidad de la fracción, aunque esta tendencia es más clara en la serie TA, donde la diferencia entre la fracción más soluble y la menos soluble es mucho más amplia. De acuerdo a esta tendencia, en el caso de la serie TA una mayor solubilidad en la acetona puede significar dos cosas: 1) moléculas con cadenas alifáticas más cortas, esto es que la incompatibilidad entre la acetona y las cadena alifáticas disminuye con la longitud de la cadena, de hecho las grandes parafinas son insolubles en

acetona, en cambio las parafinas de cadenas cortas se pueden mezclar de manera homogénea con ésta; 2) moléculas con estructuras nafténicas de menor tamaño. En el caso de la serie TE el mecanismo es distinto ya que la naturaleza alifática no polar del heptano genera menos incompatibilidad con las cadenas alifáticas largas.

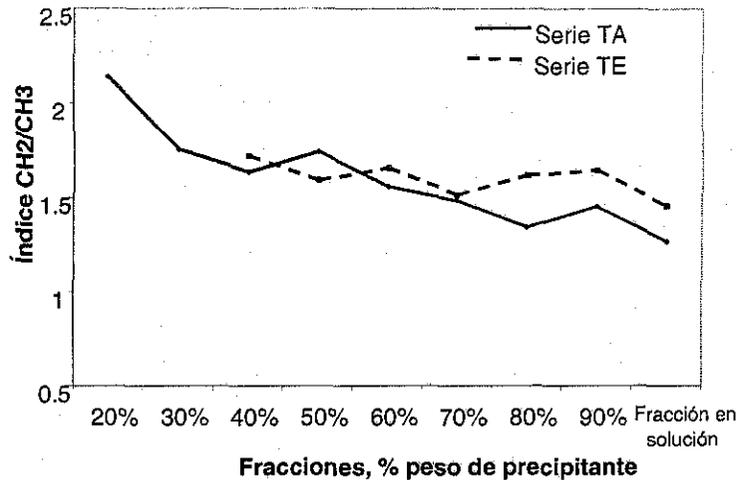


Figura 4.13 Índice CH₂/CH₃ de EIR de las series TE y TA

Llama la atención el comportamiento tan parecido de este índice y de todos los demás en ambas series. Lo cual significa que a pesar de la naturaleza tan distinta del heptano y la acetona, las complejas interacciones entre las diferentes familias de moléculas de asfaltenos, las cuales probablemente no son tan distintas entre sí, compensan la interacción con el medio, es decir, que el efecto co-solvente que ejercen algunas familias de moléculas de asfaleno es más fuerte que el efecto precipitante del medio a su alrededor, de manera que las diferencias de solubilidad entre las fracciones no significan diferencias notables de estructura molecular, por lo que cada fracción precipitada reproduce en gran medida la polidispersidad química y de tamaño de la fracción que le antecedió en la secuencia de precipitación.

4.3.3 Análisis elemental. En las tablas 4.9 y 4.10, se presentan los resultados del análisis elemental de las fracciones de las series TE y TA.

Tabla 4.9. Análisis elemental (% peso) de las fracciones de la serie TE.

	TE4	TE5	TE6	TE7	TE8	TE9	TESOL
C	81.5	81.5	81.6	81.7	81.7	81.7	81.5
H	7.3	7.0	7.5	7.5	7.7	7.7	7.6
N	1.2	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.9
O	2.1	3.1	1.9	1.8	1.6	1.8	1.8
S	7.3	7.0	7.3	7.4	7.4	7.3	7.2
H/C	0.0895	0.0859	0.0919	0.0919	0.0942	0.0943	0.0932
(N+O+S)/CH	0.1193	0.1299	0.1167	0.1167	0.1141	0.1141	0.1223

Tabla 4.10. Análisis elemental (% peso) de las fracciones de la serie TA.

	TA3	TA4	TA5	TA6	TA7	TA9	TASOL
C	82.5	80.6	79.2	78.7	82.0	81.2	82.2
H	8.1	7.5	7.9	7.9	8.2	7.7	7.6
N	1.3	1.4	1.3	1.2	1.3	1.0	2.6
O	1.6	3.6	4.8	5.3	1.0	*	*
S	6.5	6.9	6.8	6.9	7.5	*	*
H/C	0.0885	0.0931	0.0982	0.0990	0.0999	0.0950	0.0930
(N+O+S)/CH	0.1038	0.1351	0.1481	0.1547	0.1086	*	*

* TAB. No se dispone de información por limitación de la cantidad de muestra

En la figura 4.14 se muestra el índice (N+O+S)/CH el cual indica como varía la proporción de heteroátomos respecto al carbono y al hidrógeno en las fracciones de ambas series. Esta proporción está relacionada con la polaridad de las fracciones. Se observa que en la serie TA este índice varía ampliamente alcanzando un máximo en la fracción TA6, esta variación se debe en esencia a la variación de la concentración de oxígeno, ya que las concentraciones de azufre y nitrógeno cambian muy poco de una fracción a otra. Este comportamiento es congruente con lo observado en el espectro de IR de la fracción TA6, donde aparecen claramente definidos los picos correspondientes a los grupos carbonilo (C=O) y sulfóxido (S=O), confirmando que ésta es la fracción más polar de su serie, y a la serie TA como la que presenta mayores diferencias de polaridad entre sus fracciones. En contraste, el índice de heteroátomos en la serie TE permanece casi constante en todas las fracciones, con una ligera disminución en las fracciones más solubles, indicando que en esta serie no varía significativamente el contenido de heteroátomos con la solubilidad de la fracción. Estos resultados señalan que cuando se modifica la alifaticidad del medio (serie TE) la distribución de moléculas con grupos funcionales polares entre las fracciones insolubles se hace de manera uniforme, es decir, las diferencias de solubilidad no se deben a la concentración de heteroátomos o, dicho otra forma, a la polaridad promedio de las fracciones. En cambio, la presencia de un precipitante polar (serie TA) que modifica la polaridad del medio tiene un efecto importante sobre la distribución

de los heteroátomos o grupos polares entre las fracciones. Sin embargo, no hay una correlación directa entre la forma de esta distribución y la solubilidad, lo cual hace claro que la polaridad de los asfaltenos tiene un papel importante pero no determinante en la solubilidad o insolubilidad de sus fracciones. Son en conjunto la aromaticidad, la alifaticidad y la polaridad las que determinan la distribución de moléculas de asfalto en las diferentes fracciones, quedando la importancia relativa de cada una de ellas sujeta a la naturaleza del cambio en las propiedades del medio.

El contenido de N es particularmente alto en la fracción TASOL, sobresaliendo de la demás de las fracciones de la serie TA, esto puede deberse a la concentración de moléculas de metaloporfirinas en esta fracción.

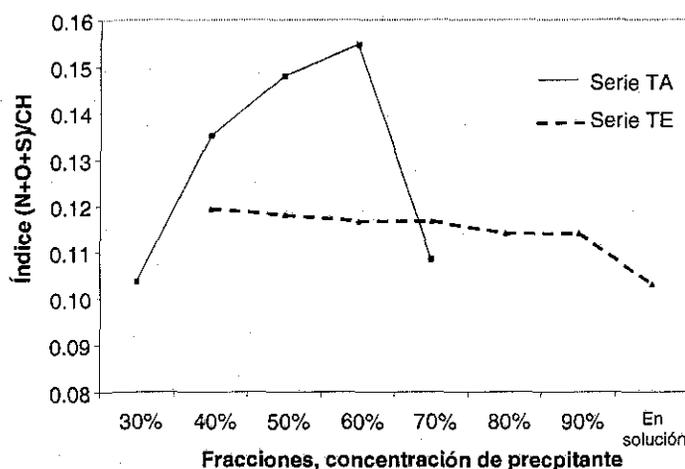


Figura 4.14 Índice (N+O+S)/CH de las fracciones de las series TE y TA.

En la figura 4.15, se grafica la relación H/C. En la serie TE esta relación aumenta con la solubilidad, conforme se incrementa la alifaticidad del medio las fracciones que permanecen en solución tienen estructuras más ricas en hidrógeno que la fracción precipitada, hasta llegar a un máximo en la fracción más soluble, esto puede indicar un aumento del carácter alifático de las fracciones con la solubilidad y/o una menor condensación del sistema aromático. En las fracciones más insolubles de la serie TA, esta relación sigue la misma tendencia que en la serie TE, pero la tendencia se invierte y las fracciones más solubles presentan la menor relación H/C. Las fracciones más solubles de la serie TA están formadas por moléculas pequeñas con poca tendencia a la asociación, su menor relación H/C respecto a las moléculas más insolubles, habla de una mayor aromaticidad y de moléculas compactas. En el caso de TASOL la

importante presencia de metaloporfirinas probablemente contribuye. De las distintas tendencias de la relación H/C observadas en cada serie, se desprende que la naturaleza del medio determina el mecanismo de la precipitación

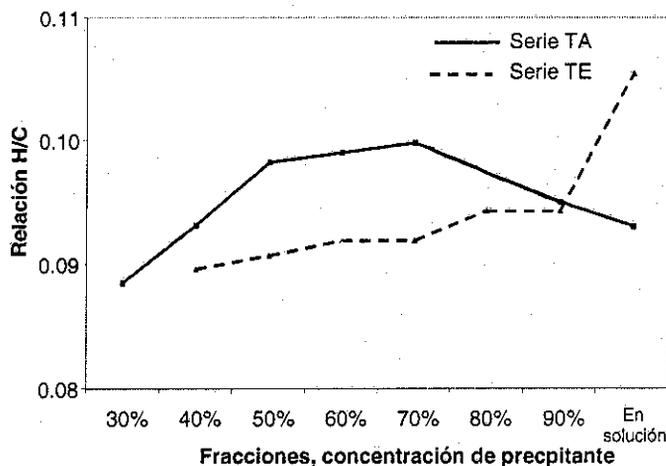


Figura 4.15. Relación H/C de las fracciones de las series TE y TA.

4.3.4 Resonancia magnética nuclear de protones. En la figura 4.16 se muestra, a manera de ejemplo, el espectro de RMN ^1H de la fracción TE8 donde se señalan las clases de protones atribuidos a las diferentes áreas del espectro. La selección de los diferentes dominios para la integración del espectro de RMN ^1H ha sido discutida ampliamente en numerosos artículos (Yen y Erdman, 1962; Speight, 1970; Dickinson, 1980; Gillet *et al.*, 1981; Rongbao *et al.* 1988; Calema *et al.*, 1995) y en la tabla 2.4 del capítulo 2 se resumen los dominios utilizados por diversos autores. A fin de aplicar las fórmulas de la tabla 2.5 del capítulo 2 (Speight 1970, y 1999 capítulo 9) al cálculo de los parámetros moleculares promedio, el espectro se dividió en las siguientes regiones:

H_γ (γ^+ CH_3)		0.5 – 1.0 ppm
H_β (β^+ CH_2)	H_R	1.0 – 1.6 ppm
	H_N	1.6 – 2.0 ppm
H_α (α CH_2)		2.0 – 4.0 ppm
H_ar (CH aromático)		6.0 – 9.0 ppm

Donde H_R y H_N se refieren a protones β en cadenas alifáticas y anillos nafténicos, respectivamente.

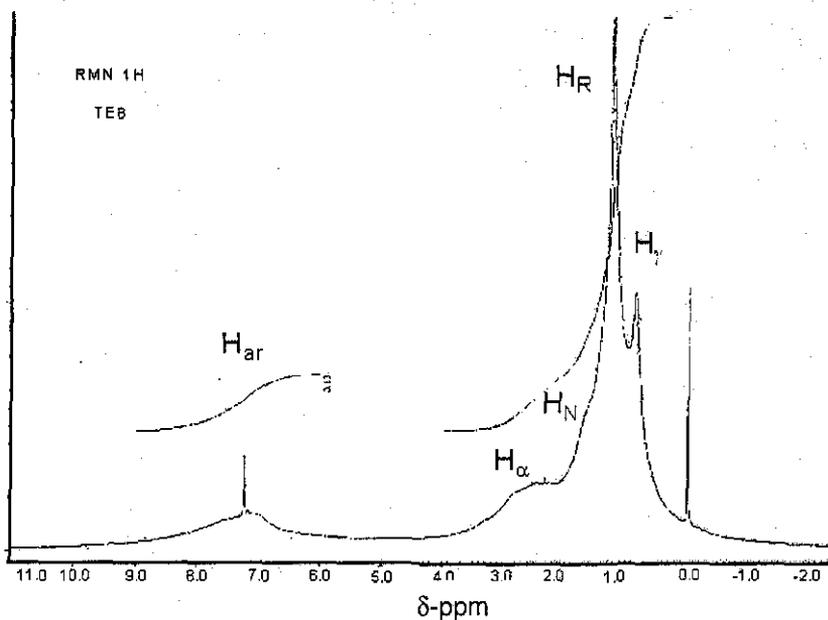


Figura 4.16. Espectro de RMN ¹H de la fracción TE8

Los parámetros estructurales de las fracciones TA y TE se muestran en las tablas 4.11 y 4.12. La proporción de carbonos nafténicos en todas las fracciones es baja, entre 7 y 15% del total de los carbonos saturados. Es casi seguro que estos valores estén muy por abajo de su valor real, el cual podría ser más del doble del valor calculado. Ésta es una de las limitaciones de la elucidación estructural de mezclas a partir solamente de la RMN de protones. Esto se debe a que los protones de carbonos nafténicos en posiciones α al anillo aromático quedan integrados en la región de protones α del espectro y no en la región de los protones nafténicos, de tal forma que al calcular los parámetros estructurales de fracciones de alto peso molecular del crudo, donde los sistemas formados por anillos nafténicos y aromáticos fusionados son comunes, los carbonos nafténicos α son contabilizados dentro de los carbonos C_{S-AR} , lo cual incrementa el valor de este parámetro en detrimento del número de los C_N .

Tabla 4.11 Parámetros estructurales de las fracciones de la serie TE

	TE4	TE5	TE6	TE7	TE8	TE9	TESOL
Distribución molar relativa de carbón							
C_S	0.44	0.43	0.45	0.45	0.47	0.46	0.52
$C_A (f_a)$	0.56	0.57	0.55	0.55	0.53	0.54	0.48
Distribución molar relativa de carbón aromático							
$C_{AP} (\phi)$	0.38	0.35	0.36	0.37	0.38	0.37	0.40
C_{AI}	0.62	0.65	0.64	0.63	0.62	0.63	0.60
Distribución molar relativa de carbón saturado							
$C_{S-Ar} (C_\alpha)$	0.18	0.15	0.13	0.13	0.15	0.12	0.14
C_R	0.67	0.73	0.76	0.77	0.74	0.73	0.74
C_N	0.15	0.11	0.11	0.09	0.11	0.15	0.12
Distribución molar relativa de hidrógeno							
H_α	0.15	0.12	0.11	0.11	0.12	0.09	0.12
H_β	0.56	0.50	0.58	0.61	0.59	0.58	0.55
H_γ	0.17	0.26	0.18	0.15	0.17	0.19	0.25
H_{ar}	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.13	0.09
NA_{Ar}	13	11	11	11	12	12	9
$\sigma = C_{S-Ar} / C_{AP}$	0.38	0.33	0.29	0.30	0.35	0.27	0.38
$n = (C_S - C_N) / C_{S-A}$	5	6	7	7	6	7	6
$n / \text{Anillos}_{Ar}$	0.36	0.54	0.63	0.63	0.49	0.59	0.67
$(C_S - C_N) / \text{Anillos}_{Ar}$	2.01	1.91	2.04	2.17	2.32	2.07	2.85
C_S = Carbonos saturados C_A = Carbonos aromáticos C_{AP} = Carbonos aromáticos periféricos en un plano aromático condensado o número total de hidrógenos aromáticos si el plano no tuviera ninguna sustitución C_{AI} = Carbonos internos en un plano aromático condensado C_{S-Ar} = Carbonos saturados unidos directamente a un plano aromático C_N = Carbonos nafténicos C_R = Carbonos en cadenas alquílicas f_a = Factor de aromaticidad n = Número promedio de carbonos de las cadenas alquílicas unidas al plano aromático σ = Grado promedio de sustitución del plano aromático ϕ = Parámetro de forma del plano aromático (menor valor indica una mayor pericondensación) NA_{Ar} = Número de anillos aromáticos							

Tabla 4.12 Parámetros estructurales de las fracciones de la serie TA

	TA3	TA4	TA5	TA6	TA7	TA8	TA9	TASOL
Distribución molar relativa de carbón								
C_S	0.43	0.46	0.49	0.50	0.49	0.48	0.46	0.45
C_A (f_a)	0.57	0.54	0.51	0.50	0.51	0.52	0.54	0.55
Distribución molar relativa de carbón aromático								
C_{AP} (ϕ)	0.31	0.36	0.40	0.42	0.44	0.46	0.43	0.49
C_{Al}	0.69	0.64	0.60	0.58	0.56	0.54	0.57	0.51
Distribución molar relativa de carbón saturado								
C_{S-Ar} (C_α)	0.11	0.12	0.15	0.18	0.15	0.17	0.14	0.24
C_R	0.81	0.77	0.79	0.68	0.73	0.72	0.71	0.66
C_N	0.09	0.11	0.07	0.14	0.12	0.11	0.15	0.11
Distribución molar relativa de hidrógeno								
H_α	0.09	0.10	0.12	0.15	0.12	0.14	0.11	0.19
H_β	0.60	0.61	0.58	0.58	0.59	0.58	0.59	0.49
H_γ	0.19	0.17	0.19	0.17	0.16	0.14	0.16	0.17
H_{ar}	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12	0.14	0.15	0.15
NA_{Ar}	12	12	13	14	12	9	10	4
$\sigma = C_{S-Ar} / C_{AP}$	0.26	0.29	0.34	0.43	0.33	0.33	0.27	0.39
$n = (C_S - C_N) / C_{S-Ar}$	9	7	6	5	6	5	6	4
$n / \text{Anillos}_{Ar}$	0.75	0.62	0.50	0.34	0.48	0.56	0.62	0.91
$(C_S - C_N) / \text{Anillos}_{Ar}$	1.83	2.15	2.71	2.77	2.80	2.67	2.31	2.18

El factor de aromaticidad (f_a) en ambas series oscila en un intervalo muy pequeño, figura 4.17, la diferencia entre sus valores máximo (0.57) y mínimo (0.48) es menor de 16%; sin embargo, la tendencia es diferente en cada serie. En las fracciones de la serie TE la aromaticidad disminuye conforme aumenta la solubilidad de las fracciones precipitadas, la cual es la tendencia lógica considerando que una menor aromaticidad favorece la solubilidad de las moléculas en un medio que se vuelve cada vez más alifático. En la serie TA la aromaticidad disminuye rápidamente al inicio hasta alcanzar su valor mínimo (0.50) en la fracción de solubilidad intermedia TA6 y luego aumenta continuamente en las fracciones más solubles. Este resultado hace evidente que en la precipitación con acetona hay otros factores además de la alifaticidad y la aromaticidad involucrados en el mecanismo de precipitación.

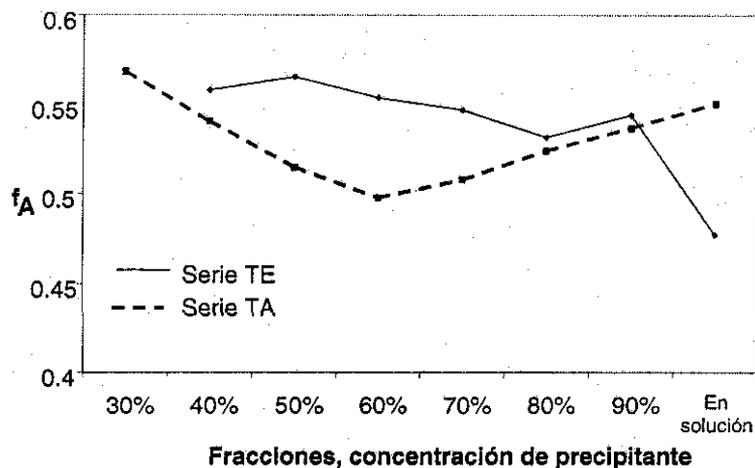


Figura 4.17. Factor de aromaticidad de las fracciones TE y TA

El grado de condensación o parámetro de forma de la estructura aromática (Φ), que se muestra en la figura 4.18 varía mínimamente entre las fracciones de la serie TE por lo que a este nivel no se puede establecer una relación particular entre la solubilidad y la forma geométrica del sistema aromático. Mientras que en las fracciones de la serie TA este parámetro presenta una tendencia creciente en relación con la solubilidad, lo que significa que entre más soluble es una fracción, su sistema aromático promedio tiende a ser menos condensado, es decir, más abierto.

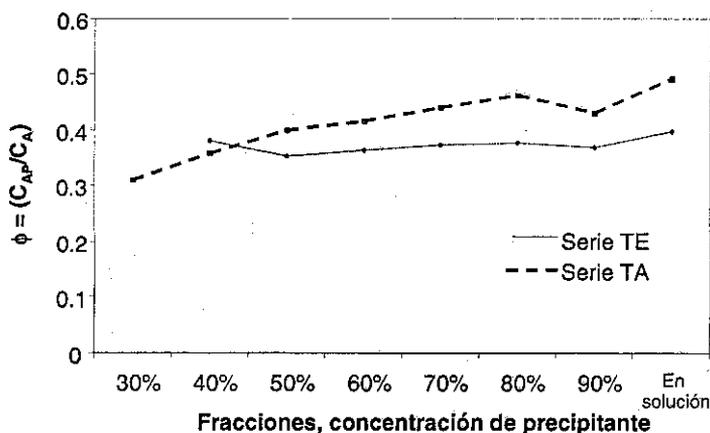


Figura 4.18. Índice de condensación aromática de las fracciones TE y TA

La longitud promedio de los sustituyentes alquílicos (n) de los anillos aromáticos en los asfaltenos se puede estimar con una exactitud razonable, asumiendo que en estas fracciones no existen parafinas libres y que los carbonos parafínicos están asociados al núcleo aromático. La longitud promedio de los sustituyentes alquílicos es inversamente proporcional al grado de sustitución (σ). En la serie TE las variaciones de estos dos parámetros son pequeñas y no

muestran una tendencia definida en función de la solubilidad. En la serie TA, donde las diferencias en los grados de sustitución son más importantes, se observa una doble tendencia. En las fracciones poco y medianamente solubles (TA3 a TA6), el grado de sustitución aumenta, mientras la longitud de las cadenas disminuye con el aumento de la solubilidad de la fracción. Considerando las tendencias del peso molecular promedio de las fracciones, la disminución de la longitud de las cadenas parece favorecer la formación de agregados: cadenas cortas, agregados más grandes, mayor estabilidad del agregado, mayor peso molecular promedio, en cambio cadenas largas, agregados menores, esto es menor estabilidad del agregado, menor peso molecular promedio de la fracción. Si el sistema aromático es grande en relación con el tamaño de las cadenas, el impedimento estérico que estas ofrecen a la formación de agregados por apilamiento de los sistemas aromáticos tiene un menor efecto. Por otra parte en las fracciones más solubles (TA7 a TASOL) el grado de sustitución disminuye respecto a las fracciones menos solubles pero vuelve a aumentar en la fracción que permanece en solución, mientras la longitud de las cadenas no varía respecto al de las fracciones medianamente solubles (TA5 y TA6) excepto en la fracción que no precipita donde alcanza su valor menor. Si se divide la longitud de la cadena entre el número de anillos aromáticos como una medida de la proporción o tamaño relativo de las cadenas alifáticas respecto al sistema aromático se podrá notar que hay una relación entre esta medida y el peso molecular pico de la tabla 4.4, entre más grande sea el valor de esta proporción las cadenas ofrecen un mayor impedimento estérico para la agregación por lo que los agregados no pueden ser muy grandes, pero cuando esta proporción es pequeña el impedimento estérico disminuye y el tamaño de los agregados puede ser mayor.

En las figuras 4.19 y 4.20 se grafica la correlación del número total de carbonos alifáticos vs. el factor de aromaticidad para las fracciones TE y TA, respectivamente. En la serie TE se observa una tendencia más o menos clara en la que las fracciones más insolubles se localizan en la parte inferior del lado derecho de la gráfica y conforme aumenta su solubilidad estas se van desplazando hacia la izquierda y hacia arriba (mayor alifaticidad – menor aromaticidad). Esto refleja la relación de la aromaticidad y la alifaticidad con la solubilidad en esta serie de fracciones precipitadas con un alcano. La solubilidad de las moléculas de asfalteno en un medio no polar depende principalmente de las cadenas alifáticas que rodean a los planos aromáticos, ya que las cadenas introducen irregularidades en los apilamientos de sistemas aromáticos que, de manera natural, tienden a formarse en el proceso de agregación de las moléculas de asfalteno. Estas irregularidades disminuyen enormemente la energía necesaria para destruir el

apilamiento y dispersar a los asfaltenos, de manera que entre mayor sea la presencia de estas cadenas en un agregado menos estable será éste y más fácil se podrá disolver.

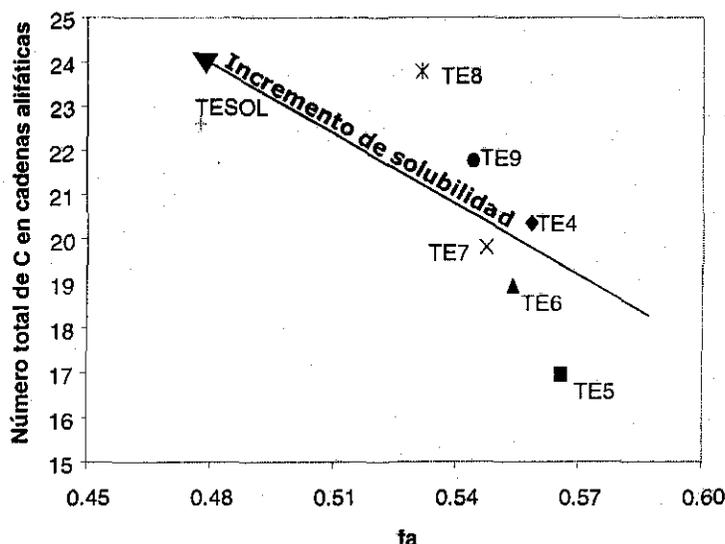


Figura 4.19 Relación entre solubilidad, aromaticidad y alifaticidad en las fracciones de la serie TE

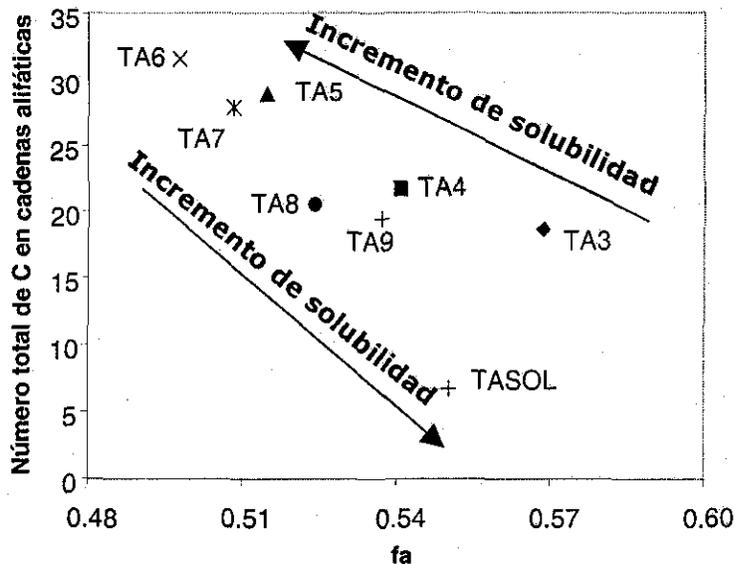


Figura 4.20 Relación entre solubilidad, aromaticidad y alifaticidad en las fracciones de la serie TA

En el caso de las fracciones precipitadas con acetona (figura 4.20) sucede algo distinto, la fracciones TA3 a TA6 siguen el comportamiento descrito en el párrafo anterior, pero en las fracciones más solubles, TA7 a TASOL la tendencia se invierte, de manera que las fracciones más solubles se desplazan a la derecha y hacia abajo en la gráfica, es decir, se vuelven más

aromáticas y con menor número de carbonos alifáticos, aunque el tamaño molecular promedio (Mn, tabla 4.4) se reduce notablemente.

4.3.5 Fluorescencia sincrona (FS). En la figura 4.21 aparecen los espectros de fluorescencia sincrona de las fracciones de la serie TE. En la figura 4.22 se muestran los espectros de fluorescencia sincrona de las fracciones de la serie TA. A partir de los espectros de ambas series se generó la tabla 4.13, en la cual se muestran tabuladas las longitudes de onda de las tres bandas de mayor intensidad de cada espectro.

Tabla 4.13 Bandas principales de los espectros de FS de la series TE y TA

Fracción	Bandas de mayor intensidad (nm)			
TE4	397		<u>423</u>	450
TE5			<u>421</u>	437 450
TE6	392		<u>420</u>	438
TE7		412	<u>425</u>	431
TE8	401		<u>422</u>	435
TE9	398		<u>419</u>	425
TESOL	389	410	<u>421</u>	
TA2	398		<u>416</u>	435
TA3			418	<u>435</u> 441
TA4			418 423	<u>440</u>
TA5			420 436	<u>449</u>
TA6			425	<u>445</u> 457
TA7			423 438	<u>445</u>
TA8			<u>422</u> 438	447
TA9		417	<u>437</u>	442
TASOL	<u>388</u>	397 410		

Subrayado.- banda de intensidad máxima

Al comparar los espectros de las fracciones de la serie TE es notable su parecido en la forma y posición de las bandas. Por ejemplo, las bandas de intensidad máxima de todas las fracciones se localizan en un intervalo muy estrecho que va de 419 a 425 nm, lo que de acuerdo a la tabla 2.9 está en la región de los sistemas aromáticos pericondensados de 5 anillos y catacondensados de 6 (400-500 nm), pero cerca de la región de los sistemas de 3 anillos en línea o angulares de 4 o 5 anillos (340-400 nm). Considerando la formación de dímeros y

exímeros que provoca un desplazamiento de la emisión hacia longitudes de onda altas (Guilbault, 1973; Andersen, 1994), y el hecho de que cada fracción es en sí una mezcla de estructuras de distintos tamaños y formas cuyas contribuciones al espectro se suman y restan de manera compleja, es muy probable que los sistemas aromáticos más abundantes en el fraccionamiento con heptano sean de una clase intermedia, por ejemplo de tipo lineal de 3 y 4 anillos, pericondensados 4 anillos formando dímeros o catacondensados de 5 anillos (banda de máxima intensidad 422 ± 3 nm).

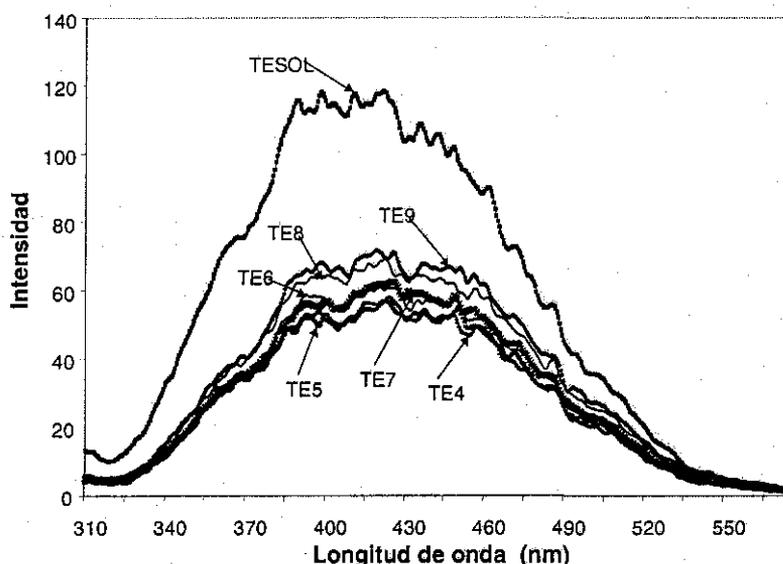


Figura 4.21 Espectros de FS de las fracciones de la serie TE

Conforme aumenta la solubilidad de la fracción, se observa un gradual corrimiento de las bandas de mayor intensidad, desde la región de 450 nm (TE4 y TE5) hacia regiones de menor longitud de onda: 435 ± 4 nm (TE6 a TE8) y 421 nm (TESOL). Esto indica un probable cambio en la distribución de los sistemas aromáticos más pequeños y compactos, y los sistemas aromáticos grandes en función de la solubilidad en heptano. Al parecer los sistemas grandes (4 o 5 anillos lineales, 5 y 6 anillos peri y catacondensados) tienden a concentrarse en las fracciones más insolubles, mientras que los sistemas pequeños (angulares de 3 y 4 anillos y porfirinas) se tienden a concentrar en las fracciones más solubles. Asimismo, este corrimiento a longitudes de onda menores en las fracciones más solubles puede indicar también una disminución en la formación de agregados moleculares, esto es, una menor capacidad de asociación en las fracciones más solubles. En el caso particular TESOL, hay que considerar además una mayor concentración de las porfirinas de Ni y V, las cuales son excitadas entre los 405 y los 435 nm.

Con respecto a los espectros de FS de las fracciones de la serie TA, todas ellas comparten las bandas de 418 ± 3 nm y 424 ± 2 nm, lo que podría interpretarse, de acuerdo con la tabla 2.9, como la presencia de sistemas aromáticos con estructuras de tipo intermedio entre estructuras pericondensados de 5 anillos o katacondensadas de 6 y estructuras de 3 anillos en línea y angulares de 4 o 5 anillos en todas las fracciones.

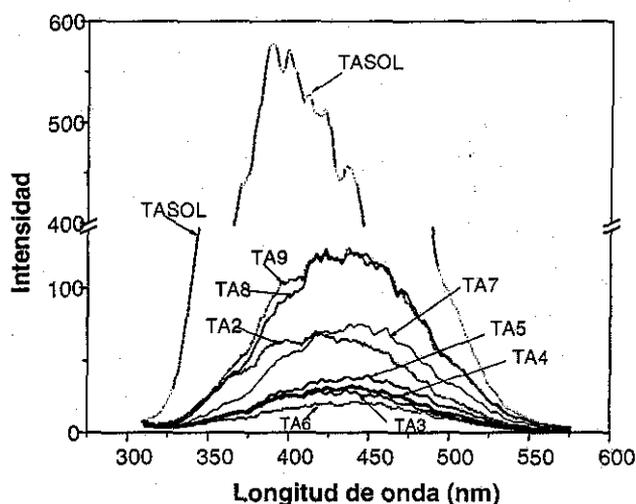


Figura 22. Espectros de FS de las fracciones de la serie TA

En los espectros de las fracciones TA2 a TA6, se observa un corrimiento de las tres bandas de mayor intensidad hacia longitudes de onda más altas conforme aumenta la solubilidad de la fracción. Una posible interpretación de este resultado es que las primeras fracciones en precipitar (TA2, TA3) son las más insolubles en acetona principalmente por su baja polaridad y no por su tamaño o aromaticidad. Las fracciones que precipitan a continuación (TA4, TA5, TA6), más solubles en acetona, están formadas por moléculas con estructuras aromáticas más grandes, un mayor número de estructuras aromáticas grandes dan lugar a la aparición de bandas en longitudes de onda altas. Además se sabe, a partir de los resultados de la EIR y el análisis elemental, que las fracciones TA5 y TA6 presentan la mayor concentración de sustituyentes polares, especialmente del grupo carbonilo ($C=O$), lo cual tiene como efecto una disminución en la frecuencia de emisión (Guilbault, 1973) y por lo tanto un corrimiento hacia longitudes de onda bajas.

Por otra parte, a partir de la fracción TA7 hasta la fracción TASOL, ocurre el fenómeno contrario: conforme aumenta la solubilidad de las fracciones, las bandas de mayor intensidad se desplazan hacia longitudes de onda menor. Esto significa que la proporción de moléculas de 3 anillos o 4 en ángulo aumenta significativamente con la solubilidad, lo cual hace sentido con la disminución del peso molecular promedio y de la polidispersidad de las fracciones (tabla 4.4). En el caso de TASOL, el corrimiento se explica además por el hecho de que en esta fracción se concentran la casi totalidad de las porfirinas de V y Ni del asfalteno total (figura 4.7).

Al observar las semejanzas entre los espectros de FS de las fracciones de la serie TA es clara la gran similitud entre las fracciones TA8 y TA9 como entre las fracciones TA3, TA4 y TA5, tanto en la intensidad de emisión como en la longitud de onda de sus bandas principales. La fracción TA6, a pesar de ser semejante a las fracciones TA5 y TA7 en cuanto a la longitud de onda de sus bandas principales, presenta la menor fluorescencia de todas las fracciones. Esto podría deberse a varias causas: presenta el mayor peso molecular, lo que implica un menor número de cromóforos por gramo y, muy probablemente, una mayor tendencia a formar agregados moleculares, lo que provoca una disminución del número efectivo de cromóforos y efectos de disipación de energía; y presenta la mayor concentración de grupos carbonilo, lo cual favorece una disminución importante en la intensidad de la fluorescencia (Guilbault, 1973).

4.3.6 Mecanismos de la precipitación

Precipitación con heptano. El precipitante es no polar y el disolvente también es prácticamente no polar, por lo tanto el medio es no polar, de manera que la polaridad del soluto carece de importancia en la definición de su solubilidad. Esto se deduce a partir de que la proporción de heteroátomos respecto al carbono y al hidrógeno es prácticamente la misma en todas las fracciones; los índices polares de la EIR no muestran tendencias definidas en función de la solubilidad de las fracciones. La forma del sistema aromático (*peri* o *kata condensado*) y el tamaño molecular no parecen ser determinantes en la solubilidad de las fracciones, dado que ϕ y Mn no varían de manera significativa entre las diferentes fracciones, y la FS muestra que en todas las fracciones precipitadas los sistemas aromáticos más abundantes son de una misma clase (tamaño y forma semejantes) con bandas de fluorescencia alrededor de 422 ± 3 nm asimismo, el parámetro de forma calculado a partir de la RMN ^1H varía muy poco de una fracción a otra y no presenta ninguna tendencia clara, finalmente según la EIR, en todas las

fracciones precipitadas los sistemas aromáticos tienen principalmente la forma 124, es decir, kata – condensada o abierta.

Las características moleculares que varían siguiendo una tendencia más o menos clara con respecto a la solubilidad están relacionadas con la alifaticidad de las fracciones y su relación con los sistemas aromáticos: el número total de carbonos en cadenas alifáticas (C_S-C_N), el grado de sustitución (σ) y el número de anillos aromáticos (NA_{Ar}). La relación entre la aromaticidad y el número total de carbonos alifáticos, representada en la figura 4.19, indica que a las fracciones más solubles les corresponde un mayor número de carbonos alifáticos con una menor aromaticidad; y la proporción de tamaño entre las cadenas alifáticas y el sistema aromático, representada por el cociente de la longitud promedio de las cadenas alifáticas (n) entre el (NA_{Ar}) (tabla 4.11), muestra como, entre mayor es la solubilidad de la fracción, mayor es el valor de n respecto al de NA_{Ar} . Esto apunta a un mecanismo en el cual la solubilidad de las moléculas de asfalto en un medio no polar depende principalmente de la relación entre aromaticidad y alifaticidad, particularmente de la relación de tamaño entre las cadenas alifáticas que rodean a los planos aromáticos y el tamaño de éstos, ya que las cadenas introducen irregularidades o desfases en los apilamientos de sistemas aromáticos que tienden a formarse en el proceso de agregación de las moléculas de asfalto. Estas irregularidades disminuyen enormemente la energía necesaria para destruir el apilamiento y dispersar a los asfaltos, de manera que entre mayor sea la presencia de estas cadenas (más cadenas y de mayor longitud) en un agregado, menos estable será éste y más fácil podrá disolverse.

En un estudio anterior (Buenrostro *et al.*, 2001) se encontró que la limitada solubilidad de un asfalto proveniente de carbón se puede explicar gracias a la combinación de una carencia de sustituciones alifáticas con una gran aromaticidad, la cual permite formar apilamientos de moléculas de asfalto mucho más ordenados y estables que aquellos que podían formarse a partir de los asfaltos provenientes de petróleo crudo y residuos de vacío, los cuales son más solubles en virtud de una menor aromaticidad y una mucho mayor presencia de sustituciones alifáticas.

Mecanismo de la precipitación con acetona. En el caso de la precipitación con acetona, se parte de un disolvente prácticamente no polar y a lo largo del proceso de fraccionamiento se aumenta gradualmente la polaridad del medio por el aumento de la concentración de acetona.

En estas condiciones la polaridad del soluto entra en juego junto con su aromaticidad y su alifaticidad para definir la solubilidad.

Los pesos moleculares M_n , M_w y M_p así como la polidispersidad de las fracciones varían en forma importante, primero aumentan hasta un punto y luego disminuyen con la solubilidad de las fracciones, esto indica un efecto importante de la polaridad del medio sobre la tendencia a la agregación de cada fracción.

de las fracciones muestra una tendencia a aumentar con la solubilidad, entre las fracciones más insolubles (TA2 a TA6). El análisis elemental y la EIR de estas fracciones está relacionada con su polaridad.

TA4, TA5 y TA6 tienen, en ese orden, las mayores proporciones de grandes respecto a estructuras aromáticas pequeñas de entre todas las fracciones. Esto representa mayor facilidad para el reconocimiento molecular y la agregación de aromáticos. Asimismo presentan los pesos moleculares más elevadas con acetona, lo que hace sentido considerando las condiciones favorables para la asociación.

Adicionalmente, la relación entre la aromaticidad y el número de carbonos alifáticos, la proporción de n respecto a NA_{Ar} (tabla 1) cambia a partir de las fracciones más insolubles (TA3 a TA6) una vez que se agregan los carbonos alifáticos, lo cual es congruente con el aumento de la agregación.

En el 60%, la solubilidad de las fracciones depende de la aromaticidad del medio. Este efecto se completa con el efecto de la polaridad del medio. En el 60% de las fracciones más insolubles (TA3 a TA6) se agregan los carbonos alifáticos, lo que hace sentido considerando las condiciones favorables para la asociación.

de acetona por arriba del 50%, las moléculas más polares, que habían permanecido dispersas en el medio, ahora empiezan a precipitar porque su polaridad está asociada a sistemas aromáticos grandes los cuales no pueden mantenerse en solución cuando la aromaticidad del medio baja de cierto nivel (que en este caso corresponde a 50% de tolueno en el medio). Sin la suficiente aromaticidad, la polaridad del medio no puede mantener dispersas a estas moléculas, cuya naturaleza es más aromática que polar, es entonces que los grandes sistemas aromáticos polares, antes dispersos, empiezan a formar apilamientos o agregados moleculares y finalmente precipitan. Esto explica el incremento de la polaridad de las fracciones precipitadas entre el 20% y el 60% de acetona así como el que la fracción más polar (TA6) presente el peso molecular promedio número más alto.

Después de que se precipitaron las fracciones con la mayor proporción de sistemas aromáticos grandes, así como las moléculas aromáticas más polares, en la solución permanecieron moléculas aromáticas polares de mucho menor tamaño y con una menor tendencia a la asociación. Por esto, en las fracciones precipitadas y en solución a concentraciones de acetona mayores de 60% (TA7 a TASOL), las bandas de mayor intensidad de la FS se desplazan hacia longitudes de onda menor, indicando un aumento de la proporción de sistemas aromáticos de menor tamaño. En estas fracciones el mecanismo principal vuelve a ser controlado por la relación de tamaño entre las cadenas alifáticas y el sistema aromático. El cociente n / NA_{Ar} aumenta con la solubilidad lo que implica un mayor impedimento estérico para el apilamiento de sistemas aromáticos así como una menor superficie (sistemas aromáticos de menor tamaño) para el reconocimiento molecular y la asociación de los monómeros. De esta forma el número de monómeros apilados de manera estable disminuye, disminuyendo también de manera importante M_w y M_p (los pesos moleculares relacionados con los agregados), esto se refleja en una mayor solubilidad de las fracciones a pesar de su mayor aromaticidad. La polaridad del medio juega ahora un papel secundario, aunque no deja de influir en la polaridad de las fracciones precipitadas.

4.4 CONCLUSIONES

En términos generales se puede decir, con base en los resultados del fraccionamiento con heptano, que un aumento gradual en la alifaticidad del medio donde los asfaltenos están dispersos da lugar a una redistribución de las moléculas de asfalto en fracciones cuyas propiedades promedio son muy semejantes entre sí. Por lo que toca al peso molecular las diferencias entre las fracciones son pequeñas y en todos los casos se puede esperar una presencia importante de agregados. Esto significa que el heptano no logra separar al asfalto en fracciones que tengan diferencias importantes en el grado o tendencia a la asociación. En cambio la precipitación con acetona, la cual implica el incremento de polaridad del medio, tiene un efecto mayor sobre la distribución de las moléculas de asfalto de acuerdo a su solubilidad, generando diferencias notables en el peso molecular promedio y en la polidispersidad, lo que refleja diferencias importantes en la tendencia a la asociación de las fracciones separadas.

Las porfirinas se concentraron en la fracción de asfalto no precipitada, especialmente en la serie de fracciones precipitadas con acetona. Este resultado apunta a que las porfirinas, al ser unos de los componentes más solubles de la fracción asfáltica, podrían actuar como co-solventes para el resto de las moléculas de asfalto, facilitando su dispersión tanto en el crudo original como en soluciones. Asimismo, la acetona resultó ser un buen agente para separar y concentrar, mediante cambios de solubilidad, las moléculas de porfirinas de la fracción asfáltica.

A partir del análisis cualitativo y semi cuantitativo de los espectros de IR de las fracciones de las series TA y TE, estos resultaron ser muy semejantes a los espectros de otros asfaltenos reportados en la literatura (Yen *et al.*, 1984; Christy *et al.*, 1989; Calema *et al.*, 1995), y no presentan grandes diferencias entre ellos, excepto por algunos detalles en la región entre 1800 y 800 cm^{-1} que pueden ser significativos.

El grupo sulfóxido es común en todas las fracciones pero persiste la duda de si su origen es natural o es resultado de la oxidación del asfalto a partir de su exposición al aire.

El índice CH_2/CH_3 obtenido a partir de la EIR, el cual tiende a disminuir con la solubilidad, muestra que en ambas series, pero de manera particular en la serie precipitada con acetona, las fracciones más solubles contienen, en proporción, una mayor cantidad de grupos CH_3 , lo

cual indica que la solubilidad de los asfaltenos puede ser favorecida ya sea por un mayor grado de sustitución alifática de las estructuras aromáticas, una menor presencia de anillos nafténicos o la existencia de cadenas alifáticas ramificadas.

En los espectros de IR de todas las fracciones, en la región de las bandas de deformación del enlace $C_{AR}-H$ predominan las bandas de 1, 2 y 4 protones adyacentes, esto indica que en todas las fracciones separadas, la forma más probable del sistema aromático corresponde a una geometría abierta o kata condensada.

A pesar de las diferencias en la distribución de heteroátomos, en la aromaticidad y demás parámetros moleculares promedio entre las fracciones precipitadas, diferencias que son más importantes en el caso de la precipitación con acetona, las complejas interacciones entre las diferentes familias de moléculas de asfaltenos compensan la interacción con el medio, es decir, que el efecto co-solvente que ejercen algunas familias de moléculas de asfaleno compite con el efecto precipitante del medio a su alrededor, de manera que las diferencias de solubilidad entre las fracciones no significa grandes diferencias en la composición y estructura molecular promedio, por lo que cada fracción precipitada reproduce en gran medida la polidispersidad química y de tamaño de la fracción que le antecedió en la secuencia de precipitación.

A partir del análisis de la forma en que varía el número total de carbonos en sustituciones alifáticas y la longitud de las cadenas alifáticas, respecto de la aromaticidad y el número de anillos aromáticos (tablas 4.11 y 4.12 y figuras 4.19 y 4.20), se puede concluir que la principal característica molecular que favorece la asociación es la disponibilidad en las moléculas de planos aromáticos suficientemente grandes y libres de obstáculos que facilitan el reconocimiento molecular para la formación de apilamientos. La principal característica molecular en contra de la asociación es el impedimento estérico que pueden ofrecer las sustituciones alifáticas alrededor de los sistemas aromáticos. La polaridad de las moléculas tiene un papel importante cuando el medio donde se llevan a cabo las interacciones intermoleculares es polar, de otra forma es prácticamente indiferente.

Al considerar el papel de las resinas como inhibidores naturales de la precipitación de asfaltenos, en el marco de los mecanismos de precipitación propuestos, se deduce que es fundamental considerar la combinación de las características de alifaticidad, aromaticidad y polaridad tanto de ellas como del asfaleno, las cuales determinan la naturaleza de las

interacciones entre ambas clases de moléculas. De acuerdo a los mecanismos propuestos, la resina ideal debe tener cierto grado de polaridad de manera que al estar disuelta en el medio le de a éste una cierta polaridad que le permita interactuar con la parte polar de los asfaltenos, asimismo debe contar con planos aromáticos que le permitan acoplarse al sistema aromático de los asfaltenos, pero con el grado de sustitución y la longitud promedio de cadenas alifáticas justos para evitar, por un efecto de impedimento estérico, la formación de apilamientos de asfalteno estables, ya que si las cadenas alifáticas de la resina son muy largas en relación al tamaño de su sistema aromático es probable que ésta no se pueda acercar y acoplar con la suficiente estabilidad al plano aromático del asfalteno para impedir el acoplamiento de otro monómero de asfalteno, o por el contrario, si las cadenas alifáticas de la resina son muy cortas entonces se podrá acoplar al plano aromático del asfalteno con mucha facilidad pero no ofrecerá suficiente impedimento estérico que evite el acoplamiento de otro asfalteno encima de ella.

Un aspecto que debe tomarse en cuenta al utilizar las técnicas espectroscópicas de absorbancia en la región de UV y de fluorescencia, es que estas técnicas sólo manifiestan la presencia de compuestos con la característica de absorber luz UV o emitir fluorescencia, de manera que los promedios o relaciones numéricas obtenidas a partir de estas fuentes son sesgadas, ya que no toman en cuenta a las moléculas de asfalteno que no tienen esta característica.

Si los altos pesos moleculares están relacionados con la existencia de agregados, más que con la presencia de moléculas muy grandes, y si el mecanismo principal de asociación depende de los sistemas aromáticos suficientemente grandes y libres de obstáculos, entonces, la razón entre áreas de absorbancia de los cromatogramas a dos longitudes de onda, 600 y 310 nm, (índice de sistemas aromáticos grandes, figura 4.8) puede emplearse como una medida para comparar de manera aproximada la tendencia a la asociación de las distintas fracciones asfalténicas.

La precipitación a partir de soluciones en tolueno resulta atractiva como método de fraccionamiento dada la sencillez del procedimiento, la cantidad de material que puede ser procesado y el bajo consumo de reactivos. Sin embargo, su eficiencia está limitada por la naturaleza del precipitante. En este caso la acetona resultó ser muy superior al heptano como



agente precipitante ya que las fracciones obtenidas con ésta resultaron mucho mejor diferenciadas que las obtenidas con heptano.

4.5 TRABAJOS FUTUROS

A fin de obtener un número limitado de estructuras moleculares promedio que sea representativo de la totalidad de la fracción asfáltica de un petróleo crudo, sería recomendable aplicar la técnica de fraccionamiento con acetona reduciendo el número de fracciones de nueve obtenidas en este trabajo en sólo cinco. Haciendo un compromiso entre los valores del peso molecular promedio, la polidispersidad, los parámetros moleculares promedio, los índices de polaridad y el contenido de heteroátomos se recomienda una nueva secuencia de separación equivalente a agrupar las fracciones TA2 y TA3 en un sola fracción, TA4 en otra, TA5 y TA6 en otra, TA7, TA8 y TA9 en otra y TASOL como fracción final. La secuencia de mezclas para este fraccionamiento sería: fracción 1, 30% acetona – 70% tolueno; fracción 2, 40% acetona – 60% tolueno, fracción 3, 60% acetona – 40% tolueno; fracción 4, 90% acetona - 10% tolueno, y fracción 5, la fracción que permanezca en solución en la última mezcla acetona – tolueno. Con esta nueva secuencia se obtendrían mayores cantidades de muestra de cada fracción lo que permitiría aplicar otras técnicas como la RMN 13C que no pudieron aplicarse en este estudio por falta de muestra.

Para determinar si efectivamente las moléculas que componen la fracción más soluble (la que nunca precipitó) actúan como co-solventes de las moléculas de asfalto menos solubles, se podría repetir la nueva secuencia de mezclas acetona – tolueno propuesta en el párrafo anterior, pero en orden inverso, es decir, empezando con concentraciones altas de acetona para separar las fracciones en la secuencia de más a menos solubles en acetona.

Como se menciona en las conclusiones, la eficiencia de la técnica de fraccionamiento de asfaltos por solubilidad (precipitación) depende de la naturaleza de la mezcla precipitante – disolvente. Un trabajo importante sería explorar la precipitación utilizando otras mezclas como tolueno – metanol, tolueno – ciclohexano, tolueno – metil-etil-cetona, diclorometano – acetona, diclorometano – metanol. No se recomienda el uso del tetrahidrofurano (THF) como disolvente pues a pesar de su gran poder para dispersar a los asfaltos, se oxida fácilmente formando peróxidos que aparte de que son difíciles de eliminar de las fracciones por su alto punto de ebullición, propician la oxidación y modificación de las propiedades de los asfaltos.

BIBLIOGRAFIA

- Andersen, S.I. *Association of Petroleum Asphaltenes and Related Molecules*. Ph.D. Thesis. Technical University of Denmark, (1990).
- Andersen, S.I. "Dissolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents". *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **12**, p. 1551, (1994).
- Andersen, S.I. *Comunicación personal*. (2000).
- Benkhedda, Z. and Landais, P. "Spectroscopic Analyses of Aromatic Hydrocarbons Extracted from Naturally and Artificially Matured Coals." *Energy & Fuels*, **6**, p. 166, (1992).
- Buenrostro-Gonzalez, E.; Groenzin, H.; Lira-Galeana, C. and Mullins, O.C. "The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes." *Energy & Fuels*, **15**, p. 972, (2001).
- Calemma, V; Iwanski, P.; Nali, M. Scotti, R. and Montanari, L. "Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins." *Energy & Fuels*, **9**, p. 225, (1995).
- Christy, A.A.; Dahl B. and Kvalheim, O.M. "Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy." *Fuel*, **68**, p. 430, (1989).
- Dickinson, E.M. "Structural Comparison of Petroleum Fractions Using Proton and ^{13}C N.M.R. Spectroscopy." *Fuel*, **59**, p. 290, (1980).
- Gillet, S.; Rubini, P.; Delpuech, J.J.; Escalier, J.C. y Valentin, P. "Quantitative Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Crude Oil and Petroleum Products. I. Some Rules for Obtaining a set of Reliable Structural Parameters." *Fuel*, **60**, p. 221, (1981).
- Guilbault, G.G. *Practical Fluorescence*. Marcel Dekker, Inc. New York, (1973).
- Mitra-Kirtley, S.; Mullins, O.C.; *et al.* "Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes Using XANES Spectroscopy." *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, p. 252, (1993).
- Sugihara J.M. y Bean R.M. "Direct Determination of Metalloporphyrins in Boscan Crude Oil". *J. Chem. Eng. Data*, **7**, p. 269, (1962).
- Rongbao, L.; Zengmin S, and Bailing. L. "Structural Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from Petroleum and Coal by ^{13}C and ^1H -N.M.R. Spectroscopy." *Fuel*, **67**, p.565, (1988).
- Speight, J.G. "A Structural Investigation of the Constituents of Athabasca Bitumen by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy." *Fuel*, **49**, p. 76, (1970).
- Speight, J. G. *The Chemistry an Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).

- Waldo, G.S.; Mullins, O.C.; Penner-Hahn, J.E. and Cramer, S.P. "Determination of the Chemical Environment of Sulfur in Petroleum Asphaltenes by X-Ray Absorption Spectroscopy." *Fuel*, **71**, p. 53, (1992).
- Yen, T.F.; Wu, W.H. and Chilingar, G. V. "A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy." *Energy Sources*, **7**, p. 203, (1984).
- Yen, T.F. y Erdeman J.G. "Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Analysis." *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., Wash. D.C.*, **7(1)**, p. 5, March (1962).

CAPÍTULO 5

LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

RESUMEN

Los mecanismos de la precipitación de asfaltenos son complejos, y las hipótesis al respecto dependen de cómo se vea al petróleo crudo. Existen dos enfoques de la naturaleza del sistema asfalteno – resinas – aceite: por un lado, se considera a los asfaltenos formando una solución verdadera con el resto de los componentes del crudo y por otro los asfaltenos se tratan como agregados suspendidos en el aceite formando una solución coloidal estabilizada por las resinas. Desde el punto de vista coloidal, la estabilidad depende de la cantidad de resinas adsorbidas en la superficie de los agregados de asfaltenos, si ésta disminuye lo suficiente, entonces la agregación puede continuar hasta la precipitación. Desde el punto de vista de la solubilidad, cualquier cambio en la composición del aceite que altere la proporción de moléculas polares y no polares, pesadas y ligeras, puede inducir la concentración local de las fracciones más polares y pesadas, y lo mismo puede ocurrir con un cambio en la densidad del aceite, que al disminuir facilita la aproximación entre las moléculas de asfalteno dando lugar a su agregación. Esta dicotomía solución molecular – coloidal de este sistema provoca que la precipitación de asfaltenos sea un proceso parcialmente reversible, y que la fase densa o precipitada se pueda comparar, bajo ciertas condiciones, a una fase líquida y bajo otras a una fase sólida. La cantidad de material precipitado por efecto de diluir el aceite con alcanos normales, aumenta con el volumen de alcano añadido hasta un máximo alrededor de 30 o 40 mL por gramo de aceite, y disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena del alcano. La temperatura favorece la solubilidad de los asfaltenos. El efecto de la presión sobre la precipitación es indirecto, pues son el cambio en la densidad, por arriba del punto de burbuja del crudo, y el cambio en la composición, por debajo de este punto cuando hay gases disueltos, los cambios que afectan directamente la estabilidad de la solución de asfaltenos. Los resultados experimentales de la precipitación de asfaltenos con alcanos normales en los petróleos crudos estudiados en esta tesis, reflejan los mecanismos de precipitación antes descritos. Por lo que respecta al fraccionamiento de asfaltenos con heptano y acetona a partir de soluciones en tolueno, la naturaleza de las interacciones intermoleculares entre el asfalteno y el medio se impone sobre otros factores, como el de la densidad del medio.

ABSTRACT

The mechanisms of asphaltene precipitation are complex and the hypothesis about them depends on how the crude oil is classified. There are two points of view about the nature of the asphaltenes – resins – oil system: in one, this system is considered a true solution; in the other, asphaltenes is seen as aggregates suspended in the oil, forming a colloidal solution stabilized by the resins. The colloidal mechanism depends on the quantity of resins adsorbed in the surface of the asphaltene aggregates. If this quantity diminishes sufficiently, the aggregation can continue until precipitation. From the point of view of the solubility, any change in the composition of the oil that alters the proportion between polar and non-polar, heavy and light molecules can induce the local concentration of the most polar and heavy fractions, and the same thing can happen with a change in the density of the oil that facilitates approaching among asphaltene molecules permitting its aggregation when the density diminishes. Due to the apparent double nature (solution – colloidal) of this system, the precipitation of asphaltene is a partially reversible process. The dense or precipitated phase can be compared, under certain conditions, to a liquid phase and, under others, to a solid phase. The quantity of material precipitated by the effect of diluting the oil with normal alkanes increases with the volume of alkane added, until a maximum of approx. 30 or 40 mL per g of oil, and it diminishes as the longitude of the alkane chain increases. The temperature favors the solubility of asphaltene. The effect of the pressure on the precipitation is related to the change in the density, up to the bubble point of crude oil, and to the change in the composition below this point when the vapor phase starts to forming. The results of the experiments of asphaltene precipitation with normal alkanes that are shown in this chapter, reflect the described precipitation mechanisms. Regarding the precipitation of asphaltenes in toluene solutions with n-heptane and acetone, the nature of the interactions between the asphaltene and the medium is imposed over other factors, as is the change of the medium density.

5.1 NATURALEZA Y MECANISMOS DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Los mecanismos de la precipitación de asfaltenos son muy complejos y a pesar de la profusa investigación en el tema, persiste la controversia respecto a la naturaleza de la disolución de los asfaltenos en el petróleo. Actualmente se manejan dos hipótesis distintas (Islam, 1994). En una de ellas se considera que los asfaltenos están disueltos en el aceite formando una solución verdadera, y su precipitación es un proceso termodinámicamente reversible que depende de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición (Hirschberg *et al.*, 1984; Mansoori *et al.*, 1987). La segunda hipótesis considera a los asfaltenos como agregados, los cuales se encuentran suspendidos en el aceite estabilizados por moléculas de resina formando una solución coloidal, y la precipitación se considera como un fenómeno principalmente irreversible. De acuerdo a esta hipótesis, se requiere de teorías y modelos coloidales para describir la precipitación de asfaltenos (Lichaa y Herrera, 1975; Leontaritis, 1989; Victorov y Firoozabadi, 1996).

La precipitación de asfaltenos puede ocurrir cuando se perturba el equilibrio de las fuerzas de estabilización. Cambios en temperatura y presión durante la producción natural del petróleo pueden causar la precipitación de asfaltenos (Islam, 1994; Shields, 2000), lo mismo ocurre por cambios fuertes de la composición debidos a la inyección de gases (gas natural, CO₂ o N₂) en las operaciones de recuperación secundaria (Islam, 1994), o por un cambio drástico del pH en la emulsión agua – aceite durante las operaciones de estimulación ácida (Islam, 1994).

5.1.1 Mecanismos de la precipitación

Mecanismo Coloidal. Este mecanismo se basa en la suposición de que los asfaltenos se encuentran en el petróleo como partículas sólidas suspendidas coloidalmente, de acuerdo al modelo de Pfeiffer y Sall, (1939) descrito en el capítulo 2 (sección 2.1). En este modelo, el mecanismo de estabilización se basa en las interacciones de naturaleza repulsiva entre las resinas adsorbidas en las superficies de los pequeños agregados de moléculas asfaltenos, que evitan o limitan el crecimiento de los agregados (Leontaritis, 1989). La eficacia de este mecanismo depende de la concentración de resinas en el aceite y de la fracción de sitios ocupados por éstas en la superficie de los asfaltenos. Si se modifica la concentración de resinas en el aceite, al diluirlo con algún disolvente miscible por ejemplo, la cantidad de resinas adsorbidas en la superficie asfáltica puede disminuir, al punto de permitir que las partículas o

moléculas asfálticas se aproximen lo suficiente entre sí para poder asociarse y hacer crecer los agregados, rompiendo la estabilidad de la suspensión. Experimentalmente se ha observado (Koots y Speight, 1975; Wiehe y Liang, 1996) que en muchos casos, entre mayor sea la proporción resinas/asfaltenos en un petróleo crudo, mayor será la estabilidad del sistema coloidal asfalteno-aceite.

Mecanismos basados en la solubilidad. El grado de dispersión o disolución de los compuestos orgánicos pesados (asfaltenos, resinas) en el petróleo crudo depende de la composición y la densidad del aceite. La precipitación de estos compuestos pesados puede ser explicada por el efecto de una perturbación en el balance de la composición del aceite o un cambio en su densidad.

Se sabe que los compuestos polares y los no polares son inmiscibles entre sí, y que entre moléculas ligeras y pesadas de la misma clase existe cierta miscibilidad, dependiendo de las diferencias en sus pesos moleculares. Sin embargo, en mezclas complejas tan polidispersas como el petróleo, todos estos componentes son mutuamente solubles hasta cierto punto, siempre y cuando se mantenga un equilibrio adecuado en la proporción entre moléculas polares y no polares, y entre moléculas pesadas y ligeras (Mansoori, 1996). En este equilibrio, las resinas, y en menor grado la fracción aromática, tienen un papel clave al servir como “puente” amortiguando la incompatibilidad entre las moléculas de asfalteno, de naturaleza aromática y polar, y el medio, básicamente no-polar; así, las resinas y los compuestos aromáticos disueltos en el aceite incrementan la polaridad y aromaticidad de éste, dándole la capacidad para dispersar a los asfaltenos. Cualquier cambio en la composición del medio, debido a la adición de disolventes miscibles (gases o líquidos) o a la pérdida de componentes ligeros por despresurización, que modifique las proporciones entre las diferentes clases y tamaños de moléculas, dará lugar a un cambio del parámetro de solubilidad del aceite, provocando que las moléculas de las fracciones más polares y pesadas se concentren localmente, formando una segunda fase líquida o “sólida insoluble” con tendencia a la precipitación.

Por otra parte, la disminución de la densidad del aceite, a composición y temperatura constante, debida por ejemplo a la despresurización del petróleo crudo cuando se encuentra en una sola fase durante el proceso de producción dentro del pozo, disminuye la solubilidad de los asfaltenos provocando su precipitación. Este fenómeno se puede explicar a partir de la definición del parámetro de solubilidad (Prausnitz *et al.*, 2000) $\delta^2 = E_{coh} / v$, donde E_{coh} es la

energía molar de cohesión del material (que en el caso de líquidos saturados, corresponde a la energía interna de vaporización) y v es su volumen molar.

La solubilidad entre dos materiales depende de la diferencia entre los valores de sus parámetros de solubilidad: dos materiales con parámetros semejantes requieren de menos energía para dispersarse mutuamente, lo que les permite mezclarse; mientras que dos materiales con parámetros muy distintos requieren de mucha energía para mezclarse, lo que les lleva a la inmiscibilidad. Así, al disminuir la densidad del aceite, su volumen molar aumenta y su parámetro de solubilidad disminuye. Esto provoca que la diferencia entre el parámetro de solubilidad del aceite ($10 - 19 \text{ Mpa}^{1/2}$) y el de los asfaltenos ($19 - 30 \text{ Mpa}^{1/2}$) (de Boer, *et al*, 1995; Rogel, 1997; Andersen, 1999) sea mayor, dando lugar a la separación de fases. Un efecto similar sucede cuando se disminuye la densidad del aceite al diluirlo con algún alcano o un gas miscible. La solubilidad del asfalteno se incrementa fuertemente con el incremento de la densidad in-situ del crudo y con la disminución del parámetro de solubilidad del asfalteno.

5.1.2 Efectos de la composición, la temperatura y la presión

Efecto de la composición. El nivel de agregación de los asfaltenos depende en gran medida de la composición del crudo. Uno de los experimentos más comunes, en relación con la solubilidad de los asfaltenos, es la titulación del petróleo crudo con alcanos entre $n\text{C}_5$ y $n\text{C}_{16}$ (Hirschberg *et al.*, 1984; Chung, *et al.*, 1991; Kokal *et al.*, 1992; Rassamdana, *et al.*, 1996), los cuales actúan como disolventes respecto al aceite y como agentes precipitantes con respecto de los asfaltenos, en estos experimentos se han observado las siguientes tendencias:

- i) Para un volumen dado de alcano normal por gramo de aceite, cuando el peso molecular del alcano aumenta, la cantidad de asfalteno precipitado disminuye.
- ii) Cuando el número de carbonos del alcano aumenta, el volumen de disolvente por gramo de aceite necesario para iniciar la precipitación aumenta.
- iii) Conforme aumenta el volumen de alcano normal por gramo de aceite, la cantidad de material precipitado aumenta hasta llegar a un límite, alrededor de 30 o 40 mL / g más allá de ese volumen no se precipita mayor cantidad de material.

Los alcanos ligeros, como el propano y butano líquidos inducen la precipitación de una cantidad importante de material del petróleo crudo, la cual incluye tanto a los asfaltenos como a las resinas (Hirschberg *et al.*, 1984; Speight, 1999, capítulo 10). Por lo que respecta al efecto que

tiene la dilución del petróleo crudo con gases miscibles como el CO₂, o el N₂, varios estudios experimentales (Hansen, 1977; Monger y Fu, 1987; Thomas *et al.*, 1992; Srivastava *et al.*, 1995, Lira-Galeana *et al.*, 1998 a, b) muestran que esta clase de dilución tiende a provocar la precipitación de materiales orgánicos en algunos petróleos crudos.

Los cambios de composición también afectan la naturaleza del material precipitado. El uso de heptano como agente precipitante produce una fracción de asfaltenos substancialmente diferente (Speight, 1999, capítulo 10) a la obtenida con pentano. En las fracciones precipitadas con heptano, las relaciones atómicas H/C son marcadamente menores, indicando una mayor aromaticidad, mientras que las relaciones atómicas S/C, O/C y N/C generalmente son mayores en estos asfaltenos. Entre más ligero sea el alcano usado como precipitante, la cantidad de material precipitado será mayor, con un mayor contenido de moléculas ligeras tanto de asfaltenos como de resinas, lo que implica una disminución en el peso molecular promedio y en la aromaticidad del material.

Efecto de la temperatura. Se considera que la temperatura tiene un efecto directo sobre la precipitación de asfaltenos. Monger y Fu (1987) señalan que la temperatura afecta directamente la solubilidad de los maltenos y las resinas y una caída en la temperatura puede inducir la precipitación de parafinas, las cuales atrapan algunos asfaltenos durante la solidificación. Se ha observado que la temperatura aumenta la solubilidad de los asfaltenos, disminuyendo su tendencia a la precipitación (Andersen, 1994; Leontaritis, 1996; Andersen y Stenby, 1996). Una mayor temperatura implica una mayor energía cinética de las moléculas de asfalto, lo que inhibe las interacciones de asociación entre éstas, facilitando su dispersión. Por otra parte, desde el punto de vista termodinámico, el incremento de la temperatura aumenta la contribución negativa de la entropía a la energía libre de Gibbs de mezclado, favoreciendo la miscibilidad entre asfaltenos y aceite.

Efecto de la presión. Estudios del efecto de la presión sobre la deposición de asfaltenos (Hirschberg *et al.*, 1984; Burke *et al.*, 1990; de Boer, *et al.*, 1995 Lira-Galeana, *et al.*, 1997) así como la observación del comportamiento de la producción en pozos con problemas de deposición de asfaltenos (Haskett y Tartera, 1965; Lhioreau 1967; Leontaritis y Mansoori, 1989; Chung, *et al.*, 1991) muestran que la solubilidad de los asfaltenos disminuye conforme la presión disminuye por arriba del punto de burbuja del crudo; esto se debe a que al expandirse el crudo, la disminución de su densidad hace que disminuya la solubilidad de los asfaltenos.

Para presiones abajo del punto de burbuja, la despresurización del crudo causará un rápido incremento en la solubilidad de los asfaltenos debido a un aumento en la densidad del líquido provocado por el cambio de composición. La combinación del efecto del cambio de presión por arriba y por abajo de la presión de burbuja, se refleja en la existencia de un punto de presión alrededor de la presión de burbuja del aceite donde la solubilidad de los asfaltenos es mínima. Como muchos precipitados, el asfaltano requiere un cierto grado de supersaturación en su solución con el aceite antes de la precipitación, y la máxima supersaturación ocurre en el punto de burbuja (de Boer *et al.*, 1995). La condición de supersaturación de un asfaltano respecto al aceite es función de la diferencia entre la presión de burbuja y la presión del yacimiento, de la densidad del crudo y del parámetro de solubilidad de asfaltenos (de Boer *et al.*, 1995).

El cambio relativo de la solubilidad de los asfaltenos en el crudo por unidad de caída de presión es más grande para crudos ligeros que son bajo saturados con gas, los cuales, por lo general, presentan también bajas concentraciones de asfaltenos. De manera que la posibilidad de que la precipitación de asfaltenos será mayor en los crudos ligeros. En general los crudos pesados tendrán muy pocos problemas de precipitación de asfaltenos, a pesar de su alto contenido de éstos, si la presión de yacimiento es cercana a la presión de burbuja.

En consecuencia, la tendencia a la precipitación de asfaltenos por efecto de la presión está determinada principalmente por tres factores: el grado de bajo saturación con gas del crudo (contenido de gases disueltos por arriba del punto de burbuja de la mezcla), la densidad del crudo a condiciones de yacimiento y el grado de saturación de la solución asfaltenos - aceite a condiciones de fondo de pozo (de Boer *et al.*, 1995).

Diagrama de fases de la depositación de asfaltenos. A este diagrama se le da el nombre de Envolvente de Precipitación de Asfaltenos (EPA), y es el lugar geométrico de los puntos de presión y temperatura en donde se inicia la depositación de asfaltenos (Leontaritis, 1996; Leontaritis y Mansoori, 1989). La EPA proporciona información que permite estimar, con muy buena aproximación, las condiciones de P y T a las cuales se esperara el inicio de la precipitación de asfaltenos durante el proceso de producción de un pozo, asimismo es la fuente de los datos de equilibrio de fases. Con el desarrollo de las tecnologías tanto para la recuperación de muestras preservadas de petróleo a alta presión, como para la detección del punto de precipitación incipiente, también conocido como onset, la obtención de estos diagramas se ha hecho cada vez más común en los estudios de la precipitación de asfaltenos a

condiciones de yacimiento (Lira-Galeana *et al.*, 1997, 1998a, 1998b; Ferworn *et al.*, 1998; Hammami *et al.*, 2000). Un ejemplo de EPA es la figura 5.1.

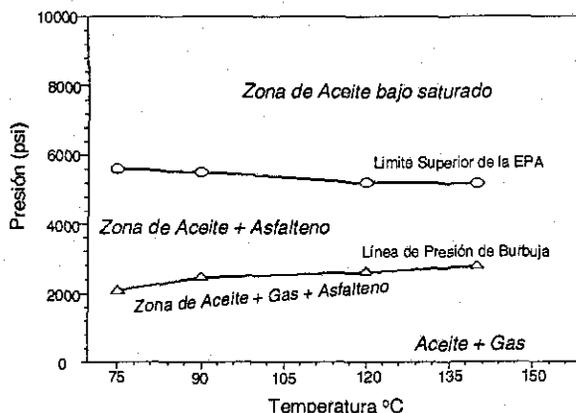


Figura 5.1 Envolvente de Precipitación de Asfaltenos (EPA) del aceite C1

5.1.3 Reversibilidad y estado de la fase precipitada

Reversibilidad de la precipitación. La reversibilidad de la precipitación de asfaltenos ha sido un tema sumamente controvertido, debido principalmente a la falta de datos experimentales precisos y al hecho de que la precipitación es resultado de la combinación de varios mecanismos que dependen, en diferente magnitud, de la presión, la temperatura, la composición y la naturaleza molecular de los asfaltenos y el aceite. Algunos investigadores sostienen que la precipitación de asfaltenos no es reversible, basando sus conclusiones en ciertas observaciones experimentales del comportamiento coloidal de las suspensiones de asfaltenos. Fotland (1996) y Wang *et al.*, (1999) han especulado que la reversibilidad de la precipitación es poco probable en crudos sujetos a condiciones muy lejanas a las del onset de precipitación. Sin embargo, por otra parte se ha observado que a altas temperaturas ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) la precipitación debida a la disminución de la presión por arriba del punto de burbuja del aceite es un proceso reversible, ya que al restituir la presión original, el material precipitado prácticamente desaparece (Kokal *et al.*, 1992; Lira-Galeana *et al.*, 1997; Hammami *et al.*, 2000). También se ha observado que a alta temperatura y presiones menores de la de saturación, conforme baja la presión y el aceite pierde componentes ligeros, volviéndose más denso, el material precipitado comienza a redisolverse (Hirschberg *et al.*, 1984; Kokal *et al.*, 1992; Leontaritis, 1996; Hammami *et al.*, 2000). Por otra parte, el cambio en la composición tiene un efecto mucho más fuerte sobre la estabilidad de los asfaltenos que el cambio de la presión, dando lugar a la formación de material que no puede ser rediseuelto del todo; sin embargo, se ha comprobado que el asfalteno

precipitado por la adición de un agente titulante a un petróleo crudo se puede redissolver entre un 20 y un 70% (dependiendo del agente titulante y la naturaleza del aceite y del asfalteno), si se regresa el aceite a su composición original mediante la evaporación del agente titulante añadido (Chung *et al.*, 1991; Rassamdana *et al.*, 1996). Ramos *et al.*, (1997) verificó experimentalmente la completa redisolución de los asfaltenos precipitados mediante titulación, al evaporar el agente titulante y aplicar ultrasonido. Esto puede ser indicativo de que a temperatura ambiente, la redisolución de los asfaltenos es un proceso posible, pero cinéticamente muy lento. En base a esta evidencia experimental, se asume que la precipitación de asfaltenos es un proceso termodinámicamente reversible, con lo cual se justifica la aplicación de un modelo termodinámico para representarlo como un fenómeno de equilibrio de fases.

Estado de la fase precipitada. Kokal *et al.*, (1992), observaron que la fase precipitada con propano de un petróleo crudo a temperatura ambiente se presentaba en forma de partículas sólidas. Chung *et al.*, (1991) encontraron que el material precipitado con pentano es un sólido amorfo. A temperaturas entre 75° y 100° C, Kokal, *et al.*, (1992) y Hirshberg *et al.*, (1984) observaron la precipitación de una mezcla líquida oscura. Godbole *et al.*, (1992) también observaron la separación de una fase asfáltica líquida pesada a una temperatura de 71° C. Hasta el momento no se ha podido encontrar en los asfaltenos precipitados evidencia alguna de estructura cristalina. Estas observaciones confirman que los asfaltenos precipitados por dilución del crudo con un alcano normal a temperatura ambiente se hallan en forma de sólido amorfo, y a temperaturas cercanas o mayores de 70° C, como las que se encuentran en los yacimientos, en fase líquida.

5.2 EXPERIMENTOS DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

5.2.1 Titulación de petróleo crudo con alcanos

Se realizó una serie de experimentos para determinar las cantidades de asfalteno precipitadas en tres de los aceites crudos caracterizados en el capítulo 3: Chinchorro 1 (C1), Yagual 3 (Y3) y Teco 125 (T125). Los aceites crudos se diluyeron con cuatro alcanos: n-pentano, n-heptano, n-nonano y n-dodecano en diferentes proporciones, medidas en cm³ de disolvente por gramo de aceite. El procedimiento seguido para llevar a cabo estos experimentos es semejante al empleado por Kokal, *et al.*, (1992) y se describe a continuación.

Cinco gramos de aceite filtrado (utilizando una membrana de 0.45 μm) se diluyó con el volumen adecuado de alcano para lograr la proporción deseada en un matraz Erlenmeyer con tapón, previamente pesado. La mezcla se agitó en un baño ultrasonido a temperatura ambiente durante 15 minutos y se dejó reposar hasta el día siguiente para asegurar la total precipitación de los asfaltenos. La mezcla de alcano, aceite y asfalteno se filtró en un arreglo de filtración auxiliado por succión de vacío, utilizando una membrana de 0.45 μm de tamaño de poro previamente pesada. En algunos casos parte del material precipitado quedó adherido a las paredes del matraz, por lo que tanto éste como el filtro se lavaron con el mismo disolvente usado en la titulación para eliminar el aceite remanente en ellos y, en el caso de la titulaciones con n-nonano y n-dodecano, se hizo un segundo lavado con pequeños volúmenes de heptano para arrastrar los restos de estos alcanos. El filtro y el matraz se secaron en un horno con vacío a 60° C durante una noche y a continuación fueron pesados. La cantidad de asfaltenos en el filtro y en el matraz se calcularon restando los pesos del filtro y el matraz, la suma de asfaltenos en ambos resultó en la cantidad total de material precipitado. Todos los experimentos se realizaron a presión ambiente y temperatura de 22±2° C. Los resultados de la titulación de los tres aceites estudiados se muestran en las tablas 5.1 a 5.3 y en las figuras 5.2 a 5.4.

Tabla 5.1 Material precipitado del aceite C1 (%peso respecto al aceite total)

R (cm ³ /g)	n-C ₅	n-C ₇	n-C ₉	n-C ₁₂
0.52	onset	-----	-----	-----
1	1.07	0.95	0.90	-----
2	1.71	1.36	1.19	0.72
3	2.31	1.74	1.41	-----
4	2.52	1.85	1.67	1.26
7	2.90	2.17	2.00	1.60
10	3.54	2.35	2.13	1.71
30	3.69	2.95	2.54	-----
50	3.81	3.08	2.60	1.83

Tabla 5.2 Material precipitado del aceite Y3 (%peso respecto al aceite total)

R (cm ³ /g)	n-C ₅	n-C ₇	n-C ₉	n-C ₁₂
0.5	0.87	0.70	0.55	0.45
2	1.89	1.82	1.35	1.14
4	2.72	2.29	2.06	1.87
10	3.00	2.38	2.19	1.97
50	3.25	2.71	2.30	2.12

Tabla 5.3 Material precipitado del aceite T125 (%peso respecto al aceite total)

R (cm ³ /g)	n-C ₅	n-C ₇	n-C ₉	n-C ₁₂
0.51	onset	-----	-----	-----
0.68	-----	onset	-----	-----
1	0.18	0.09	0.08	0.07
2	0.35	0.25	0.19	0.14
4	0.60	0.37	0.30	0.23
7	0.70	0.45	0.34	0.26
10	0.80	0.49	0.38	0.27
50	0.92	0.52	0.40	0.29

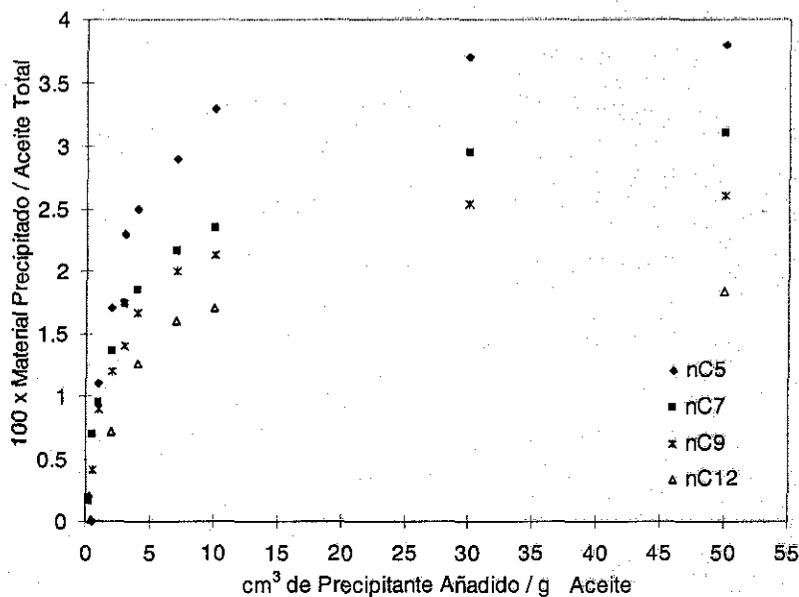


Figura 5.2 Resultados de la titulación del aceite C1 con alcanos

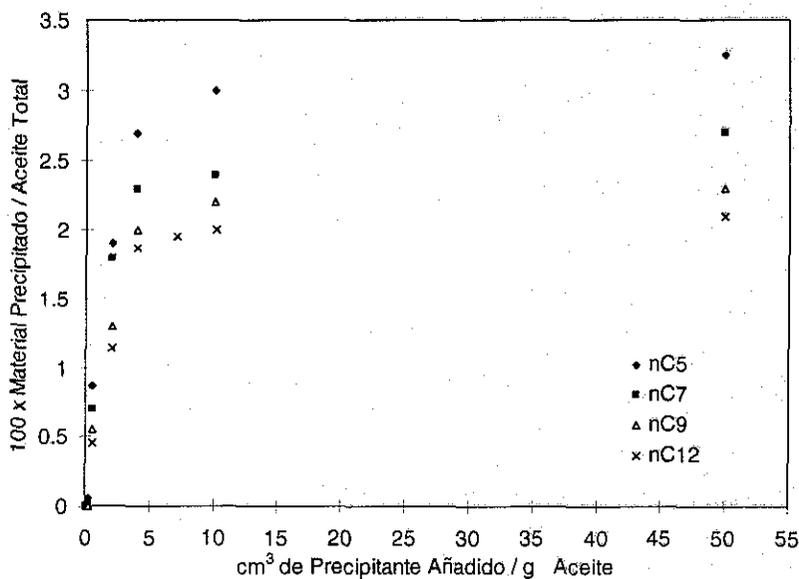


Figura 5.3 Resultados de la titulación del aceite Y3 con alcanos

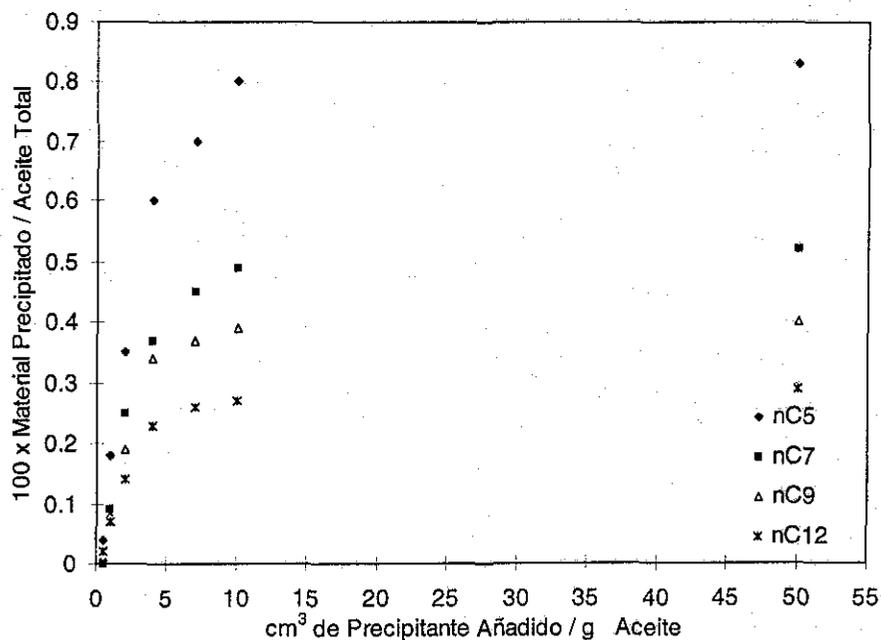


Figura 5.4. Resultados de la titulación del aceite T125 con alcanos

Las tres figuras anteriores siguen las tendencias comentadas previamente en la sección 5.1 para el efecto del cambio de composición del aceite debido a la adición de los alcanos normales. Se observa que a mayor concentración de alcano menor es la solubilidad del asfalteno, y entre mayor sea el peso molecular del alcano la cantidad de asfalteno precipitado es menor.

El cambio de la densidad del medio juega un papel clave en el comportamiento de la precipitación observado en estos experimentos. Al disminuir la densidad del medio conforme aumenta la cantidad de alcano por gramo de aceite, disminuye la solubilidad del asfalteno, mientras que, para un volumen dado de alcano, al incrementarse el número de carbonos de éste, la densidad del medio aumenta lo que facilita la dispersión de los asfaltenos, disminuyendo la precipitación. Este comportamiento se puede explicar también al considerar la diferencia entre el parámetro de solubilidad del medio y del asfalteno, la cual se incrementa, propiciando la inmiscibilidad, conforme aumenta la cantidad de alcano en el medio ya que el parámetro de solubilidad del alcano puro siempre es menor que el del aceite, el cual a su vez es menor que el del asfalteno (Andersen, 1999). Por otra parte, el parámetro de solubilidad de los alcanos normales aumenta con el número de carbonos (Barton, 1983), al utilizar como precipitantes alcanos más largos la diferencia entre el parámetro de solubilidad del medio y del

asfalteno es menor que con alcanos más cortos, lo que reduce la inmiscibilidad entre ambos y por lo tanto la precipitación.

5.2.2 Titulación de soluciones tolueno – asfalteno con n-heptano y acetona

Estos experimentos corresponden al fraccionamiento del asfalteno total del crudo KUHM que fueron el tema del capítulo 4. El procedimiento experimental se describe con detalle en la sección 4.1 del capítulo 4. En las tablas 5.4 y 5.5 así como en la figura 5.5 aparecen los resultados de estos experimentos.

Tabla 5.5 Sistema Asfalteno - Tolueno – Heptano

Tolueno*	Heptano*	Asfalteno en Solución (g)	Asfalteno Precipitado (g)	Precipitado Acumulado (g)	Acumulado fracción
100	0	1.073			
80	20	1.068	0.005	0.005	0.0047
70	30	1.06	0.008	0.013	0.0121
40	40	0.991	0.069	0.082	0.0764
50	50	0.589	0.402	0.484	0.4511
40	60	0.399	0.190	0.674	0.6281
30	70	0.277	0.122	0.796	0.7418
20	80	0.216	0.061	0.857	0.7987
10	90	0.172	0.044	0.901	0.8397

Masa de tolueno inicial: 46.077 g

Concentración inicial de asfalteno: 2.28 %peso

Tabla 5.6 Sistema Asfalteno – Tolueno – Acetona

Tolueno*	Acetona*	Asfalteno en Solución (g)	Asfalteno Precipitado (g)	Precipitado Acumulado (g)	Acumulado fracción
100	0	0.933			
80	20	0.922	0.011	0.011	0.018
70	30	0.751	0.171	0.182	0.195
40	40	0.425	0.326	0.508	0.545
50	50	0.298	0.127	0.635	0.681
40	60	0.166	0.132	0.767	0.822
30	70	0.100	0.066	0.833	0.893
20	80	0.087	0.013	0.846	0.907
10	90	0.063	0.024	0.870	0.932

Masa de tolueno inicial: 38.767 g

Concentración inicial de asfalteno: 2.35 %peso

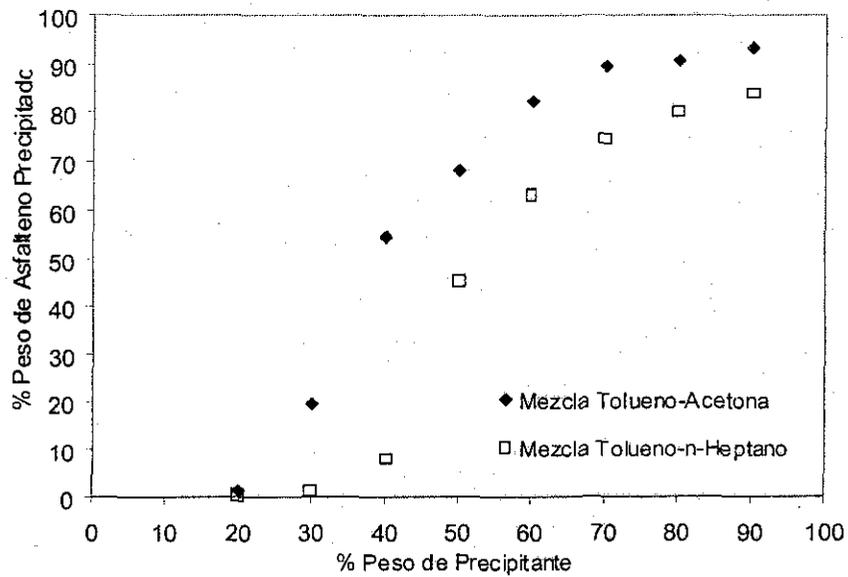


Figura 5.5 Precipitación de asfaltos en mezclas tolueno – n-heptano y tolueno-acetona

En la figura 5.5 se observa que a pesar de la conocida polaridad de los asfaltos, la acetona, que es también un compuesto polar, precipita más asfalto que el heptano. Esto se debe en parte a que la naturaleza aromática – alifática de los asfaltos juega un papel más importante en los mecanismos que determinan su solubilidad, que su naturaleza polar, y en parte a la asimetría tan grande que existe entre la molécula de acetona de sólo tres carbonos y la enorme, en comparación, molécula de asfalto. Por otra parte, el tolueno y el heptano forman un medio aromático – alifático más afín a la naturaleza molecular de los asfaltos tanto por la naturaleza de las interacciones solutos – medio como por un menor contraste de tamaños entre ambos, lo cual facilita la dispersión de los asfaltos, reduciendo su precipitación.

5.3 CONCLUSIONES

La fracción asfáltica del petróleo está formada por una enorme variedad de moléculas y se reconoce que el sistema asfáltico – resina - aceite está dominado por la auto-asociación que presentan algunas de ellas, lo que lleva a la formación de agregados moleculares, los cuales le dan a este sistema su naturaleza coloidal. Desde otro punto de vista, también se puede pensar en términos de solución, pues el medio (el aceite) y las resinas son sustancias que forman la solución para los asfaltenos, entre los que existen también moléculas no agregadas, que bajo ciertas condiciones pueden llegar a ser insolubles en el medio. Esta aparente dicotomía, sistema coloidal o solución, desaparece si al describir este sistema se piensa en una fase fluida de moléculas que alcanza la escala nanométrica, y no de angstroms como en los fluidos puramente moleculares (el aceite, por ejemplo), cuya estabilidad depende de un cierto equilibrio entre factores como la naturaleza de la interacción asfáltico – resina, la temperatura del sistema, la composición y la densidad del medio (aceite o mezcla de disolventes).

Los resultados experimentales de la precipitación de asfaltenos de los petróleos crudos con alcanos normales, reflejan los mecanismos de precipitación descritos. El cambio de la densidad del medio y la diferencia entre el parámetro de solubilidad de éste y de los asfaltenos, debidos ambos al volumen y la naturaleza del alcano, permiten explicar el comportamiento observado.

Por lo que respecta al fraccionamiento de asfaltenos con heptano y acetona a partir de soluciones en tolueno, la naturaleza de las interacciones intermoleculares entre el asfáltico y el medio se impone sobre otros factores, como el de la densidad del medio.

Bajo ciertas condiciones la fase precipitada puede ser comparada con una fase líquida, lo que facilita el trabajo de modelamiento ya que existe una amplia variedad de teorías y métodos aplicables al equilibrio entre fases fluidas. Sin embargo, cuando se observa al asfáltico precipitado aislado completamente de su matriz aceitosa, es claro que a condiciones ambientales se trata de un material sólido amorfo. Esto lleva necesariamente a reconsiderar para trabajos futuros la naturaleza de la fase precipitada.

5.4 TRABAJOS FUTUROS

Para entender mejor el papel de los diferentes factores que intervienen en la precipitación de asfaltenos y tener información para mejorar el modelo termodinámico es necesario llevar a cabo más trabajo experimental acerca de la precipitación de asfaltenos.

Experimentos de precipitación en sistemas modelo para estudiar el efecto de la naturaleza molecular de las resinas. Los sistemas modelo son mezclas preparadas a partir de unos cuantos compuestos puros que tienen propiedades de densidad, peso molecular y constante dieléctrica semejantes a las del aceite original. Un ejemplo de sistema modelo es una mezcla de tolueno y n-decano, que podría incluir también metano, en la cual se dispersa un asfalteno y una resina los cuales ya han sido caracterizados químicamente de la manera más completa posible. Estos sistemas tienen la ventaja de estar completamente caracterizados y de ser fáciles y baratos de preparar; con ellos se propone hacer experimentos induciendo la precipitación mediante alcanos, a condiciones atmosféricas, mediante gases, a condiciones de yacimiento, y por simple efecto de la presión, modificando la concentración de los solutos (asfaltenos y resinas), utilizando diferentes fracciones de ellos y otras moléculas que puedan funcionar como inhibidores de la precipitación; todo con el propósito de estudiar diferentes efectos y entender mejor el fenómeno de la precipitación de asfaltenos.

Experimentos de precipitación en sistemas modelo para estudiar el efecto del material mineral. A pesar de que se ha reconocido la presencia importante de material inorgánico en los depósitos de asfalteno (Carboniani *et al.*, 1999) se desconoce su papel en los mecanismos de la precipitación y la formación de depósitos. Por lo que sería importante realizar experimentos de precipitación de asfaltenos bajo condiciones de yacimiento, en sistemas modelo con concentraciones conocidas de distintos materiales minerales (finos de roca, que pueden ser arcillas u otros minerales) bien caracterizados. Entre otros aspectos, se podría estudiar su efecto sobre las condiciones del punto inicial de precipitación y sobre la cantidad de material precipitado.

Experimentos de precipitación a alta presión en muestras preservadas o reconstituidas de petróleo crudo. Estos experimentos se realizarían bajo condiciones de yacimiento, y su objetivo sería determinar la condiciones de inicio de la precipitación y la cantidad de material precipitado a diferentes presiones y temperatura, así como por efecto de la adición de gases

miscibles (metano, C2, C3) o parcialmente miscibles (N2, CO2), de estos experimentos se podría obtener información para determinar los parámetros del modelo, a condiciones de yacimiento, y observar el desempeño del modelo a estas condiciones. Se podría separar el material precipitado para su caracterización. De este experimento se obtendrían curvas de cantidad de material precipitado en función de la temperatura y la presión que sería muy valiosa para mejorar el modelo.

BIBLIOGRAFÍA

- Andersen, S.I. "Effect of Precipitation Temperature on the Composition of n-Heptane Asphaltenes". *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **12**, p. 1551, (1994).
- Andersen, S.I. y Stenby, E. H. "Thermodynamics of Asphaltene Precipitation and Dissolution Investigation of Temperature and Solvent effects". *Fuel Sci. & Technol. Int.*, **14**, p. 261, (1996).
- Andersen, S.I. "Flocculation Onset Titration of Petroleum Asphaltenes." *Energy & Fuels*, **13**, p.315, (1999).
- Barton, A. *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*. CRC Press, Inc. Boca Raton, 1983.
- Burke, N. E., Hobbs, R. E. y Kashou, S. F. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation." *J. Pet. Technol.*, **42**, p. 1440, (1990).
- Carbognani, L., Orea, M., y Fonseca, M. "Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils." *Energy & Fuels*, **13**, p. 351, (1999).
- Chung, F., Sarthi, P. y Jones, R. "Modeling of Asphaltene and Wax Precipitation." Topical Report NIPER-498, D.O.E., U.S., January, (1991).
- De Boer, R.; Leeloyer, K.; Eigner, M. y van Bergen, A. "Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors." *Soc. Pet. Eng. P. & F.*, February, p. 55, (1995).
- Ferworn, K.A. y Svrcek, W.Y. "Characterization and Phase Behavior of Asphaltenic Crude Oils." *En Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Mullins, O.C y Sheu, E.Y. (editores), Plenum Press, p. 227, (1998).
- Fotland, P. *Fuel Sci. Technol Int.* **14**, p.313, (1996).
- Godbole, S.P.; Thele, K.J. y Reinbold, E.W. "EOS Modeling and Experimental Observations of Three-Hydrocarbon-Phase Equilibria." SPE 24936 presentado en la SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC, October. 4-7, 1992.
- Hammami, A.; Phelps. C.H.; Monger-McClure, T. and Little, T.M. "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility." *Energy & Fuels*, **14**, p.14, (2000).
- Hansen, P.W. "A CO₂ Tertiary Recovery Pilot-Little Creek Field, Mississippi." SPE 6747, presentado en The SPE Annual Fall Tech. Conference and Exhibition, Dever, CO., October. 9-12, (1977).
- Haskett, C. E y Tartera, M. "A practical Solution to the Problem of Asphaltene Deposits Hassi Messaoud Field, Algeria." *J. Pet. Technol.* April, p. 387, (1965).

- Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." Soc. Pet. Eng. J., **24**, June, p. 283, (1984).
- Islam, M.R. "Role of Asphaltenes on Oil Recovery and Mathematical Modeling of Asphaltene Properties." En *Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science*, 40. Yen, T.F. y Chilingarian, G.V. (editores), capítulo 11, p. 249. Elsevier Science, (1984).
- Kokal, S.L.; Najman J.; Sayegh, S.G. y George A.E. "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection". J. Can. Pet. Technol., **31**, p. 24, (1992).
- Koots, J. A. y Speight, J. C. "Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes". Fuel, **54**, p. 179, (1975).
- Leontaritis, K.J. y Mansoori, G.A., "Asphaltene Deposition. A Survey of Field Experiences and Research Approaches." Int. J. Pet. Sci. & Eng., **1**, p. 229, (1989).
- Leontaritis, K. J. "Asphaltene Deposition; A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches". SPE 18892, presentado en el SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, March 13-14, (1989).
- Leontaritis, K.J. "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes." Fuel Sci. & Technol. Int. **14**, p. 13, (1996).
- Lhioreau, C. ; Briant, J. y Tindy, R. "Influence de la Pression Sur la Flocculation des Asphaltenes." Revista del I.F.P. **XXII** (5), p. 797, (1967).
- Lichaa, P. M. y Herrera, L. "Electrical and other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition Problem in Venezuelan Crudes." SPE 5304, presentado en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Dallas Texas, January 16-17, (1975).
- Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. *Informe Final Proyecto CDA-0807 "Análisis del Comportamiento de la depositación Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, Región Marina Suroeste."* Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Octubre, (1997).
- Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. *Informe Final Proyecto CDA-0804 "Estudio del Comportamiento de Fases PVT y Miscibilidad Composicional en el Yacimiento Jujo-Tecominoacán."* Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Diciembre, (1998 a).
- Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. *Informe Final Proyecto CDA-0809 "Estudio de Precipitación de Asfaltenos en Pozos del Campo Artesa, Región Sur."* Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Enero, (1998 b).
- Mansoori, G.A.; Jiang, T.S. y Kawanaka, S. "Asphaltene Deposition and its Role in Petroleum Production and Processing. Arabian J. Sci. Eng., **13**, p. 17, (1987).

- Mansoori, G.A. "Asphaltene, Resin, and Wax Deposition from Petroleum Fluids: Mechanisms and Modeling." Arab. J. Sci. Eng. **21** (4B), p. 707, (1996).
- Monger, T.G. y Fu, J.C. "The Nature of CO₂-Induced Organic Deposition." SPE 16713, presentado en SPE Annual Tech. Conference and Exhibition, Dallas, TX. September 27-30, (1987).
- Pfeiffer, J.P. y Saal, R.N.J. "Asphaltic Bitumen as Colloid System." Presentado en Sixteenth Colloid Symposium, Stanford University, Cal., July 6-8, p. 139, (1939).
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. y Azevedo, G.G. *Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fases 3ª ed.* Prentice-Hall., Madrid, (2000).
- Ramos, A.C.S.; Delgado, C.C.; Mohamed, R.S.; Almeida, V.R. y Loh, W. "Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils." SPE 38967, presentado en The Fifth Latin and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, Rio de Janeiro, Brazil, August 30- September. 3, (1997).
- Rassamdana H.; Dabir, B. ; Nematy, M. ; Farhani, M. y Sahimi, M. "Asphaltene Flocculation and Deposition 1. Onset of Precipitation." AIChE J., **42**, p. 10, (1996).
- Rogel, E. "Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials." Energy & Fuels, **11**, p. 920, (1997).
- Shields, D. "Predicting Asphaltene and Wax Deposition Problems in Mexican Wells." Offshore, September., p. 84, (2000).
- Srivstava, R.K. ; Huang, S.B ; Dyer, S.B, y Mourits, F.M. "Quantification of Asphaltene Flocculation During Miscible CO₂ Flooding in Weyburn Reservoir." J. Can Pet. Technol., **34** (8), p. 31, (1995).
- Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).
- Storm, D.A.; Barresi, R.J. y Sheu, E:Y. "Development of Solid Properties and Thermochemistry of Asphalt Binders in the 25-65°C Temperature Range". Energy & Fuels, **10**, p. 855, (1996).
- Thomas, F.B.; Bennion, D.B.; Bennion, D.W. y Hunter B.E. "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid." J. Can. Pet. Technol., **31**, (1), p. 22, (1992).
- Victorov, A. I. y Firoozabadi, A. "Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids". AIChE J., **42**, p.1753, (1996).
- Wang, J.X; Brower, K.R. y Buckley, J.S. SPE50745 presentado en el *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX. February 16-19, 1999.*

Wiehe, I.A. y Liang, K.S. "Asphaltenes, Resins, and Other Petroleum Macromolecules."
Fluid Phase Equilibria, **117**, p. 201, (1996).

CAPÍTULO 6

DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

RESUMEN

La formulación de modelos termodinámicos para la precipitación de asfaltenos se ha desarrollado siguiendo tres enfoques distintos: a) la aproximación de solubilidad molecular, que incluye modelos basados en la teoría de solución de Flory – Huggins y modelos que utilizan ecuaciones de estado cúbicas; b) la aproximación coloidal, que comprende modelos que utilizan también algunos elementos de la teoría de solución de Flory – Huggins y modelos de micelización; y c) la aproximación molecular – coloidal, la cual se aplica en esta tesis, y asume que los asfaltenos se encuentran en el petróleo en forma de monómeros libres o de agregados, que se mantienen estables debido a su interacción con las resinas y al efecto de la densidad y la constante dieléctrica del medio, que limitan el acercamiento y la asociación entre monómeros y agregados evitando la precipitación. El modelo que se propone en esta tesis utiliza la teoría de McMillan & Mayer, donde el medio (el aceite o el disolvente) se trata como un continuo sin estructura, de manera que sus propiedades se reducen a parámetros continuos tales como la constante dieléctrica, la densidad, o la constante de Hamaker. La descripción simplificada del sistema asfalteno – resina – medio consiste en representar al asfalteno como una esfera y a la resina como una cadena de esferas, estas esferas interactúan entre sí a través de un potencial de la fuerza promedio que consta de una parte repulsiva (esfera dura) y una parte atractiva. Los asfaltenos pueden tener hasta seis sitios de asociación y se asocian entre sí y con las resinas, las cuales solo tienen un sitio y no pueden asociarse entre sí. La termodinámica del equilibrio de fases, el cual se asume como un equilibrio líquido – líquido, se describe mediante la ecuación de estado SAFT (teoría estadística de fluidos asociantes) en sus versiones HS (esfera dura) y VR (alcance variable). El cálculo de la precipitación implica la solución simultánea de las ecuaciones del equilibrio entre fases y las ecuaciones de balance de materia, los estimados iniciales para la solución de este sistema se obtienen del análisis de estabilidad de fases siguiendo el criterio de la distancia mínima del plano tangente. El modelo requiere del ajuste de al menos siete parámetros, todos ellos relacionados de manera directa con aspectos moleculares de la física del modelo del sistema asfalteno – resina – medio.



ABSTRACT

The formulation of thermodynamic models for asphaltene precipitation has been developed following three different focuses: a) the molecular solubility approach that includes models based on the theory of solution of Flory - Huggins and models that use cubic equations of state; b) the colloidal approach comprises models that use some elements of the Flory - Huggins solution theory and thermodynamic micelization models; and c) the molecular - colloidal approach, which is applied in this thesis, assumes that asphaltenes are in the petroleum in form of free monomers or aggregates that stay stable due to their interaction with the resins and the effect of the density and the dielectric constant of the medium that limit the approach and the association between monomers and aggregates avoiding the precipitation. The model proposed in this thesis uses the theory of McMillan & Mayer, where the medium (the oil or the solvent) is a continuous without structure, so that its properties are reduced to such continuous parameters as the dielectric constant, the density, or the Hamaker constant. The simplified description of the asphaltene - resin - medium system consists of representing the asphaltene as a sphere and the resin as a chain of spheres. These spheres interact through a mean force potential that consists of a repulsive part (hard sphere) and an attractive part. The asphaltene can have up to six association sites and they associate with each other and with the resins, those which have only one site and they cannot associate with each other. The thermodynamic of the phase equilibria, which is assumed as a liquid - liquid equilibria, is described by means of the equation of state SAFT (statistical associating fluid theory) in its versions HS (hard sphere) and VR (variable range). The calculation of the precipitation implies the simultaneous solution of the phase equilibria equations and the mass balance equations, the initial estimates for the solution of this system are obtained from the phase stability analysis following the criteria of the minimum tangent plane distance. The model requires a fit of at least seven parameters, all of them directly related with molecular aspects of the physics of the asphaltene - resin - medium model system.

6.1 ANTECEDENTES DEL MODELAMIENTO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

La formación de depósitos de asfaltenos durante las diferentes etapas de la producción de petróleo es un fenómeno bien conocido que afecta a una cantidad importante de pozos Mexicanos (Lira-Galeana *et al.*, 1997; Lira-Galeana y Ramirez-Jaramillo, 2000; Shields, 2000) y muchos más alrededor del mundo (Islam, 1994). Conforme la industria petrolera se mueve hacia condiciones más severas de producción, como la extracción de petróleo en aguas profundas, operaciones de recuperación mejorada, mezcla y transporte de crudos con grandes diferencias en viscosidad y densidad, los costos por mantenimiento, remediación y pérdidas de producción debidos a la formación de depósitos de asfaltenos y otros orgánicos pesados, se incrementan exponencialmente. Este efecto negativo podría limitarse si se pudiera controlar y predecir la formación de estos depósitos antes de que ocurriera, de manera que cualquier esfuerzo en esta dirección es pertinente.

Los asfaltenos se han descrito como entidades moleculares disueltas en el aceite, partículas coloidales o una combinación de ambas. Esto ha generado tres aproximaciones distintas en la formulación de los modelos termodinámicos del sistema aceite – asfalteno (Islam, 1994). La primera, que puede llamarse “aproximación de solubilidad molecular”, fue propuesta inicialmente por Hirschberg *et al.*, (1984). La segunda, llamada “aproximación coloidal”, fue propuesta por Leontaritis y Mansoori (Leontaritis y Mansoori, 1987 y Leontaritis, 1988). La tercera, llamada “aproximación molecular – coloidal” que combina tanto la descripción molecular como coloidal del sistema asfalteno – aceite, fue propuesta recientemente por Wu *et al.*, (1998, 2000).

Aproximación de solubilidad molecular

Modelos de solubilidad basados en la ecuación de Flory – Huggins. Los modelos de Hirschberg *et al.*, (1984) y Kawanaka *et al.*, (1991) consideran al sistema asfalteno-aceite como una solución verdadera, donde el asfalteno se representa como una especie de polímero y su precipitación se asume como un fenómeno reversible; ambos modelos resuelven el equilibrio de tres fases L-V-S, dividiendo el problema en un equilibrio L-V y un equilibrio L-L, en el que la fase sólida es considerada como un pseudo-líquido. La diferencia fundamental entre estos dos modelos es que el modelo de Hirschberg *et al.* considera al asfalteno como un pseudo-componente puro y utiliza el modelo de solución de Flory-Huggins para calcular el potencial químico del asfalteno, mientras que en el modelo de Kawanaka *et al.* el asfalteno es una mezcla polidispersa de moléculas poliméricas disueltas en el aceite, por lo cual utiliza el modelo de solución de Scott y Magatt. Otros autores (Burke *et al.*, 1990; Kokal *et al.*, 1992) han utilizado el modelo de Hirschberg *et al.* con ligeras modificaciones para describir la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo por efecto del cambio en la composición con relativamente buenos resultados. Mannistu *et al.*, (1997), desarrollaron una aproximación basada en el modelo de solución de Flory – Huggins, donde se correlaciona el volumen molar y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos con su distribución de peso molecular a fin de tomar en cuenta su polidispersidad. A partir del ajuste de ciertos parámetros, este modelo es capaz de representar adecuadamente la solubilidad del asfalteno en mezclas de tolueno y alcanos (nC_5 a nC_{10}) pero presenta notables desviaciones en mezclas tolueno - disolventes polares y tolueno – alcanos cíclicos.

Las teorías de solubilidad tipo Flory – Huggins fueron desarrolladas para describir el comportamiento de cadenas de polímero mezcladas con moléculas mucho más pequeñas de disolvente, asumiendo que la energías de interacción polímero – disolvente, polímero - polímero y disolvente – disolvente no tienen ningún efecto sobre las configuraciones que las cadenas de polímero pueden tomar en la estructura (o rejilla) de la solución. El sistema asfalteno – resina – aceite, al ser considerado como una mezcla de macromoléculas con moléculas de tamaño ordinario, se consideró un candidato para aplicar este tipo de teorías de solución. Sin embargo, los asfaltenos no son estructuralmente parecidos a las cadenas de polímeros y las interacciones asfalteno – asfalteno, asfalteno – resina y asfalteno – aceite, son de magnitud considerable (Ortega-Rodriguez *et al.*, 2001). El relativo éxito de estos modelos en el caso de los asfaltenos radica en utilizar el parámetro de solubilidad de Scatchard –

Hildebrand (Prausnitz *et al.*, 2000) como parámetro de interacción ajustable, junto con el peso molecular y el volumen molar del asfalteno. Sin embargo la capacidad predictiva de estos modelos es limitada.

Modelos de ecuaciones de estado cúbicas. (Nghiem *et al.*, 1993 y 1997). Este modelo utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson para calcular la fugacidad del asfalteno disuelto en el aceite y del asfalteno precipitado, como si este último formara una segunda fase líquida. Para definir al asfalteno se divide al componente más pesado del aceite, por ejemplo la fracción C_{31+} , en dos: un componente que no precipita, C_{31A+} , y otro que sí, C_{31B+} , el cual equivale al asfalteno. Estos dos componentes, C_{31A+} y C_{31B+} , tienen las mismas propiedades y el mismo factor acéntrico, pero sus parámetros de interacción con los componentes ligeros son muy distintos.

Este modelo tiene algunos aspectos destacables: a) es simple; b) requiere de una caracterización de la composición del crudo fácil de obtener, y c) puede seguir el comportamiento de precipitación de asfaltenos observado experimentalmente en función de la presión y de la composición, siempre y cuando se manipulen adecuadamente sus parámetros. Sin embargo, su aplicación es más un ejercicio de ajuste de parámetros que un verdadero modelamiento de la solubilidad de asfaltenos. Para obtener resultados cuantitativamente aceptables, hay que hacer muchas suposiciones respecto al valor de los parámetros relacionados con los asfaltenos, o disponer de suficiente información experimental para ajustarlos, ya que sus parámetros no tienen ningún significado físico en relación con la verdadera naturaleza molecular y coloidal del sistema aceite – asfalteno. Resulta muy aventurado aplicar una ecuación de estado cúbica como la de Peng – Robinson diseñada para representar las propiedades PVT de fluidos bien caracterizados, a una mezcla compleja de macromoléculas como son los asfaltenos, para los cuales conceptos como factor acéntrico, presión crítica, temperatura crítica, etc. carecen de sentido.

Aproximación de suspensión coloidal

Modelo termodinámico coloidal. El modelo de Leontaritis y Mansoori (Leontaritis y Mansoori, 1987 y Leontaritis, 1988) considera al sistema asfalteno – aceite como una dispersión coloidal estabilizada estéricamente por las resinas. Para predecir la precipitación de asfaltenos, este modelo resuelve el equilibrio de fases entre las resinas disueltas en el aceite y las adsorbidas en los asfaltenos, calculando el potencial químico de las resinas disueltas en el aceite mediante el modelo de solución de Flory-Huggins (Prausnitz *et al.*, 2000), estimando así la concentración crítica o mínima de resinas en el aceite que puede mantener dispersos los agregados de asfaltenos.

Este modelo fue el primero en tomar en cuenta la naturaleza coloidal de la relación asfalteno – aceite y en considerar de manera explícita el papel de las resinas en la estabilidad de la suspensión coloidal de los asfaltenos. El modelo predice satisfactoriamente el efecto de la composición sobre el inicio (u onset) de la precipitación en experimentos de titulación con disolventes parafínicos (nC_5 , nC_7 , C_{10} , C_{12} y C_{16}), utilizando varios parámetros ajustados a partir de los datos de titulación con nC_5 . Sin embargo, su base para el cálculo del equilibrio es un modelo de solución aplicado a la mezcla resina–aceite. Por su simplicidad el modelo no puede representar los efectos de la presión y tampoco puede predecir la cantidad y composición del asfalteno depositado, y en ningún momento toma en cuenta alguna propiedad de los asfaltenos en los cálculos del equilibrio de fases. En principio utiliza cuatro parámetros ajustables: el volumen molar, el parámetro de solubilidad, el peso molecular y la concentración de resinas en la fase líquida.

Modelos de micelización. Estos modelos se inscriben dentro de la aproximación coloidal, porque describen la dispersión de los asfaltenos en el aceite crudo mediante la formación de micelas compuestas de moléculas de asfaltenos y resinas, tomando como base la naturaleza coloidal del petróleo y aplican los conceptos de la termodinámica de micelización y de estabilidad coloidal empleados en los modelos propuestos por Blankschtein *et al.*, (1986), Nagarajan y Ruckenstein (1991) y Puvvada y Blankschstein (1992). Son dos los modelos que mejor representan a esta escuela, el modelo de micelización de Victorov y Firoozabadi (1996) y el modelo de Pan y Firoozabadi (1996, 1997). Ambos modelos consideran el petróleo como una solución diluida respecto a los monómeros de asfalteno, las resinas y las micelas; y utilizan una fórmula simple de energía libre de Gibbs de micelización, aplicando la ecuación de

estado de Peng-Robinson para calcular la fugacidad del monómero de asfalteno disperso en el petróleo. El modelo de Pan y Firoozabadi divide al asfalteno en tres pseudocomponentes y resuelve el equilibrio monómero – micela mediante la minimización de la energía libre de Gibbs de todo el sistema (disolvente o aceite, monómeros, micelas, resinas y fase sólida), mientras que el modelo de Victorov y Firoozabadi considera al asfalteno como una sola clase de moléculas y utiliza la igualdad de potenciales químicos entre el asfalteno en la micela y el monómero de asfalteno para calcular el equilibrio.

Aproximación molecular - coloidal

El modelo propuesto por Wu *et al.*, (1998, 2000) considera que los asfaltenos se mantienen estables en el aceite crudo en estado monomérico o como agregados gracias a su interacción con las moléculas de resina que limita la asociación entre asfaltenos, evitando la precipitación. Las interacciones asfalteno - resina predominan sobre las interacciones asfalteno - asfalteno. Los asfaltenos y las resinas se consideran pseudocomponentes puros, y los demás componentes del petróleo se consideran como un medio continuo que afecta las interacciones entre resinas y asfaltenos. Las fuertes asociaciones entre moléculas de asfaltenos y entre asfaltenos y resinas son las que determinan la estabilidad de la suspensión, y se toman en cuenta aplicando la teoría de asociación SAFT (statistical associating fluid theory) en el marco de la teoría de McMillan – Mayer (Lee, 1988, capítulo 12; Prausnitz *et al.*, 2000, capítulo. 4). La precipitación se supone reversible y se modela como un equilibrio líquido – líquido. Este tipo de modelo es el más reciente y su cualidad es la de unificar el punto de vista coloidal y el de solución verdadera, gracias a que parte de una aproximación molecular en la que los asfaltenos y las resinas, actores principales en el fenómeno de precipitación, pueden estar lo mismo agregados que dispersos como monómeros, dependiendo de la magnitud de su interacción, su tamaño y el efecto de apantallamiento del medio. La prueba de su capacidad para representar la precipitación la dan los trabajos de Wu *et al.*, (1998, 2000) donde se muestra la predicción de la precipitación por efecto del cambio en la composición del aceite. El principio de este modelo es más simple que el de los modelos micelares, pero mucho más realista y fundamental que el de las otras aproximaciones, razón por lo cual se eligió como base para el desarrollo del modelo termodinámico en esta tesis.

6.2 REPRESENTACIÓN SIMPLIFICADA DEL SISTEMA ASFALTENO-RESINA-ACEITE

A partir de lo expuesto en los capítulos anteriores, es claro que el fenómeno de la precipitación de asfaltenos es muy complejo debido a la gran cantidad de componentes distintos que forman tanto las fracciones de asfaltenos y resinas como el resto del aceite, esto da lugar a una amplia variedad de interacciones de naturaleza molecular así como coloidal. Intentar modelar este fenómeno desde el punto de vista del equilibrio termodinámico asumiendo una aproximación que incluya tanto los aspectos moleculares como coloidales, implica utilizar una representación simplificada del sistema asfalteno – resina – aceite que tome en consideración sólo sus aspectos clave.

Una primera aproximación en teorías de solución es suponer que el disolvente se puede tratar como un continuo sin estructura, es decir, sin tener que considerar su constitución molecular. Por ejemplo, en los modelos primitivos de electrolitos, el disolvente (agua) es tratado como un continuo que afecta la interacción entre las partículas del soluto. Esta aproximación tiene la ventaja de simplificar la descripción del diagrama de fases de la solución, pues las propiedades del disolvente se reducen a parámetros continuos, tales como la constante dieléctrica o, en este caso, la constante de Hamaker. McMillan & Mayer (Lee, 1988, capítulo 12) demostraron que la mecánica estadística de soluciones con esta aproximación es idéntica a la descripción de la mezcla de los solutos que componen la solución en ausencia de disolvente, si en vez de usar el potencial intermolecular entre los solutos se usa el potencial de la fuerza promedio entre ellos. Es en este potencial donde entran, de manera indirecta, las propiedades del disolvente. Además, la variable de presión se convierte en la presión osmótica. Es así que en este trabajo los asfaltenos y las resinas son los solutos, mientras los hidrocarburos saturados y aromáticos forman el medio disolvente continuo, sin estructura (Wu *et al.*, 1998, 2000). A continuación se presentan los puntos que definen la descripción simplificada del sistema asfalteno – resina – aceite que se utiliza en este trabajo para el modelamiento termodinámico del equilibrio de fases de la precipitación de los asfaltenos.

- 1) *Todas las especies de la fracción conocida como asfaltenos son considerados como un solo pseudo-componente, lo mismo que todas la especies que forman las llamadas "resinas" del petróleo. Todos los demás componentes del aceite: las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, forman el disolvente o dispersante el cual se representa como un medio continuo, sin estructura, con propiedades promedio (densidad, peso molecular,*

constante de Hamaker) que afecta las interacciones entre asfaltenos y resinas. En este sentido, los asfaltenos y resinas son considerados como solutos puros en un medio disolvente.

- 2) Los asfaltenos se representan mediante el modelo de esfera dura atractiva.

De acuerdo a los modelos moleculares de asfaltenos que se han propuesto en la literatura (ver capítulo 2, sección 2.2) sus moléculas tienden a ser un poco más parecidos a discos o esferoides, debido a que sus regiones aromáticas, formadas por cuatro a once (o más según algunos modelos) anillos condensados, tienden a darle a la molécula una forma plana; sin embargo, sus agregados, ya sea en aceite crudo, residuos de vacío o soluciones de tolueno, tienen forma esencialmente esférica (capítulo 2, sección 2.2). Por otra parte, la termodinámica de las ecuaciones de tipo perturbativo (como SAFT) está desarrollada de una manera más completa para los casos de geometrías esféricas e interacciones isotrópicas de corto alcance que para otros casos.

- 3) Las resinas se representan como una cadena de esferas duras atractivas.

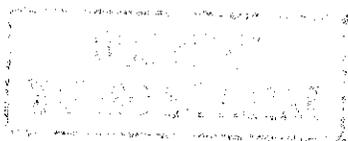
En la fracción de resinas se han podido identificar una gran cantidad de moléculas distintas que van desde moléculas polares de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ácidos carboxílicos), pasando por metaloporfirinas de vanadio hasta moléculas polares poliaromáticas con sustituciones alifáticas semejantes a las moléculas que se pueden encontrar entre los asfaltenos (capítulo 2, sección 2.3). Dada su amplia variedad en tamaños y formas es difícil especificar una geometría que represente de manera exacta a todas estas estructuras. Por lo que, de acuerdo con Wu et al., (1998), una forma aproximada que se consideró adecuada para modelar esta diversidad de estructuras es la cadena de esferas duras con diámetros uniformes y menores al de la esfera de asfalteno, dejando su longitud como una variable ajustable o asignándole un valor fijo.

- 4) Las interacciones asfalteno – asfalteno, resina – resina y resina – asfalteno son interpretadas como derivables de un potencial efectivo, de manera análoga al modelamiento de coloides en la teoría de McMillan – Mayer. Esto es, no se introducen potenciales intermoleculares, sino potenciales de la fuerza promedio que toman en cuenta el efecto del medio, el cual modifica las interacciones “en el vacío” de las moléculas de asfalteno y

resina, del mismo modo que en un electrolito, los iones interactúan con un potencial mediado por la constante dieléctrica del disolvente. En el modelo propuesto por Wu et al. tal efecto se relaciona con las constantes de Hamaker de los solutos y el disolvente.

- 5) A fin de incluir el efecto asociativo asfáltico – asfáltico y asfáltico – resina, se incluyen sitios de asociación en las moléculas de asfáltico y resina. Estos sitios modelan fuerzas intermoleculares anisotrópicas pero muy localizadas (como los enlaces de hidrógeno). El número de sitios de asociación en el modelo de asfáltico es variable. Los asfálticos pueden asociarse entre sí y con las moléculas de resina. Por lo que respecta a la asociación entre moléculas de resina, se ha observado que ésta es despreciable (Speight, 1999, capítulo.11), lo que justifica la aproximación establecida por Wu et al., (1998) de asignar un valor de cero a la energía de asociación entre ellas. En este modelo las resinas limitan el proceso de agregación de los asfálticos, razón por la cual tienen solamente un sitio de asociación, que al unirse a alguno de los sitios de asociación del asfáltico cancela la posibilidad de asociación de éste con otro monómero de asfáltico en ese sitio, impidiendo el crecimiento del agregado.
- 6) La termodinámica de este sistema con dos pseudocomponentes es modelada con la teoría estadística de fluidos asociantes, conocida como SAFT por sus siglas en inglés. Para modelar la contribución de las interacciones atractivas entre monómeros, se utiliza la aproximación de campo medio, en la cual las interacciones atractivas descritas por los potenciales de la fuerza promedio, son modeladas al mismo nivel de van der Waals, lo que equivale a usar una teoría de perturbaciones de primer orden donde el término perturbativo se obtiene asumiendo un fluido de referencia sin estructura alguna, como se verá más adelante.
- 7) La fase precipitada se considera una segunda fase líquida en equilibrio, en la cual participan los asfálticos, las resinas y el medio (capítulo 5, sección 5.1).
- 8) La precipitación de asfálticos se supone como un fenómeno reversible (capítulo 5, sección 5.1).

En la figura 6.1 se ilustra el modelo del sistema asfáltico – resina – aceite antes descrito y se ejemplifica un posible mecanismo de la precipitación de asfálticos debido al cambio de



densidad del medio, el cual puede ser provocado por un cambio en su composición o por el cambio de presión.

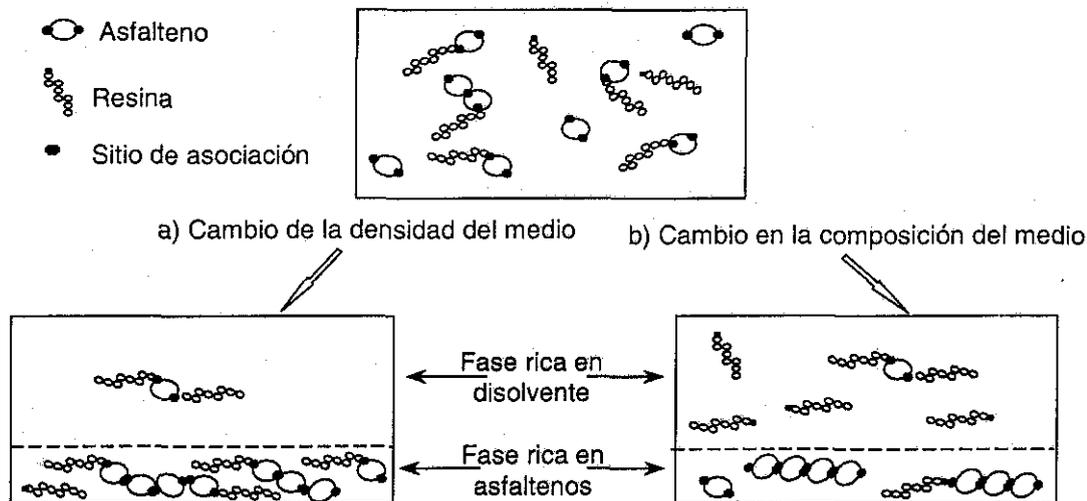


Figura 6.1. Representación del modelo para el sistema asfalteno – resina – aceite utilizada en este trabajo (Wu *et al.*, 1998, 2000).

En la figura 6.1 el medio no aparece de manera explícita; sin embargo, es posible apreciar los efectos del cambio de sus propiedades. Si la densidad disminuye, los asfaltenos y sus pequeños agregados encontrarán menos dificultad para interactuar unos con otros y probablemente formen una segunda fase más densa donde se concentren junto con algunas resinas asociadas a ellos. En otro caso, si el medio cambia su composición esto se reflejará en una modificación no solo de su densidad sino también de su constante de Hamaker, en esta nueva circunstancia las resinas se dispersan en el medio dejando libres los sitios de asociación de los asfaltenos donde estaban unidas, entonces los asfaltenos se ven libres de impedimentos para formar grandes agregados que se concentran en una fase líquida “pesada”.

6.3 MODELOS DE POTENCIALES DE LA FUERZA PROMEDIO

Interacciones moleculares consideradas. Los potenciales de fuerza promedio entre moléculas de asfaltenos y resinas están representados por la suma de las interacciones moleculares consideradas:

- Repulsiones de esfera dura
- Atracciones de van der Waals
- Asociaciones

Los potenciales de fuerza promedio. Las interacciones entre dos moléculas en el vacío se describen por una función potencial, pero las interacciones entre dos moléculas en el medio disolvente se describen por el denominado potencial de fuerza promedio. La naturaleza molecular del disolvente puede originar potenciales de fuerza promedio que son muy distintos de los correspondientes potenciales entre dos cuerpos en el vacío (Israelachvili, 1992). El potencial de fuerza promedio desempeña un papel principal en la ciencia de coloides y en la fisicoquímica de las disoluciones de macromoléculas (Prausnitz *et al.*, 2000).

El potencial de fuerza promedio es una medida de la interacción molecular entre las moléculas de solutos en disolución líquida que corresponde a una simplificación de la naturaleza real de la mezcla, en la que las interacciones soluto – disolvente y disolvente – disolvente son consideradas en su valor promedio dentro de las interacciones soluto – soluto, despreciando las fluctuaciones de energía debidas a los detalles de la estructura del medio o disolvente. La aproximación de fuerza promedio genera modelos de solución llamados “primitivos”, donde la estructura del medio carece de importancia y sólo se requiere conocer algunas de sus propiedades promedio, como la densidad y la constante dieléctrica para caracterizarlo completamente.

El potencial de fuerza promedio para dos moléculas de asfalteno en un medio, que puede ser el aceite o una mezcla de disolventes, incluye la energía de interacción directa asfalteno – asfalteno así como las modificaciones en las energías de interacción asfalteno – medio y medio – medio producidas al acercarse las dos moléculas de asfalteno. Una molécula de asfalteno puede acercarse a otra molécula de asfalteno sólo si desplaza de su trayectoria a las moléculas del medio. De manera que a cierta distancia, dos moléculas de asfalteno en el espacio libre

pueden atraerse entre sí, pero en un medio de ciertas características pueden repelerse si el trabajo realizado para desplazar las moléculas del medio excede la ganancia obtenida al acercarse una a la otra.

Con la aproximación de fuerza promedio, es posible tratar al sistema asfalteno – resina – aceite como un sistema de sólo dos componentes (asfaltenos y resinas) en el que el aceite, con toda su compleja composición, no aparece más que como un “modificador” de las interacciones binarias asfalteno – asfalteno y asfalteno – resina.

Las teorías de disoluciones, como la teoría de McMillan – Mayer, proporcionan una relación directa cuantitativa entre el potencial de fuerza promedio y las propiedades termodinámicas macroscópicas determinadas experimentalmente.

Modelos de potenciales de fuerza promedio. Los modelos moleculares que se utilizan en este trabajo consisten de cadenas de uno o más segmentos monoméricos esféricos de diámetro σ los cuales interactúan mediante un potencial de fuerza promedio de la forma:

$$W^M(r) = W^{ed}(r; \sigma) - \varepsilon \phi(r; \lambda) \quad 6.1$$

Este potencial monómero–monómero considera una interacción repulsiva de esfera dura W^{ed} , definida por

$$W^{ed}(r; \sigma) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad 6.2$$

y una interacción atractiva de profundidad $-\varepsilon$ y forma $\phi(r; \lambda)$, donde λ es un parámetro asociado con el alcance de las fuerzas atractivas. El potencial genérico dado por la ecuación 6.1 depende de tres parámetros: σ y ε que son los parámetros usuales de tamaño y energía que definen el comportamiento de estados correspondientes, y el alcance λ que permite el tratamiento de las propiedades no conformacionales para el fluido en consideración. Mediante el cambio de λ , se modifica la forma del pozo atractivo y el efecto termodinámico de esto es que dos sistemas de partículas interactuando a través de potenciales de la forma 6.1 que difieren en λ no obedecerán los estados correspondientes.

Los modelos de potenciales atractivos de fuerza promedio considerados en esta tesis son Sutherland (S) (Prausnitz *et al.*, 2000; Gil-Villegas *et al.*, 1997) y pozo cuadrado (PC) (Prausnitz *et al.*, 2000; Gil-Villegas *et al.*, 1997).

Modelo de potencial de pozo cuadrado (figura 6.2):

$$\phi^{PC}(r; \lambda) = \begin{cases} 1 & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad 6.3$$

En este potencial la energía es constante en todo el rango de la interacción, en este caso el significado de λ como alcance de la interacción es claro.

Modelo de potencial tipo Sutherland (figura 6.2):

$$\phi^S(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\lambda \quad 6.4$$

El parámetro λ controla el decaimiento de la interacción, y por lo tanto el alcance del potencial. Sin embargo no es el alcance del potencial en sí mismo como en el caso del pozo cuadrado. El potencial de Sutherland es particularmente útil en el tratamiento de interacciones multipolares, y permite una aproximación a los potenciales de centro suave como Lennard-Jones.

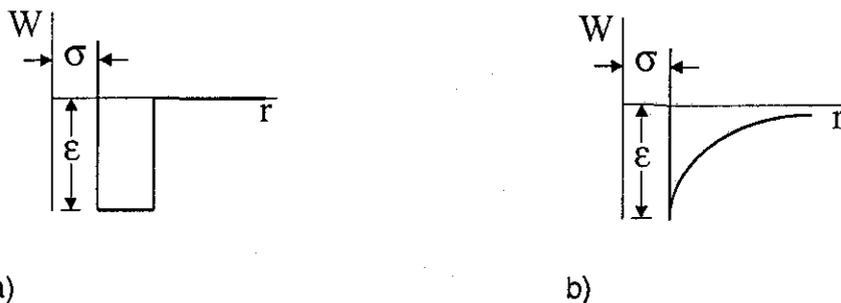


Figura 6.2 Funciones de potencial: a) pozo cuadrado, b) Sutherland

Estimación de la energía atractiva en los modelos de potencial. El parámetro ϵ determina la profundidad de los pozos de potencial o energía de interacción atractiva entre monómeros.

Esta energía se puede calcular para dos moléculas en un medio usando la teoría de McLachlan la cual relaciona la función de potencial de fuerza promedio con las propiedades dieléctricas de las moléculas y el medio (Israelachvilli, 1991, capítulo 6). Sin embargo, debido a que los parámetros utilizados en esta teoría no están bien definidos para fracciones de petróleo, Wu *et al.*, (1998) proponen utilizar una aproximación más sencilla involucrando el concepto de la constante de Hamaker (Israelachvilli, 1991, capítulo 11). De esta forma, el coeficiente energético del potencial atractivo entre partículas ϵ_{ij} de la ecuación 6.1, se puede derivar a partir de la definición de la constante de Hamaker (Israelachvilli, 1991, capítulo 11)

$$H_{ij} \equiv \pi^2 \epsilon_{ij} \rho_i \rho_j \quad 6.5$$

donde ρ_i y ρ_j son el número de partículas de las especies i y j por unidad de volumen. Cuando entre las dos partículas se interpone un medio que modifica (apantalla) su interacción la definición de la constante de Hamaker se describe en la siguiente forma

$$H_{imj} \equiv \pi^2 \epsilon_{imj} \rho_i \rho_j \quad 6.6$$

donde H_{imj} y ϵ_{imj} corresponden respectivamente, a la constante de Hamaker y al coeficiente energético del potencial atractivo entre partículas cuando éstas interactúan a través de un medio m . El valor H_{imj} se puede determinar de manera aproximada a partir de los valores de H_{ii} , H_{jj} y H_m utilizando una regla combinatoria (Israelachvilli, 1991, capítulo 11):

$$H_{imj} \approx (H_{ii}^{1/2} - H_m^{1/2})(H_{jj}^{1/2} - H_m^{1/2}) \quad 6.7$$

Combinando las ecuaciones 6.6 y 6.7 se obtiene una expresión para calcular el valor de ϵ_{imj} :

$$\epsilon_{imj} = \frac{(H_{ii}^{1/2} - H_m^{1/2})(H_{jj}^{1/2} - H_m^{1/2})}{\pi^2 \rho_i^0 \rho_j^0} \quad 6.8$$

donde ρ_i^0 y ρ_j^0 corresponden a la densidad de componente puro de las especies i y j , respectivamente, en términos del número de segmentos esféricos por unidad de volumen.

6.4 LA ECUACIÓN DE ESTADO SAFT

En las últimas décadas, las teorías con fundamento molecular han sido utilizadas para describir con mayor precisión el diagrama de fases de un amplia variedad de sustancias. Ejemplos de estas aproximaciones son: la teoría de cadenas de esferas duras perturbada (PHCT, Perturbed Hard Chain Theory) (Beret y Prausnitz, 1975); la teoría simplificada de cadenas de esferas duras perturbada (SPHCT, Simplified Perturbed Hard Chain Theory) (Kim *et al.*, 1986); la teoría de cadenas anisotrópicas perturbada (PACT, Perturbed Anisotropic Chain Theory) (Vimalchand y Donohue, 1984); la teoría de cadenas anisotrópicas asociantes perturbada (APACT, Associating Perturbed Anisotropic Chain Theory) (Ikonomou y Donohue, 1986) y la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT, Statistical Associating Fluid Theory) (Chapman *et al.*, 1989, 1990). Estas aproximaciones se caracterizan en que introducen una descripción más precisa de la termodinámica de los sistemas mediante el modelamiento de las fuerzas intermoleculares involucradas y los parámetros utilizados tienen un origen molecular y no dependen del estado, en consecuencia una teoría con fundamento molecular puede emplearse para predecir el comportamiento termodinámico no sólo dentro del intervalo de temperaturas y densidades en el que se ajustaron los parámetros, si no también extrapolar la predicción a otros valores de densidad y temperatura. Si la aproximación teórica, la cual utiliza parámetros moleculares bien definidos independientes del estado, toma en cuenta además todas las fuerzas intermoleculares involucradas en la realidad, entonces la teoría permite utilizar reglas de combinación y de mezclado estándar para predecir el comportamiento de mezclado usando únicamente los valores de componente puro de los parámetros moleculares.

La Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT, por sus siglas en inglés) (Chapman *et al.*, 1989, 1990) tiene sus orígenes en la Teoría de Perturbaciones de Primer Orden de Wertheim (1984 a, 1984 b, 1986 a, 1986 b, 1986 c, 1987). A partir de esta teoría, se obtiene una ecuación de estado con bases moleculares que ha sido aplicada ampliamente para correlacionar y predecir los resultados experimentales de una gran variedad de sustancias. SAFT ha sido utilizada para correlacionar los datos de equilibrio de fases de alrededor de 100 compuestos puros (Huang y Radoz, 1990) y 60 mezclas binarias (Huang y Radoz, 1991 a). Yu y Chen (1994) han utilizado SAFT para examinar el equilibrio líquido-líquido de 41 mezclas binarias y 8

ternarias. La ecuación SAFT se está convirtiendo en una de las herramientas más exactas y versátiles para la descripción del equilibrio de fases. La teoría ha demostrado ser una aproximación muy poderosa en la predicción del comportamiento de fases de un conjunto muy variado de sistemas tales como mezclas de hidrocarburos (Huang y Radoz, 1991 b; Economou *et al.*, 1992; Blas y Vega, 1998), mezclas de refrigerantes (Galindo *et al.*, 1998 b), polímeros (Adidharma y Radoz, 1999; McCabe *et al.*, 2001) y electrolitos (Galindo *et al.*, 1999) por mencionar sólo algunos. Para una revisión más completa acerca de SAFT y sus aplicaciones, puede consultarse el trabajo de Müller y Gubbins (2001).

La forma original de SAFT ha sido modificada de distintas maneras por diferentes autores buscando incorporar diversas descripciones teóricas para una variedad de fuerzas intermoleculares que se pueden encontrar en las sustancias reales. La versión más simple de SAFT conocida como SAFT de esfera dura (SAFT-HS por sus siglas en inglés), modela las moléculas de tipo cadena como cadenas formadas por esferas duras tangentes interactuando vía fuerzas de van der Waals dentro del marco de la aproximación de campo promedio. Recientemente, Wu *et al.*, (1998, 2000) utilizaron SAFT-HS para desarrollar un modelo termodinámico molecular basado en la teoría coloidal para describir la precipitación de asfaltenos siguiendo un método análogo al de la teoría de electrolitos para sistemas primitivos, cuya estructura se describe en la sección 6.2.

Recientemente se han desarrollado versiones de SAFT más sofisticadas que mejoran el modelo de SAFT-HS de distintas maneras (ver Müller y Gubbins, 2001). En esta tesis, se explora por primera vez la aplicación de la aproximación SAFT para potenciales de alcance variable (SAFT-VR, por sus siglas en inglés) (Gil-Villegas *et al.*, 1997; Galindo *et al.*, 1998 a) a la precipitación de asfaltenos. Esta aproximación introduce una descripción más exacta de la termodinámica del sistema que la de campo promedio utilizada en SAFT-HS, pues en la determinación de la energía atractiva promedio, los términos de perturbaciones se calculan utilizando información estructural del fluido de referencia a través de la función de distribución radial de la mezcla de esferas duras. Las interacciones intermoleculares pueden modelarse por diferentes tipos de potenciales, tales como pozo cuadrado (Gil-Villegas *et al.*, 1997; Galindo *et al.*, 1998a), Sutherland y Yukawa (Gil-Villegas *et al.*, 1997; Davies *et al.*, 1999). Estos potenciales de interacción son de alcance variable, y SAFT-VR explota el uso de este parámetro molecular para modelar efectos no conformacionales, lo cual se pretende aprovechar para describir el

efecto del medio sobre las interacciones asfalteno – asfalteno, asfalteno – resina y resina – resina.

En la aproximación SAFT (Chapman, 1989, 1990), la forma general de la energía libre de Helmholtz para moléculas de cadena asociantes está dada por

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{Ideal}}{NkT} + \frac{A^{Mono}}{NkT} + \frac{A^{Cadena}}{NkT} + \frac{A^{Asoc}}{NkT} \quad 6.9$$

donde cada una de las contribuciones se calculan con las siguientes expresiones.

Contribución ideal. Contribución a la energía libre de Helmholtz de una mezcla de N moléculas en el estado de gas ideal a la temperatura T (Gil-Villegas *et al.*, 1997)

$$\frac{A^{Ideal}}{NkT} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln \rho_i \Lambda_i^3 \right) - 1 \quad 6.10$$

donde ρ_i es la densidad de moléculas (cadenas) y no de segmentos esféricos o monómeros (dada en número de moléculas por unidad de volumen), x_i es la fracción molar, k es la constante de Boltzman y Λ es la longitud de onda de De Broglie ($\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ donde h es la constante de Planck y m es la masa molecular).

Contribución de monómero. Contribución a la energía libre de Helmholtz de una mezcla de monómeros o segmentos de cadena (Gil-Villegas *et al.*, 1997)

$$\begin{aligned} \frac{A^{Mono}}{NkT} &= \left(\sum_{i=1}^n x_i m_i \right) \frac{A^M}{N_s kT} \\ &= \left(\sum_{i=1}^n x_i m_i \right) a^M \end{aligned} \quad 6.11$$

donde m_i es el número de segmentos esféricos de la cadena i , N_s número total de segmentos esféricos o monómeros.

En mecánica estadística la teoría estándar para sistemas de centro duro es la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson (1967 a, b, 1975). Esta teoría, originada en la aproximación de la expansión de alta temperatura (HTE, por sus siglas en inglés) de Zwanzing (1954), utiliza un sistema de esferas duras como fluido de referencia y asume que el término atractivo $\epsilon \phi(r; \lambda)$ actúa como una perturbación. Esto permite expresar la energía libre de monómero por segmento de la mezcla, $a^M = A^M / N_s kT$, como una serie de expansión alrededor del inverso de la temperatura $\beta = 1/kT$ (Barker y Henderson, 1975)

$$a^M = a^{ed} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad 6.12$$

donde; a^{ed} representa la contribución de una mezcla de esferas duras; el término a_1 representa la energía atractiva promedio de la mezcla de monómeros y a_2 representa el primer término de la fluctuación de la energía atractiva promedio.

La energía libre del sistema de la mezcla de referencia de esferas duras, a^{ed} , se obtiene a partir de la expresión de Boublik (1970) y Mansoori *et al.*, (1971),

$$a^{ed} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right] \quad 6.13$$

En esta expresión $\rho_s = N_s / V$ es el la densidad número de la mezcla en términos del número de segmentos esféricos. Nótese que $\rho_s = \rho \left(\sum_i^n x_i m_i \right)$, donde ρ es la densidad molecular total de la mezcla. Las densidades reducidas, ζ_i se definen como sigue,

$$\zeta_i = \frac{\pi}{6} \rho_s \left[\sum_{i=1}^n x_{s,i} (\sigma_i)^i \right] \quad 6.14$$

Donde σ_i el diámetro del segmento esférico de la cadena i y $x_{s,i}$ es la fracción de segmentos de tipo i en la mezcla. La fracción de empaquetamiento de la mezcla está dada por ζ_3 .

El término de energía atractiva promedio, a_1 , de la mezcla es igual a la sumatoria del término correspondiente para cada interacción binaria

$$a_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_1^{ij} \quad 6.15$$

$$\text{con } a_1^{ij} = -\rho_s \alpha_{ij} \quad 6.16$$

donde α_{ij} es la constante de van der Waals que en este trabajo se calcula de dos formas distintas dependiendo de la aproximación SAFT que se esté considerando.

a) Al nivel de la aproximación de campo promedio, SAFT-HS (Chapman *et al.*, 1990), α_{ij} se calcula como

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= \alpha_{ij}^{vdw} \\ \alpha_{ij}^{vdw} &= 2\pi\varepsilon_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r_{ij}^2 \phi_{ij}(r_{ij}) dr_{ij} \\ &= 2\pi\sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} \int_1^{\infty} x^2 \phi_{ij}(x) dx \end{aligned} \quad 6.17$$

b) Al nivel de la aproximación utilizada en SAFT-VR (Gil-Villegas *et al.*, 1997).

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= 2\pi\varepsilon_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r_{ij}^2 \phi_{ij}(r_{ij}) g_{ij}^{ed}(r_{ij}) dr_{ij} \\ &= 2\pi\sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} \int_1^{\infty} x^2 \phi_{ij}(x) g_{ij}^{ed}(x) dx \end{aligned} \quad 6.18$$

donde $g_{ij}^{ed}(r_{ij})$ es la función de distribución radial para una mezcla de esferas duras. Debido a que no hay una expresión analítica que permita calcular $g_{ij}^{ed}(r_{ij})$, aplicando el teorema del valor medio de la teoría del cálculo a la integral de la ecuación 6.18 (Gil-Villegas *et al.*, 1997) y

tomando el primer término de la expansión en series de Taylor de la nueva forma de la función de distribución radial (Gil-Villegas *et al.*, 1997) que resulta de la aplicación del teorema del valor medio, se obtiene una nueva expresión de la ecuación 6.18 que puede ser evaluada en términos de expresiones analíticas

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{vdw} g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_3^{ef}) \quad 6.19$$

donde α_{ij}^{vdw} depende del potencial atractivo de fuerza promedio utilizado, $g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_3^{ef})$ es la función de distribución radial de una mezcla de esferas duras evaluada en el contacto $r_{ij} = \sigma_{ij}$ a una densidad o factor de empaquetamiento efectivo de la mezcla ζ_3^{ef} . El valor en el contacto de $g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_3)$ se evalúa con la expresión de Boublík (Boublík, 1970):

$$g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_3) = \frac{1}{1-\zeta_3} + 3 \frac{D_{ij} \zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + 2 \frac{(D_{ij} \zeta_3)^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad 6.20$$

donde D_{ij} se define como

$$D_{ij} = \frac{\sigma_i \sigma_j \sum_{i=1}^n x_{s,i} \sigma_i^2}{(\sigma_i + \sigma_j) \sum_{i=1}^n x_{s,i} \sigma_i^3} \quad 6.21$$

La fracción de empaquetamiento efectiva ζ_3^{ef} se obtiene a partir de la correspondiente fracción de empaquetamiento global de la mezcla ζ_3 aplicando una parametrización polinomial de la forma $\zeta_3^{ef} = c_1 \zeta_3 + c_2 \zeta_3^2 + \dots + c_n \zeta_3^n$, cuyas constantes, c_1 a c_n , dependen del potencial atractivo de fuerza promedio utilizado. Al final de esta sección se presentan las parametrizaciones correspondientes al potencial de pozo cuadrado y de Sutherland a partir de las cuales se calculan los valores de c_1 , c_2 hasta c_n .

El segundo término de perturbación de la ecuación 6.12, α_2 , describe la fluctuación de la energía atractiva como consecuencia de la compresión del fluido debida a la acción del pozo atractivo.

$$a_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_2^{ij} \quad 6.22$$

Para el cálculo del término a_2^{ij} Barker y Henderson (1967 a, b, 1975) proponen una expresión aproximada basada en la idea de que las fluctuaciones de la energía descritas por a_2 se correlacionan con la fluctuación del número de partículas dentro del pozo atractivo, la cual está relacionada con la compresión del fluido, que a un nivel local, se puede describir mediante la variación de la densidad local del fluido (aproximación de la compresibilidad local or LCA por sus siglas en inglés). De lo anterior se deriva la siguiente expresión para a_2^{ij} (Gil-Villegas *et al.*, 1997)

$$a_2^{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} K^{ed} \rho_s \frac{\partial a_1^{*ij}}{\partial \rho_s} \quad 6.23$$

donde se utiliza la expresión de Percus-Yevick (Reed y Gubbins, 1973)

$$K^{ed} = \frac{\zeta_0 (1 - \zeta_3)^4}{\zeta_0 (1 - \zeta_3)^2 + 6\zeta_1 \zeta_2 (1 - \zeta_3) + 9\zeta_2^3} \quad 6.24$$

para la compresibilidad de la mezcla de referencia de esferas duras, mientras la energía atractiva efectiva promedio a_1^{*ij} se define de la siguiente forma

$$\begin{aligned} a_1^{*ij} &= -2\pi\rho_s \varepsilon_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r_{ij}^2 \phi_{ij}^2(r_{ij}) g_{ij}^{ed}(r_{ij}) dr_{ij} \\ &= -2\pi\rho_s \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij} \int_1^{\infty} x_{ij}^2 \phi_{ij}^2(x_{ij}) g_{ij}^{ed}(x_{ij}) dx_{ij} \end{aligned} \quad 6.25$$

esta integral se evalúa aplicando el teorema del valor medio como en el caso de la ecuación 6.20 (Gil-Villegas *et al.*, 1997).

Contribución de cadena. La contribución a la energía libre debida al encadenamiento de los segmentos esféricos para formar moléculas de cadena se da en términos del valor de contacto de la función de distribución de fondo binaria de monómeros (Chapman *et al.*, 1988).

$$\frac{A^{cadena}}{NkT} = - \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \ln y_{ii}^M(\sigma_{ii}) \quad 6.26$$

donde $y_{ii}^M(\sigma_{ii})$ se obtiene a partir de la expansión de alta temperatura de la función de distribución radial binaria $g_{ii}^M(\sigma_{ii})$

$$y_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^M(\sigma_{ij}) e^{-\beta \epsilon_{ij}} \quad 6.27$$

Donde $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$ se puede calcular de dos formas distintas dependiendo de la aproximación de la teoría SAFT que se esté considerando.

a) Al nivel de la aproximación de campo promedio, SAFT-HS (Chapman *et al.*, 1990), $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$ se calcula como

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}) \quad 6.28$$

b) Al nivel de la aproximación utilizada en SAFT-VR (Gil-Villegas *et al.*, 1997), $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$ se obtiene usando un desarrollo en perturbaciones

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}) + \beta \epsilon_{ij} g_1(\sigma_{ij}) \quad 6.29$$

en donde el término perturbativo se obtiene de un cálculo autoconsistente de la presión obtenida por dos rutas (Gil-Villegas *et al.*, 1997): la presión derivada de la energía libre de Helmholtz, y la presión obtenida del teorema virial de Clausius (Barker y Henderson, 1975), resultando la siguiente expresión

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}) + \beta \epsilon_{ij} \left[\frac{3}{2\pi\sigma_{ij}^3 \epsilon} \frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \rho_s} - \int_1^\infty x^3 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial x} g_{ij}^{ed}(x) dx \right] \quad 6.30$$

Esta expresión es general para todos los tipos de potencial atractivo. Al final de esta sección se presentan la formas particulares para los potenciales de pozo cuadrado y de Sutherland.

Contribución de la asociación. Dentro del marco de la teoría de Wertheim (Chapman *et al.*, 1988), la contribución a la energía libre debida a la asociación de moléculas de cadena se puede describir mediante la siguiente expresión

$$\frac{A^{asoc}}{NkT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[\sum_{a=1}^{s_i} \left(\ln X_{\alpha,i} - \frac{X_{\alpha,i}}{2} \right) + \frac{s_i}{2} \right] \quad 6.31$$

La primera sumatoria se hace sobre las especies i , y la segunda sobre el número total de sitios s_i de asociación de una molécula de tipo i . La fracción $X_{\alpha,i}$ de moléculas de la especie i no asociadas en el sitio α se obtiene mediante la solución iterativa de la siguiente ecuación :

$$X_{\alpha,i} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^n \sum_{b=1}^{s_j} \rho x_j X_{b,j} \Delta_{\alpha,b,i,j}} \quad 6.32$$

donde

$$\Delta_{\alpha,b,i,j} = K_{\alpha,b,i,j} f_{\alpha,b,i,j} g_{ij}^M(\sigma_{ij}) \quad 6.33$$

El parámetro $\Delta_{\alpha,b,i,j}$ es específico para cada una de las interacciones de asociación sitio – sitio ($\alpha - b$), e incorpora la fuerza de asociación en términos de la función de Mayer (Lee, 1984, capítulo V).

$$f_{\alpha,b,i,j} = \exp\left(\frac{-\psi_{\alpha,b,i,j}}{kT}\right) - 1 \quad 6.34$$

de un potencial de pozo cuadrado de profundidad (energía de asociación) $\psi_{\alpha,b,i,j}$ y alcance definido por el volumen disponible a nivel molecular para la asociación $K_{\alpha,b,i,j}$. La deducción de las expresiones 6.31 s 6.33 se muestra paso a paso en el apéndice de éste capítulo.

Reglas de mezclado. La aplicación de cualquier ecuación de estado a sistemas multicomponentes requiere de reglas de mezclado apropiadas para las variables termodinámicas y los parámetros de la ecuación. Estas reglas introducen una dependencia implícita de la composición dentro de la ecuación de estado. Con objeto de calcular la energía atractiva promedio de la mezcla, la aproximación **SAFT-VR** requiere conocer el valor de la constante de van der Waals (α) y de la función de distribución radial ($g(r)$) de la mezcla de esferas duras. Esto implica el uso de reglas de mezclado para la energía libre de mezclas no conformacionales así como de reglas de combinación para los parámetros de interacción cruzados ($ij, i \neq j$) (Galindo *et al.*, 1998 a).

El caso más simple es la aproximación de la mezcla a un fluido de van der Waals (vdW), el cual puede definirse en términos de la reglas de mezclado estándar de vdW para los parámetros de tamaño y energía

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} \sigma_{ij}^3 \quad 6.35$$

$$\alpha_x^{vdw} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} \alpha_{ij}^{vdw} \quad 6.36$$

A partir de la ecuación 6.35 se obtiene la expresión de la fracción de empaquetamiento de la mezcla en el marco de la aproximación de un fluido de van der Waals

$$\zeta_x = \frac{\pi}{6} \rho_s \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} \sigma_{ij}^3 \quad 6.37$$

Uno de los aspectos centrales de la aproximación SAFT-VR es el de incorporar las propiedades no conformacionales de un fluido al utilizar diferentes valores del alcance λ_{ij} para cada una de las especies. La expresión para la energía atractiva promedio (ecuación 6.19) permite una descripción sencilla de la contribución de las fuerzas atractivas de corto alcance si se dispone de la fracción de empaquetamiento efectiva de la mezcla ζ_x^{ef} . Esta fracción efectiva depende de la fracción de empaquetamiento de la mezcla ζ_x y del alcance del potencial de la fuerza promedio λ_{ij} , de acuerdo a la siguiente expresión (Galindo *et al.*, 1998 a)

$$\zeta_x^{ef}(\zeta_x, \lambda_{ij}) = c_1(\lambda_{ij})\zeta_x^1 + c_2(\lambda_{ij})\zeta_x^2 + \dots + c_n(\lambda_{ij})\zeta_x^n \quad 6.38$$

donde c_1, c_2, \dots, c_n son distintos para cada modelo de potencial de la fuerza promedio, como se muestra más adelante.

La función de distribución radial en el contacto de la mezcla de esferas duras (ecuación 6.20) se calcula entonces usando el valor de ζ_x^{ef} en el lugar de ζ_3

$$g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_3) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}; \zeta_x^{ef}(\zeta_x, \lambda_{ij})) \quad 6.39$$

En el caso de la aproximación **SAFT-HS** la fracción de empaquetamiento de la mezcla ζ_x se determina con la ecuación 6.14 con $l = 3$, $\zeta_x = \zeta_3$, y la función de distribución radial en el contacto se calculó con la ecuación 6.20 usando el valor de ζ_3 .

Reglas de combinación. Para evaluar los parámetros cruzados de las interacciones entre especies distintas se utilizan las siguientes reglas de combinación (Galindo *et al.*, 1998 a). Para el diámetro de esfera dura.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad 6.40$$

Para el alcance del potencial cruzado

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i \sigma_i + \lambda_j \sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \quad 6.41$$

Expresiones particulares para el potencial de pozo cuadrado.

Constante de van der Waals (α_{ij}^{vdw}). Al resolver la integral 6.17 utilizando la forma del potencial de pozo cuadrado dada por la ecuación 6.3 se obtiene la siguiente expresión

$$\alpha_{ij}^{vdw} = \frac{2}{3} \pi \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij} (\lambda_{ij}^3 - 1) \quad 6.42$$

Parametrización de la fracción de empaquetamiento efectiva de la mezcla ζ_x^{ef} .

$$\zeta_x^{ef}(\zeta_x, \lambda_{ij}) = c_1(\lambda_{ij}) \zeta_x^1 + c_2(\lambda_{ij}) \zeta_x^2 + c_3(\lambda_{ij}) \zeta_x^n \quad 6.43$$

El valor de los coeficientes c_n están dados por la matriz

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.66927 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_{ij} \\ \lambda_{ij}^2 \end{pmatrix} \quad 6.44$$

donde los valores de la matriz de constantes son obtenidos a partir del ajuste de la aproximación SAFT-VR, considerando un potencial de pozo cuadrado, a los resultados del equilibrio de fases de una mezcla de pozos cuadrados obtenidos mediante cálculos de simulación del ensamble de Gibbs utilizando diferentes valores de λ_{ij} entre 1.1 y 1.8. (Gil-Villegas *et al.*, 1997).

Función de distribución radial binaria $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$. En el caso del potencial del pozo cuadrado, la integración de la ecuación 6.30 resulta (Gil-Villegas *et al.*, 1997):

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}) + \frac{1}{4} \beta \left[\frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \eta} - \frac{\lambda_{ij}}{3\eta} \frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \lambda_{ij}} \right] \quad 6.45$$

Expresiones particulares para el potencial de Sutherland

Constante de van der Waals (α_{ij}^{vdw}). Al resolver la integral 6.17 utilizando la forma del potencial de Sutherland dada por la ecuación 6.4 se obtiene la siguiente expresión

$$\alpha_{ij}^{vdw} = 2\pi\epsilon_{ij} \frac{\sigma_{ij}^3}{3 - \lambda_{ij}} \quad 6.46$$

Parametrización de la fracción de empaquetamiento efectiva de la mezcla ζ_x^{ef} .

$$\zeta_x^{ef}(\zeta_x, \lambda_{ij}) = c_1(\lambda_{ij})\zeta_x^1 + c_2(\lambda_{ij})\zeta_x^2 \quad 6.47$$

Donde c_1 y c_2 están dados por el siguiente producto de matrices

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.943973 & 0.422543 & -0.0371763 & 0.00116901 \\ 0.370942 & -0.173333 & 0.0175599 & -0.000572729 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_{ij} \\ \lambda_{ij}^2 \\ \lambda_{ij}^3 \end{pmatrix} \quad 6.48$$

los valores de la matriz de constantes se obtuvieron de la misma manera descrita en el caso del potencial de pozo cuadrado, pero reproduciendo los resultados del equilibrio de fases de una mezcla de potenciales de Sutherland, variando λ_{ij} entre 3 y 12.

Función de distribución radial binaria $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$. Para el caso del potencial de Sutherland, la integración de la ecuación 6.30 resulta (Gil-Villegas *et al.*, 1997):

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{ed}(\sigma_{ij}) + \frac{1}{4}\beta \left[\frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \eta} - \frac{\lambda_{ij}}{3\eta} a_1^{ij} \right] \quad 6.49$$

6.5 PARÁMETROS MOLECULARES DEL MODELO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Para aplicaciones cuantitativas, los parámetros moleculares pueden ser determinados directamente a partir de la caracterización molecular de las especies involucradas o estimados a partir del ajuste del modelo con respecto a un conjunto de datos experimentales del equilibrio de fases. Los parámetros usados en este modelo son:

- **Diámetro de esfera dura** del monómero de asfalto y de resina: σ_A y σ_R .
- **Número de segmentos** de la cadena de resina: m_R y de la cadena de asfalto: $m_A = 1$
- **Constante de Hamaker** de asfaltos, resinas y el medio: H_A , H_R y H_m .
- **Alcance de las interacciones atractivas**: λ_{AA} , λ_{AR} y λ_{RR} .
- **Energía de asociación** entre asfaltos y entre asfaltos y resinas: ψ_{AA} y ψ_{AR} .
- **Alcance de potencial de asociación**, caracterizado por el volumen de asociación: κ .
- **Número de sitios de asociación** de las resinas: $s_R = 1$ y de los asfaltos: s_A .

Todos los parámetros moleculares correspondientes a los asfaltos y a las resinas se suponen independientes de la temperatura y la presión, pero dependientes de la naturaleza del petróleo crudo.

Además de los parámetros anteriores, en la ecuación 6.8 se requiere del valor de la densidad de componente puro de asfaltos y resinas en términos del número de segmentos esféricos por unidad de volumen, la cual se tiene que derivar del peso molecular, la densidad másica y, para el caso de las resinas, del número de segmentos de la cadena.

Densidad másica de asfaltos y resinas. (d_A y d_R). En todos los casos el valor de la densidad de los asfaltos se fijó en 1.12 g/cm^3 , valor determinado experimentalmente para los asfaltos del crudo KUHM. En el caso de las resinas, el valor de su densidad se fijó para todos los casos en 0.900 g/cm^3 de acuerdo a los valores reportados por Peramanu *et al.*, (1999) y Speight, (1999, capítulo 11).

Peso molecular de asfaltos y resinas (PM_A y PM_R). En cualquier petróleo crudo existe una amplia distribución de pesos moleculares de asfaltos, pero como en este modelo los asfaltos están representados por un sólo pseudo-componente es necesario especificar un

valor promedio de su peso molecular. El peso molecular es un parámetro muy sensible pues de su valor dependen la concentración y la densidad molecular de los asfaltenos. El peso molecular de los asfaltenos depende de la técnica experimental utilizada. En el caso de técnicas que requieren de una solución de asfaltenos, como la osmometría de presión de vapor (VPO) y la cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), la medición del peso molecular depende de la concentración de asfalteno y la naturaleza del disolvente. Con la técnica VPO, utilizando disolventes muy polares se encontró que el peso molecular de los asfaltenos estaba alrededor de 2000 ± 500 g/mol, mientras que usando disolventes aromáticos (tolueno, benceno) se reportan pesos moleculares > 5000 g/mol (Capítulo 2, sección 2.2). Recientemente, experimentos con nuevas técnicas (Capítulo 2, sección 2.2) dan pesos moleculares de monómeros de asfalteno en el rango de 500 a 1000 g/mol.

Para los sistemas que se modelan en esta tesis se disponen de valores experimentales del peso molecular de los asfaltenos. En el modelamiento de los experimentos de titulación de tres aceites crudos con alcanos, se utiliza el valor determinado experimentalmente para cada uno de los asfaltenos de los crudos estudiados (ver tabla 3.5 capítulo3): asfaltenos C1, 3066 g/mol; asfaltenos T125, 1767 g/mol; asfaltenos Y3, 918 g/mol. En el modelamiento de los experimentos de fraccionamiento de asfaltenos del crudo KUHМ con mezclas tolueno-heptano y tolueno-acetona (capítulo 4) se utilizó un valor de peso molecular promedio de 5764 g/mol, medido por la técnica de VPO utilizando tolueno como disolvente, el mismo disolvente empleado en los experimentos de fraccionamiento.

El uso de pesos moleculares > 3000 en el modelamiento es válido debido a que los asfaltenos existen como oligómeros más que como monómeros tanto en el petróleo crudo como en las soluciones de asfalteno a las concentraciones empleadas. Debido a que la naturaleza de la asociación de asfaltenos no ha sido aclarada del todo y a que se sabe de la existencia de *grandes agregados tanto en el crudo como en soluciones de tolueno* (Espinat y Ravey, 1993; Carnahan *et al.*, 1993; Sheu y Acevedo, 2001), es razonable suponer una unidad efectiva de asfalteno de mayor tamaño que el de un "monómero real".

En el caso de las resinas, el valor de su peso molecular promedio se fijó en 800 g/mol de acuerdo a los valores reportados por Peramanu *et al.*, (1999) y Speight, (1999, capítulo 11).

Diámetro de esfera dura y longitud de cadena. Se dispone de un valor de diámetro de giro promedio para la molécula del asfalteno KUHM de 17 Å, el cual fue medido experimentalmente en una muestra diluida de asfalteno (6 mg /L) (Buenrostro-Gonzalez *et al.*, 2001) mediante fluorescencia depolarizada (Ralston *et al.*, 1996; Groenzin y Mullins, 2000). Por otra parte, Groenzin y Mullins (2000) utilizando la misma técnica encontraron valores del diámetro de giro promedio de los asfaltenos que van de 12 hasta 24 Å.

Para el caso de los experimentos de titulación de los tres aceites crudos con alcanos, donde la fracción asfáltica de cada crudo tiene un peso molecular distinto, el diámetro de esfera dura debe adecuarse para que el valor de de la fracción de empaquetamiento del asfalteno puro

($\eta = \frac{\pi}{6} \rho m \sigma^3$) esté entre 0.54, correspondiente al valor mínimo para un sólido de esferas

duras, y 0.74, que es valor máximo para la fracción de empaquetamiento de un líquido de esferas duras (Lee, 1988, capítulo VIII), dado que en estado puro el asfalteno se presenta como un sólido amorfo o un líquido altamente viscoso, dependiendo la temperatura. Al tener fijo el valor de la densidad, si el peso molecular aumenta, el tamaño molecular del monómero debe aumentar también y por el contrario, si el peso molecular disminuye el tamaño del monómero debe reducirse. Un ejemplo de esto es el caso de los experimentos de fraccionamiento de asfaltenos del crudo KUHM, donde el peso molecular determinado experimentalmente fue de 5764 g/mol el cual corresponde a un agregado y no a una molécula, si se utiliza el diámetro de monómero de 17 Å, resulta una fracción de empaquetamiento de 0.301, la cual está por debajo del valor mínimo que se considera adecuado para los asfaltenos puros, de manera que pensando que en este caso se trata de un agregado hay que suponer un diámetro mayor, por ejemplo 21 Å, con el cual η resulta 0.5674 que está dentro del intervalo que se supone corresponde a los asfaltenos en estado puro modelados como esferas.

En la tabla 6.1 se presentan los diámetros de esfera dura elegidos para cada uno de los asfaltenos considerados, en base al peso molecular y una densidad igual en todos los casos de 1.12 g/cm³.

Tabla 6.1 Diámetros esfera dura y factores de empaquetamiento.

Asfalteno	PM	σ , (Å)	η
C1	3066	17	0.5659
T125	1767	14.5	0.6093
Y3	918	12	0.6648
KUHM	5764	21	0.5674

Por lo que toca a las resinas, debido a la falta de información acerca de su tamaño promedio, el diámetro de esfera dura del segmento de la cadena de resina se fijó en 5 Å y la longitud de la cadena en 10 a partir de un valor de fracción de empaquetamiento para las resinas de 0.49, el cual se considera razonable para hidrocarburos de alto punto de ebullición, de acuerdo a la estimación hecha por Wu *et al.*, (1998).

Constante de Hamaker del medio, H_m . Este parámetro depende de la composición del medio. En esta tesis se tratan dos casos distintos, uno es la titulación de aceites con alcanos donde el medio es una mezcla del aceite, compuesto únicamente por hidrocarburos aromáticos y alifáticos, y el agente titulante que es un alcano puro n-pentano, n-heptano, n-nonano y n-dodecano. Y el otro es la precipitación de asfaltenos con n-heptano o acetona a partir de una solución de asfaltenos en tolueno, aquí el medio es la mezcla de disolventes puros: tolueno - n-heptano o tolueno - acetona. En cada caso se siguió un camino distinto para calcular el valor de H_m .

En la titulación de aceites con alcanos, la constante de Hamaker del medio se calcula mediante una regla de mezclado simple a partir de la composición de la mezcla aceite - alcano y las constantes de Hamaker del aceite (H_{aceite}) y del alcano puro (H_{alcano}).

$$H_m = x_{aceite} H_{aceite} + x_{alcano} H_{alcano} \quad 6.50$$

donde x corresponde a la fracción molar; H_{aceite} se determina utilizando la ecuación 6.5 considerando que el aceite, al estar libre de asfaltenos y resinas, y de componentes ligeros (C_1 a C_3 , N_2 , CO_2) disueltos, está formado sólo por hidrocarburos aromáticos y alifáticos, los cuales pueden considerarse como un ensamble de grupos CH_2 en cuyo caso se puede utilizar el valor de la constante de London para la interacción entre grupos CH_2 , $B_{CH_2} = 5 \times 10^{-78} \text{Jm}^6$ (Israelachvili, 1992, capítulo 11) y la densidad másica del aceite sin asfaltenos ni resinas, d_{aceite} , de la que se

deriva la densidad número de grupos CH_2 , $\rho_{\text{CH}_2} = d_{\text{aceite}} N_{\text{AV}} / 14$, donde 14 es peso molecular del grupo CH_2 y N_{AV} es el número de Avogadro, de lo cual resulta la siguiente expresión para H_{aceite}

$$H_{\text{aceite}} = \pi^2 B_{\text{CH}_2} \rho_{\text{CH}_2}^2 \quad 6.51$$

Mientras que el valor de H_{alcano} se obtiene mediante la teoría Lifshitz (Israelachvili, 1991, capítulo 11), la cual permite obtener la constante de Hamaker de dos medios interactuando a través de un tercero a partir de la constante dieléctrica y el índice de refracción. Si los dos medios son idénticos y se considera que interactúan a través del vacío, el valor obtenido corresponde a la constante de Hamaker del medio puro, que en este caso corresponde al alcano puro. La ecuación de Lifshitz es

$$H_1 = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 - n_3^2)^{3/2}} \quad 6.52$$

donde $H_{\text{alcano}} = H_1$, ϵ_1 y ϵ_3 corresponden a la constantes dieléctricas del alcano y del vacío, respectivamente, n_1 y n_3 son los índices de refracción del alcano y del vacío, respectivamente; $\epsilon_3 = 1$ y $n_3 = 1$; h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} Js) y ν_e es la frecuencia orbital del electrón ($3.3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$).

Para el caso de la precipitación de asfaltenos con n-heptano o acetona a partir de soluciones en tolueno, donde el medio es una mezcla de dos disolventes puros, H_m se puede calcular mediante la ecuación 6.52 con $H_m = H_1$, si se utilizan los valores de ϵ y n de la mezcla de disolventes, los cuales se estiman a partir de una regla de mezclado simple basada en la fracción peso, x^w , de cada disolvente en el medio

$$\epsilon_1 = x_{\text{tolueno}}^w \epsilon_{\text{tolueno}} + x_{\text{precipitante}}^w \epsilon_{\text{precipitante}} \quad 6.53$$

$$n_1 = x_{\text{tolueno}}^w n_{\text{tolueno}} + x_{\text{precipitante}}^w n_{\text{precipitante}} \quad 6.54$$

donde ϵ_i y n_i son los valores aproximados de la constante dieléctrica y el índice de refracción del medio, es decir, de la mezcla tolueno - precipitante (n-heptano o acetona).

Constante de Hamaker de asfaltenos y resinas. Si se considera a los asfaltenos y las resinas como arreglos de grupos CH_2 despreciando la posible contribución de los heteroátomos, se puede utilizar la fórmula 6.51 para obtener un primer estimado del valor de sus respectivas constantes de Hamaker, sólo que en este caso $\rho_{\text{CH}_2} = d_{\text{asfalteno o resina}} N_{\text{AV}} / 14$.

Volumen de asociación. El volumen del sitio de interacción de asociación y el valor de la energía del sitio son dos parámetros a determinar. Sin embargo, dado que ambos factores se presentan de manera combinada para modelar el efecto de asociación, basta con variar uno de ellos y dejar fijo el otro. La práctica en las teorías SAFT es dejar fijo el volumen de asociación, en este caso se consideró un volumen del mismo orden del utilizado en los estudios de alcoholes, electrolitos, etc. (Fu y Sandler, 1995; Garcia-Lisbona *et al.*, 1998; Galindo *et al.* 1998; Galindo *et al.*, 1999). El parámetro de energía es el que se varía y ajusta, pues éste es más fácil de correlacionar con la información molecular, aunque, en el caso de sistemas como los asfaltenos, esta estimación puede ser aún muy burda.

6.6 EQUILIBRIO DE FASES Y BALANCE DE MATERIA

En este trabajo los asfaltenos y las resinas son los solutos, mientras los hidrocarburos saturados y aromáticos forman el medio disolvente continuo, sin estructura.

Esta formulación permite que al establecer la condiciones del equilibrio entre fases, no se requiera de los parámetros moleculares del disolvente para el cálculo del potencial químico, de manera que la ecuación de estado trabaja únicamente con información de composición, densidad, parámetros e interacciones moleculares de los solutos. El efecto del medio está considerado en la constante de energía del potencial de interacción a través del valor de su constante de Hamaker, la cual depende de algunas de las propiedades del medio: constante dieléctrica e índice de refracción o densidad y constante de dispersión de London correspondiente a su composición, dependiendo de la forma en que sea calculada de acuerdo a lo descrito en la sección 6.5.

Para representar y predecir la precipitación de asfaltenos es necesario conocer tanto las condiciones de las fases en equilibrio como la distribución de los componentes entre ellas. Esto implica resolver las ecuaciones del equilibrio sujetas a las restricciones del balance de materia. Sin embargo, mientras que en el equilibrio de fases hay que considerar solamente las propiedades de los solutos, en el análisis del balance de materia debe incluirse también la información del disolvente, ya que tanto éste como los solutos se reparten entre ambas fases.

Como se sabe, para garantizar que las dos fases estén en equilibrio es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

$$\mu'_A = \mu''_A \quad 6.55$$

$$\mu'_R = \mu''_R \quad 6.56$$

$$P' = P'' \quad 6.57$$

$$T' = T'' \quad 6.58$$

en donde, debido a la reinterpretación de variables que requiere la teoría de McMillan – Mayer, P' y P'' son las presiones osmóticas de las dos fases. Siguiendo la analogía entre el sistema asfalteno – resina – aceite y los sistemas de soluto – disolvente, estas presiones corresponden a la presión adicional debida a la disminución de la actividad del disolvente o medio (a_m) por la presencia de los solutos. La relación de equilibrio representada por la igualdad de presiones osmóticas (ecuación 6.59) refleja la presencia del disolvente como un tercer componente en las dos fases del sistema real y de manera implícita corresponde a la igualdad de los potenciales químicos del disolvente en las dos fases.

El potencial químico de los solutos se deriva de la energía libre de Helmholtz, A

$$\mu_A = \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_R} \quad 6.59$$

$$\mu_R = \left(\frac{\partial A}{\partial N_R} \right)_{T, V, N_A} \quad 6.60$$

donde N_A y N_R , son el número de moléculas de asfalto y de cadenas de resina, respectivamente. La presión se puede calcular también a partir de A ,

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_R, N_A} \quad 6.61$$

o de manera equivalente, a través del factor de compresibilidad Z

$$\begin{aligned} Z &= \frac{PV}{\bar{N}kT} \\ &= \sum_{i=1}^2 \bar{x}_i \frac{\mu_i}{kT} - \frac{A}{\bar{N}kT} \end{aligned} \quad 6.62$$

donde V es el volumen total de cada una de las fases en coexistencia (incluidos los solutos y el medio), mientras \bar{x}_i y \bar{N} son la fracción molar y el número de moléculas que dependen exclusivamente de los solutos sin considerar al medio $\bar{N} = N_A + N_R$.

Por otra parte, como puede verse de las expresiones de cada una de las contribuciones de la teoría SAFT (sección 6.4) A , y en consecuencia μ y P , dependen para su determinación de la densidad, la composición y la temperatura de cada una de las fases: ρ' , ρ'' , x'_A , x''_A , T' y T'' . En el cálculo del equilibrio de fases, la densidad de cada fase, ρ' y ρ'' , depende únicamente de las densidades de los solutos

$$\rho'_i = \frac{N'_i}{V'} \quad 6.63$$

para $i = A, R$

$$\rho''_i = \frac{N''_i}{V''} \quad 6.64$$

Siendo V' y V'' los volúmenes totales (solutos + disolvente) y N'_i y N''_i el número de moléculas de los solutos en cada una de las fases coexistentes. De estas densidades "reales" de los

solutos en el sistema de tres componentes (A, R y disolvente), se obtienen las densidades (ρ' y ρ'') y las composiciones (x'_A y x''_A) "efectivas" para el modelo de solución de dos componentes

$$\rho' = \rho'_A + \rho'_R \quad 6.65$$

$$\rho'' = \rho''_A + \rho''_R \quad 6.66$$

$$x'_i = \frac{\rho'_i}{\rho'} \quad 6.67$$

para $i = A$ y R

$$x''_i = \frac{\rho''_i}{\rho''} \quad 6.68$$

la cuales se utilizan en las expresiones de cada una de las contribuciones de la ecuación SAFT necesarias para calcular las propiedades involucradas en las ecuaciones de equilibrio de fases (6.59 a 6.61).

Para conocer la distribución relativa de los solutos entre las dos fases, N'_A , N'_R , N''_A , N''_R , se dispone de las siguientes ecuaciones de balance de materia

$$N'_A + N''_A = N_A^0 \quad 6.69$$

$$N'_R + N''_R = N_R^0 \quad 6.70$$

donde N_A^0 y N_R^0 son el número total de moléculas de asfaltenos y resinas en el sistema.

Además de las ecuaciones de balance de materia, se tiene el balance de volumen total V^0 del sistema, que desde luego incluye el volumen ocupado tanto por los dos solutos como por el medio al repartirse entre las dos fases coexistentes

$$V' + V'' = V^0 \quad 6.71$$

este balance es válido si se considera que el cambio de volumen total después de la separación de fases es generalmente muy pequeño.

Así, fijando de antemano los valores de T , V^0 , N_A^0 y N_R^0 se tiene un total de 6 incógnitas: N_A' , N_R' , N_A'' , N_R'' , V' , V'' y 6 ecuaciones (6.55 a 6.57 y 6.69 a 6.71) que permiten resolver simultáneamente el equilibrio de fases y el balance de materia.

Algoritmo de solución. Para resolver el sistema de ecuaciones no lineales formado por las ecuaciones 6.57 a 6.59 y 6.69 a 6.71 se aplica el método de Broyden (Burden y Faires, 1985). Los estimados de la composición de las fases en coexistencia necesarios para iniciar el algoritmo de solución se obtienen a partir de un análisis de estabilidad de fases mediante el método de la distancia del plano tangente a la superficie de la energía libre de Gibbs (Firoozabadi, 1999, capítulo 4).

$$DPT(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i [\mu_i(\mathbf{x}) - \mu_i(\mathbf{z})] \quad 6.72$$

donde $DPT(\mathbf{x})$ es la función de la distancia entre la superficie de la energía libre de Gibbs y su plano tangente a la composición global \mathbf{z} . Cuando $DPT(\mathbf{x})$ es minimizada con respecto a x_i ($i=1,2,\dots,n$) sujeto a $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ y $0 \leq x_i \leq 1$ ($i=1,2,\dots,n$) el valor optimizado DPT^* proporciona el criterio de estabilidad de la mezcla a la composición global \mathbf{z} . Si $DPT^* \geq 0$, el sistema es absolutamente estable; si $DPT^* < 0$, el sistema es inestable. La composición optimizada \mathbf{x}^* es una buena aproximación para la composición de la fase incipiente. La minimización de la función 6.72 se lleva a cabo mediante el algoritmo de recocido simulado (Pan y Firoozabadi, 1998; Press *et al.*, 1992, capítulo 10) el cual ha demostrado ser muy efectivo para encontrar el mínimo global cuando éste se esconde entre varios mínimos locales, lo que resulta muy útil en los cálculos de equilibrio y análisis de estabilidad de fases (Pan y Firoozabadi, 1998).

En el análisis de estabilidad de fases mediante el criterio de la mínima DPT (ecuación 6.69), el disolvente o medio debe estar incluido de manera explícita como un tercer componente ($n=3$) debido a que al estar considerado dentro del balance de materia su fracción molar afecta el valor de la densidad de los solutos, la cual entra en la evaluación del potencial químico y la presión osmótica. Para determinar el potencial químico del medio se recurre a las definiciones

de la fugacidad y del coeficiente de actividad (Prausnitz *et al.*, 2000, capítulo 2 y capítulo 6) que en conjunto generan la siguiente ecuación

$$RT \ln(x_m \gamma_m) = \mu_m - \mu_m^0 \quad 6.73$$

la que al combinarse con la ecuación de la presión osmótica (Prausnitz *et al.*, 2000, capítulo 4)

$$-\ln a_m = \frac{P^{osm} v_m^0}{RT} \quad 6.74$$

y la expresión para la actividad del medio $a_m = x_m \gamma_m$, da como resultado una expresión para determinar el potencial químico del medio:

$$\mu_m = \mu_m^0 - P^{osm} v_m^0 \quad 6.75$$

donde v_m^0 es el volumen molar del medio puro, y dado que el potencial químico en el estado estándar μ_m^0 tiene un valor independiente de la composición, al calcular la diferencia $[\mu_m(x) - \mu_m(z)]$ en 6.72, μ_m^0 se cancela automáticamente.

La formulación del equilibrio de fases acoplado al balance de materia tal como está planteado por el sistema de ecuaciones no lineales 6.55 a 6.57 y 6.69 a 6.71 en la práctica resultó sumamente difícil de resolver; aún utilizando como estimado inicial la composición optimizada resultante de la minimización de la función 6.69. Se encontró un camino alternativo que facilita en gran medida la convergencia del método numérico en la solución del sistema de ecuaciones no lineales y genera prácticamente el mismo resultado que el planteamiento más riguroso representado por las ecuaciones antes señaladas. El nuevo planteamiento modifica la forma en que se acopla el cálculo del balance de materia al equilibrio de fases, partiendo de la siguiente ecuación

$$v = \sum_{i=1}^n x_i v_i \quad 6.76$$

donde el volumen molar de una mezcla, v , es igual a la suma de los volúmenes molares parciales de cada componente v_i , multiplicados por su fracción molar.

Debido a que los asfaltenos y las resinas son básicamente hidrocarburos lo mismo que el medio, se puede esperar que el cambio de volumen debido a la mezcla de estos tres sea muy pequeño, lo cual permite asumir que el volumen molar parcial de los asfaltenos y resinas es aproximadamente igual a su volumen molar de componente puro: $\bar{v}_i \approx v_i^0$, de manera que el volumen molar de las fases líquidas formadas se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$v' \approx x'_A v_A^0 + x'_R v_R^0 + x'_m v_m^0 \quad 6.77$$

$$v'' \approx x''_A v_A^0 + x''_R v_R^0 + x''_m v_m^0 \quad 6.78$$

donde v_i^0 ($i = A, R$ y m) se obtiene a partir de la densidad másica y el peso molecular de los asfaltenos, las resinas y del medio determinados experimentalmente; mientras que x_i corresponde a las fracciones molares reales en cada una de las fases

$$x'_i = \frac{N'_i}{N'_A + N'_R + N'_m} \quad 6.79$$

para $i = A, R$ y m

$$x''_i = \frac{N''_i}{N''_A + N''_R + N''_m} \quad 6.80$$

Esta aproximación obliga a incluir la ecuación de balance de materia para el medio

$$N_m' + N_m'' = N_m^0 \quad 6.81$$

y a desechar la ecuación del volumen total (ecuación 6.71) que ya no es necesaria.

A partir de estos valores de la fracción molar y del volumen molar de las fases, convertido mediante número de Avogadro a volumen número, se calculan las densidades número de los solutos en cada fase correspondientes al sistema de tres componentes

$$\rho'_i = x'_i / v' \quad 6.82$$

para $i = A$ y R

$$\rho''_i = x''_i / v'' \quad 6.83$$

Con estos valores de densidad y mediante las ecuaciones 6.65 a 6.68 se calculan las densidades, ρ' y ρ'' , y las composiciones, \bar{x}'_i y \bar{x}''_i para la aproximación de dos componentes utilizada en el cálculo del equilibrio de fases

En esta aproximación se requiere fijar de antemano los valores de T , N_m^0 , N_A^0 y N_R^0 quedando como incógnitas: N_A' , N_R' , N_m' , N_A'' , N_R'' y N_m'' ; y como ecuaciones a resolver: 6.55 a 6.57, 6.69, 6.70 y 6.81. En la siguiente figura se describe el algoritmo utilizado para encontrar el equilibrio de fases de la precipitación de asfaltenos.

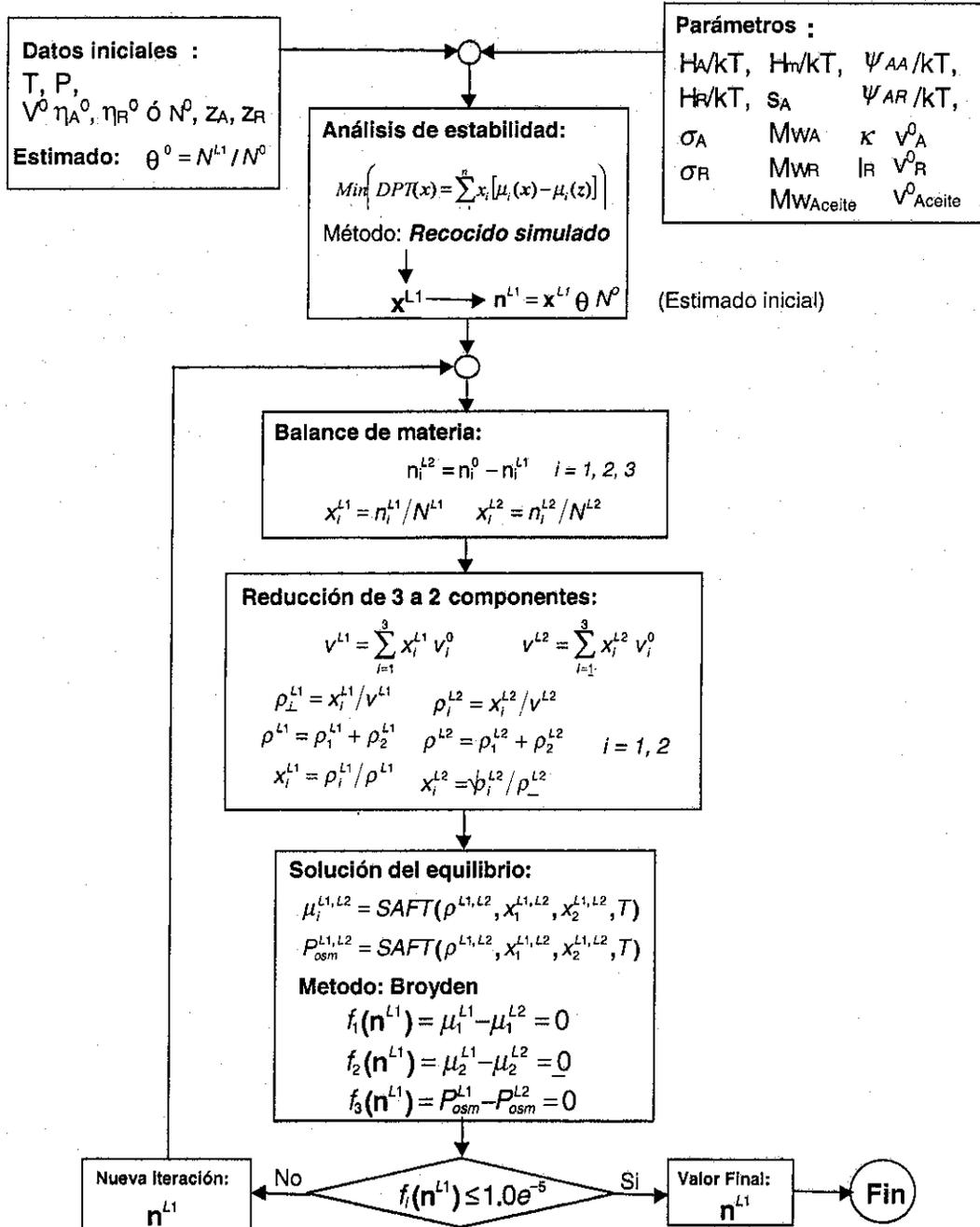


Figura 6.3 Algoritmo de solución de equilibrio de fases con balance de materia.

6.7 CONCLUSIONES

La naturaleza de la estructura del petróleo ha obligado a incluir en los modelos termodinámicos de la precipitación de asfaltenos los conceptos de solución verdadera y suspensión coloidal, manteniendo la suposición de que se trata de un fenómeno reversible lo que permite utilizar el concepto de equilibrio de fases. Los modelos más recientes sacrifican la simplicidad de las teorías de solución y las ecuaciones cúbicas, a cambio de lograr una representación más completa y fundamentada del fenómeno que permita hacer un análisis detallado de las variables que intervienen en él y tener una mayor capacidad de predicción.

En un modelo termodinámico como el presentado en este capítulo es inevitable hacer ciertas simplificaciones como reducir la compleja composición del aceite a un medio sin estructura, y a los asfaltenos a un sólo componente, lo mismo que las resinas. La clave para lograr estas simplificaciones, sin perder los aspectos más sobresalientes de la física del sistema real, fue la aplicación de la teoría de McMillan-Mayer de manera análoga a los modelos "primitivos" de soluciones de electrolitos. Gracias a esto fue posible el tratamiento del sistema asfalteno – resina – aceite desde el punto de vista molecular mediante una ecuación de estado basada en las teorías de la termodinámica estadística adaptadas para la descripción de soluciones coloidales.

La ecuación de estado SAFT-VR es una versión de SAFT que considera las propiedades no conformaciones de los fluidos dentro del marco muy general de la teoría de perturbaciones para monómeros de esfera dura interactuando mediante interacciones atractivas de alcance variable. El uso de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson (1967 a, b ; 1975), junto con un método simple y compacto para evaluar el primer término de perturbación (la energía atractiva promedio), resulta en una teoría con la forma de van der Waals pero que es aplicable a una amplia variedad de potenciales. Específicamente, en esta tesis se utilizaron los potenciales de pozo cuadrado y de Sutherland por ser potenciales de fácil implementación que permitieron obtener expresiones analíticas exactas de la energía atractiva promedio. El potencial de pozo cuadrado a pesar de ser irreal debido a su discontinuidad, resulta muy útil para cálculos prácticos debido a la posibilidad de ajustar sus dos parámetros (la profundidad y el alcance), mientras que el potencial de Sutherland modela el decaimiento de la fuerza atractiva con la distancia lo que permite un acercamiento a potenciales más realistas como el de Lennard-Jones.

La principal diferencia entre las ecuaciones SAFT-VR y SAFT-HS es que SAFT-VR mejora la aproximación de campo medio utilizada en SAFT-HS, al introducir información de la estructura del fluido de referencia en el cálculo de la energía atractiva promedio, mediante la función de distribución radial de la mezcla de esferas duras (ecuación 6.19), la cual se calcula a partir de una fracción de empaquetamiento efectiva (ecuaciones 6.43 y 6.47) que depende, tanto de la fracción de empaquetamiento real, como de la forma del potencial de fuerza promedio a través del alcance del potencial. Asimismo, mejora la descripción de las contribuciones debidas a la formación de cadenas y a la asociación, al utilizar una expansión de alta temperatura truncada en el primer término para la función de distribución radial de contacto, con la que introduce el efecto de las fuerzas de dispersión de las cadenas de segmentos monoméricos a través de la energía atractiva promedio de los monómeros, a_i (ecuaciones 6.45 y 6.49). Esto significa que para este modelo, SAFT-VR incluye el efecto del medio sobre la energía libre de formación de cadenas y la energía libre de asociación a través de las interacciones dispersivas entre monómeros. En SAFT-HS, donde la función de distribución radial entre monómeros se aproxima con la de esferas duras, da igual que las interacciones entre los monómeros sean fuertes o débiles, lo cual no está bien, pues la energía de asociación, por ejemplo, depende de cuántos monómeros vecinos hay alrededor de otro, y esto depende necesariamente de la función de distribución radial. Además SAFT-VR introduce un efecto dependiente de la temperatura en la función de distribución radial, lo cual sucede en la vida real, cosa que SAFT-HS ignora.

Los artículos sobre SAFT que existen en la literatura son para fluidos moleculares, hidrocarburos, polímeros, electrólitos, alcoholes, etc. pero sólo los trabajos de Wu *et al.*, (1998, 2000) son para coloides. Este trabajo prueba que la hipótesis coloidal sigue funcionando aún cuando se usa una versión de SAFT mejorada, lo cual no es obvio ya que pudiera haber resultado que al tratar de mejorar la física de la ecuación de estado, esta aproximación ya no hubiera servido para coloides.

Para el sistema que se está tratando de modelar, la ecuación de estado SAFT-VR resulta especialmente conveniente pues permite llevar a cabo un estudio de la naturaleza del mecanismo de agregación de asfaltenos, a través de la evaluación y el análisis detallado del efecto de las contribuciones de las interacciones atractivas y de los sitios de asociación sobre la

representación del equilibrio de fases, ya que permite probar diferentes formas de potencial, además de diferentes maneras de calcular sus parámetros.

Normalmente, se pretende que los modelos tengan el menor número de parámetros y que estos posean un significado físico. Considerando la complejidad del problema que se pretende modelar, estas dos necesidades se cumplen en el modelo propuesto. Para un sistema de dos componentes y un medio, el modelo requiere de dieciséis parámetros de los cuales, siete se fijan a priori ($\sigma_A, \sigma_R, m_R, m_A, \psi_{RR}, K, S_R$) en base a las suposiciones establecidas para representar el sistema asfáltico – resina – aceite, y dos se calculan a partir de reglas de combinación u otras aproximaciones (λ_{AR} y H_m), de tal manera que restan siete parámetros que requieren ser ajustados ($H_A, H_R, \lambda_{AA}, \lambda_{RR}, \psi_{AA}, \psi_{AR}$ y S_A), pero todos ellos están relacionados directamente con aspectos moleculares de la física del modelo de fluido, es decir, no son parámetros de ajuste arbitrarios.

La solución simultánea de las ecuaciones del balance de materia y del equilibrio de fases requiere la reducción de tres a dos componentes, es decir, en el balance de materia se reconoce al medio como un tercer componente mientras que en el equilibrio de fases sólo participan los solutos, éste es un pequeño artificio que no implica una disminución de la rigurosidad de la solución, pero que si la complica. Lo anterior, aunado a la dificultad intrínseca que presentan las ecuaciones de estado como SAFT-VR para resolver la igualdad de potenciales químicos y presiones debido a su alta no linealidad respecto a la densidad, hace que este sistema de ecuaciones sea difícil de resolver, requiriendo de un algoritmo de solución como el descrito en la sección anterior. En este sentido, el análisis de estabilidad de fases se convirtió en un elemento indispensable no sólo para determinar la existencia de una o dos fases estables, sino para generar el estimado inicial de la composición de la fase formada, sin el cual es sumamente difícil lograr una solución simultánea del equilibrio de fases y el balance de materia.

6.8 APÉNDICE: DERIVACIÓN DE LAS ECUACIONES DE LA CONTRIBUCIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE ASOCIACIÓN

La teoría de Wertheim para sistemas asociados en los cuales la asociación se lleva a cabo a través de sitios de enlace anisotrópicos, ha probado ser la más confiable, versátil, extendible y fácil de utilizar de las teorías rigurosas de asociación. Siguiendo el trabajo de Sear y Jackson (1996), en este apéndice se revisan algunos aspectos de esta teoría a fin de deducir las ecuaciones 6.34 y 6.35 de la energía libre de asociación,

Las moléculas que se asocian se modelan como centros duros repulsivos, no necesariamente esféricos, con M sitios de asociación anisotrópicos, esféricos y de corto alcance. El potencial $\phi(12)$ para un par de moléculas con posiciones y orientaciones relativas (12) está dado por

$$\phi(12) = \phi_R(12) + \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M \phi_{ab}(r_{ab}) \quad \text{A.1}$$

donde el potencial repulsivo del centro duro $\phi_R(12) = \infty$, si los centros se superponen, y cero en cualquier otro caso. La naturaleza precisa de la interacción atractiva entre moléculas no es importante mientras sea de corto alcance y direccional. En este modelo se consideran sitios de asociación descentrados de tipo pozo cuadrado tales que $\phi_{ab}(r_{ab}) = -\epsilon_{ab}$ cuando la distancia entre los sitios r_{ab} es menor que la distancia de corte $r_{c,}$ y cero en cualquier otro caso.

Partiendo del caso más simple que es un fluido puro de moléculas de tipo A, las cuales pueden asociarse formando un dímero AA, pero no agregados más grandes. La dimerización se lleva a cabo mediante un solo sitio de enlace direccional en la molécula A. A temperatura finita el equilibrio de este proceso se puede representar



Cuya constante de equilibrio está dada por:

$$K(\rho, \rho_0, T) = \frac{\rho_D}{\rho_0^2} \tag{A.3}$$

$$= \frac{\rho - \rho_D}{2\rho_0^2}$$

donde ρ_D y ρ_0 son las densidades número de los dímeros y de los monómeros (especies no asociadas) respectivamente, la segunda igualdad de la ecuación A.3 surge del balance de materia para esta reacción, el cual establece que la densidad número total de monómeros A en el sistema, tanto asociados como libres, está dada por $\rho = \rho_0 + 2\rho_D$. Arreglando la ecuación A.3 en términos de la densidad número total, se obtiene la expresión de la ley de acción de masas para el equilibrio químico:

$$\rho = \rho_0 + 2K(\rho, \rho_0, T)\rho_0^2 \tag{A.4}$$

El siguiente paso es obtener la definición microscópica de la constante de equilibrio, y de ρ , ρ_D y ρ_0 en términos de las interacciones intermoleculares. Para este sistema en el límite de baja densidad, esto es la dimerización del gas ideal, la constante de equilibrio sólo depende la temperatura y está dada por

$$K_0(T) = \lim_{\rho \rightarrow 0} K(\rho, \rho_0, \rho_D) = \frac{1}{2} \int e_R(12)f(12)d(12) \tag{A.5}$$

Donde β es $1/(kT)$, k es la constante de Boltzmann, $e_R(12) = \exp(-\beta\phi_R(12))$ es el factor de Boltzmann para las interacciones repulsivas el cual evita la integración sobre los centros repulsivos y $f(12) = \exp(-\beta\phi(12)) - 1$ es la función f de Mayer que se utiliza para asegurar $K = 0$ cuando no hay interacciones, esto es, cuando la interacción de asociación vale cero, $\phi(12) = 0$. De esta forma la densidad número total en un gas ideal asociante está dada por

$$\rho = \rho_0 + \rho_0^2 \int e_R(12)f(12)d(12) \tag{A.6}$$

Para el caso de sistemas no uniformes donde $\rho(1)$, $\rho_D(1)$ y $\rho_0(1)$ dependen de la posición y la orientación de la moléculas, y donde la asociación se limita a la formación de dímeros, la expresión equivalente a A.6 es

$$\rho(1) = \rho_0(1) + \rho_0(1) \int \rho_0(2) g_R(12) f(12) d(12) \quad \text{A.7}$$

en esta ecuación las posiciones y orientaciones de las moléculas 1 y 2 se representan por (1) y (2) respectivamente; $g_R(12)$ es la función de distribución radial del sistema puramente repulsivo, la cual se utiliza siguiendo el principio de las teorías de perturbación en sustitución de la función de distribución binaria monómero-monómero. Con $\rho_0(2)g_R(12)d(12)$ se calcula la probabilidad de encontrar un monómero 2 a cierta distancia del monómero 1 de manera que se pueda formar un dímero, mientras que $f(12)$ calcula la probabilidad de formación del enlace entre 1 y 2.

Para determinar el efecto de la asociación sobre el comportamiento de fases se requieren de expresiones para las propiedades termodinámicas del sistema asociante en términos de las densidades número total, de monómeros y de dímeros. Partiendo del funcional de la energía libre de Helmholtz para el gas ideal, A^{ideal} , la cual está dada en términos de la densidad del singulete $\rho(1)$ como

$$\beta A^{ideal} = \int \rho(1) [\ln(\Lambda^3 \rho(1)) - 1] d(1) \quad \text{A.8}$$

donde Λ es longitud de onda de de Broglie. Esta expresión corresponde a la energía libre del sistema para el perfil de equilibrio de $\rho(1)$. El potencial químico del gas ideal μ^{ideal} se obtiene como la derivada funcional de la energía libre en términos de $\rho(1)$

$$\beta \mu^{ideal} = \ln(\Lambda^3 \rho(1)) \quad \text{A.9}$$

La presión de un gas ideal

$$\beta p^{ideal} = \frac{1}{V} \int \rho(1) d(1) \quad \text{A.10}$$

y el número de partículas N está dado por

$$N = \int \rho(l) d(l) \quad \text{A.11}$$

Dado que el sistema está en equilibrio, el potencial químico de la especie A en el estado de monómero es igual al potencial químico de la especie en el estado de dímero.

$$\beta \mu_D^{ideal} = \ln(\Lambda^3 \rho_0(l)) \quad \text{A.12}$$

La presión del sistema asociado p_D^{ideal} se expresa en términos de densidad número total de monómeros y dímeros $\rho_T(l) = \rho_0(l) + \rho_D(l)$

$$\beta p_D^{ideal} = \frac{1}{V} \int [\rho_0(l) + \rho_D(l)] d(l) \quad \text{A.13}$$

El funcional de la energía libre de Helmholtz para la dimerización del sistema se obtiene de las dos últimas expresiones utilizando la relación termodinámica $A = \mu N - pV$

$$\begin{aligned} \beta A_D^{ideal} &= \beta \int [\rho(l) \mu_D^{ideal} - p_D^{ideal} V] d(l) \\ &= \int [\rho(l) \ln(\Lambda^3 \rho_0(l)) - \rho_0(l) - \rho_D(l)] d(l) \end{aligned} \quad \text{A.14}$$

La contribución de la asociación a la energía libre del gas dimerizado resulta entonces

$$\begin{aligned} \beta A^{asociación} &= \beta (A_D^{ideal} - A^{ideal}) \\ &= \int \left[\rho(l) \ln \left(\frac{\rho_0(l)}{\rho(l)} \right) - \rho_0(l) - \rho_D(l) + \rho(l) \right] d(l) \\ &= \int \left[\rho(l) \ln \left(\frac{\rho_0(l)}{\rho(l)} \right) - \rho_0(l) + \rho(l) \right] d(l) - \Delta c^{(0)} \end{aligned} \quad \text{A.15}$$

donde, siguiendo la notación de Wertheim $\Delta c^{(0)} = \int \rho_D(l) d(l)$.

Introduciendo una expresión para $\rho_D(1)$ que se obtiene a partir de la ecuación de balance

$\rho_D = \frac{1}{2}(\rho - \rho_0)$ y la ecuación A.7, se puede obtener la expresión de $\Delta c^{(0)}$ para un sistema de

densidad arbitraria no uniforme

$$\Delta c^{(0)} = \frac{1}{2} \iint \rho_0(1) \rho_0(2) g_R(12) f(12) d(1) d(2) \quad \text{A.16}$$

La nueva expresión para la energía libre de asociación se obtiene a partir de A.15 y A.16.

$$\beta A^{\text{asociación}} = V \left[\rho \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) - \rho_0 + \rho \right] - V \left[\frac{1}{2} \rho_0^2 \int g_R(12) f(12) d(12) \right] \quad \text{A.17}$$

La expresión entre corchetes del segundo término de A.17 es equivalente a la densidad número de los dímeros, lo cual permite simplificar la expresión de la energía libre

$$\begin{aligned} \beta A^{\text{asociación}} &= V \left[\rho \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) - \rho_0 + \rho \right] - V \left[\frac{1}{2} (\rho - \rho_0) \right] \\ &= N \left[\ln X - \frac{1}{2} X + \frac{1}{2} \right] \end{aligned} \quad \text{A.18}$$

donde $X = \rho_0/\rho$ es la fracción de especie A la cual existe como monómero. Esto significa que la contribución a la energía libre debida a la asociación puede determinarse a partir de conocer la fracción de monómeros, la cual es una función tanto de la temperatura, a través de la función de Mayer f , y la densidad, a través de la función de distribución radial por pares del sistema de referencia. La fracción de monómeros se obtiene reacomodando la ecuación A.7

$$X = \frac{1}{1 + X \rho \Delta} \quad \text{A.19}$$

donde $\Delta = \int g_R(12) f(12) d(2)$



Para este sistema X puede expresarse como una ecuación cuadrática con una raíz positiva

$$X = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta}}{2\rho\Delta} \quad \text{A.20}$$

Cuando se tienen moléculas con más de un sitio de asociación es posible formar agregados de tipo cadena, árbol y anillo, aún manteniendo la restricción de un sólo enlace sencillo por sitio de asociación. Si se asume que el enlace en un sitio es independiente del enlace en cualquier otro sitio y que únicamente se forman estructuras tipo árbol y cadena, entonces la energía libre para una molécula con s sitios puede escribirse como

$$\beta A^{\text{asociación}} = N \left[\sum_{\alpha=1}^s \left(\ln X_{\alpha} - \frac{X_{\alpha}}{2} \right) + \frac{s}{2} \right] \quad \text{A.21}$$

donde X_{α} es la fracción de moléculas no asociadas al sitio α . La energía libre es una suma de términos separados similar a la expresión A.18 para cada sitio. De forma similar, la fracción de moléculas no asociadas al sitio α es

$$X_{\alpha} = \frac{1}{1 + \sum_{b=1}^s \rho X_b \Delta_{\alpha,b}} \quad \text{A.22}$$

donde

$$\Delta_{\alpha,b} = \int g_R(12) f_{\alpha,b}(12) d(2) \quad \text{A.23}$$

y $f_{\alpha,b}(12) = \exp(-\beta\phi_{\alpha,b}(12)) - 1$ es la función de Mayer para la interacción de asociación sitio - sitio $\alpha - b$.

BIBLIOGRAFÍA

- Adidharma, H.; Radosz, M. "Prototype of an Engineering Equation of State for Heterosegmented Polymers." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, p. 4453, (1998).
- Barker, J.A. y Henderson, D. "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: I. The Square-Well Potential." *J. Chem. Phys.*, **47**, p.2856, (1967) a.
- Barker, J.A. y Henderson, D. "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: II. A Successful Theory of Liquids." *J. Chem. Phys.*, **47**, p. 4714, (1967) b.
- Barker, J.A. y Henderson, D. "What is "liquid"? Understanding the States of Matter." *Rev. Mod. Phys.*, **48**, p. 587, (1975).
- Béret, S. y Prausnitz, J.M. "Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules." *AIChE J.*, **21**, p. 1123, (1975).
- Blankshtein, D.; Thurston, G.M.; Benedek, G.B. "Phenomenological Theory of Equilibrium Thermodynamic Properties and Phase Separation of Micellar Solutions." *J. Chem. Phys.*, **84**, p. 3367, (1986).
- Blas, F.J. y Vega, L.F. "Critical Behavior and Partial Miscibility Phenomena in Binary Mixtures of Hydrocarbons by Statistical Associating Fluid Theory." *J. Chem. Phys.*, **109**, p. 7405, (1998).
- Boublík, T. *J. Chem. Phys.* **53**, p. 471, (1970).
- Burden, R.L. y Faires J.D. *Análisis Numérico*. Grupo editorial Iberoamérica, México D.F., (1987).
- Burke, N. E., Hobbs, R. E. y Kashou, S. F. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation." *J. Pet. Technol.*, **42**, p. 1440, (1990).
- Carnahan, N. F.; Quintero, L.; Pfund, D.M.; Fulton, J.L.; Smith, R. D; Lapel, M. y Leontaritis, K. "A small Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroelum Fluids Under Near-Critical Solvent conditions." *Langmuir*, **9**, p. 2035, (1993).
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G. y Radoz, M. "Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites." *Mol. Phys.*, **65**, p. 1057, (1988).
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G. y Radoz, M. "SAFT: Equation of State Solution Model for Associating Fluids". *Fluid Phase Equilibria*, **52**, p. 31, (1989).
- Chapman W. G. , Gubbins, K. E., Jackson, G. y Radosz, M. "New Reference Equation of State for Associating Liquids". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 1709, (1990).
- Davies, L.A.; Gil-Villegas, A. y Jackson, G. "An Analytical Equation of State for Chain Molecules Formed from Yukawa Segments." *J. Chem. Phys.*, **111**, p. 8659, (1999).

- Economou, I.G.; Gregg, C.J. y Radosz, M. "Solubilities of Solid Polynuclear Aromatics (PNAS) in Supercritical Ethylene and Ethane from Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) – Toward Separating PNAS by Size and Structure." *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, p. 2620, (1992).
- Espinat, D. y Ravey, J.C. "Colloidal Structure of Asphaltene Solutions and Heavy-Oil Fractions Studied by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering". Paper SPE 25187, presented at the 1993 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, March. 2-5, (1993).
- Firoozabadi, A. *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*, McGraw-Hill, New York, (1999).
- Fu, Yuan-Hao y Sandler, S.I. "A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p. 1897, (1995).
- Galindo, A.; Davies, L.A.; Gil-Villegas, A. y Jackson, G. "The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range." *Mol. Phys.*, **93**, p. 241, (1998 a).
- Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Whitehead, P.J.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "Prediction of Phase Equilibria for Refrigerant Mixtures of Difluoromethane (HFC-32), 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), and Pentafluoroethane (HFC-125a) using SAFT-VR. *J.Phys. Chem. B*, **102**, p. 7632, (1998 b).
- Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range." *J. Phys. Chem. B*, **103**, p. 10272, (1999).
- Garcia-Lisbona, N.M.; Galindo, A.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Binary Aqueous Solutions of 1-Butanol, n-Butoxyethanol y n-Decylpentaoxyethylene Ether (C₁₀E₁₀) using SAFT-HS Approach." *Molecular Physics*, **93**, p. 57, (1998).
- Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.J.; Mills, S. y Jackson G. "Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range." *J. Chem. Phys.* **106** (10), p. 4168, (1997).
- Hirschberg A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. y Meyers, J. G. "Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation." *Soc. Pet. Eng. J.*, **24**, June, p. 283, (1984).
- Huang, S.H. y Radoz, M. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p.2284, (1990),
- Huang, S.H. y Radoz, M. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, p.1994, (1991) a
- Huang, S.H. y Radoz, M. "Phase Behavior of Reservoir Fluids V: SAFT Model of CO₂ and Bitumen Systems." *Fluid Phase Equilibria*, **70**, p. 33, (1991) b.
- Ikonomou, G.D.; Donohue, M.D. "Thermodynamics of Hydrogen Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Hard Chain Theory." *AIChE J.* **32**, p. 1716, (1986).

- Islam, M.R. "Role of Asphaltenes on Oil Recovery and Mathematical Modeling of Asphaltene Properties." En *Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science*, 40. Yen, T.F. y Chilingarian, G.V. (editores), capítulo 11, p. 249. Elsevier Science, (1984).
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2^o edición. Academic Press, San Diego, (1992).
- Kawanaka, S., Park, S. J. y Mansoori, G. A. "Organic Deposition from Reservoir Fluids: a Thermodynamic Predictive Technique." *SPE Reservoir Engineering*, May, p.185, (1991).
- Kim, C.; Vimalchand, P.; Donohue, M.D. y Sandler, S.I. "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory." *AIChE J.* **32**, p.1726, (1986).
- Kokal, S.L.; Najman J.; Sayegh, S.G. y George A.E. "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection". *J. Can. Pet. Technol.*, **31**, p. 24, (1992).
- Lee, L.L. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Publishers, Boston, (1988).
- Leontaritis K.J. y Mansoori, G.A. "Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model." *SPE 16258, SPE International Symposium on Oil Field Chemistry, San Antonio TX, February 4-6, (1987)*.
- Leontaritis, K.J. *Asphaltene Deposition: A Thermodynamic-Colloidal Model*. Ph. D. Dissertation, Univ. of Illinois at Chicago, (1988).
- Lira-Galeana, C.; Buenrostro-González, E.; Ramirez-Jaramillo, E, Aquino-Olivos, M.A. y Mendoza-De la Cruz, J.L. *Informe Final Proyecto CDA-0807 "Análisis del Comportamiento de la depositación Orgánica de una Muestra de Fondo del Pozo KANAAB-101, Región Marina Suroeste"*. Subdirección de Exploración y Producción, IMP, Octubre, (1997).
- Lira-Galeana, C. y Ramirez-Jaramillo, E. "Estudio de Mercado para Estudios de Depositación de Asfaltenos en la Región Sur." En *Proyecto de Transferencia Tecnológica T.000001*, IMP, 2000.
- Mannistu, K.D.; Yarranton, H.W. y Masliyah, J.H. "Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents." *Energy & Fuels*, **11**, p. 615, (1997).
- Mansoori, G.A.; Carnahan, N.F.; Starling, K.E. y Leland, J. "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres." *Chem. Phys.* **54**, p. 1523, (1971).
- McCabe, C., Galindo, A. Gil-Villegas, A. y Jackson, G. "Predicting the High – Pressure Phase Equilibria of Binary Mixtures of Prefluoro-n-Alkanes + n-Alkanes Using the SAFT-VR Approach." *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, p. 3835, (2001).
- Müller, E.A. y Gubbins, K.E. "Molecular – Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, p. 2193, (2001).

- Nagarajan, R. y Ruckenstein, E. "Theory of Sufactant Self – Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach." *Langmuir*, **7**, p.2934, (1991).
- Nghiem, L.X.; Hassam, M.S. y Nutakki, R. "Efficient Modeling of Asphaltene Precipitation.", SPE 26642, presentado en 68th Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, Houston, TX. Octubre 3-6, (1993).
- Nghiem, L.X. y Coombe, D.A. "Modeling Asphaltene Precipitation During Primary Depletion.", SPE 36106, *SPE Journal*, **2**, June, p. 170, (1997).
- Ortega-Rodríguez, A. Lira-Galeana, C. Cruz-Morales, Y. Y Cruz, S.A. "Interaction Energy in Maya Oil Asphaltenes: A Molecular Mechanics Study." *Pet. Sci. & Technol.*, **19**, p. 245, (2001).
- Pan, H.Q. y Firoozabadi A. "Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation in Petroleum Fluids". SPE 36741, presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver Col., October 6-9, (1996).
- Pan, H.Q. y Firoozabadi A. "Thermodynamic Micellization Model for Asphaltene Precipitation from Reservoir Crude at High Pressure and Temperatures." SPE 38857, presentado en SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio TX., October 5-8, (1997).
- Pan, H.Q. y Firoozabadi A. "Complex Multiphase Equilibrium Calculations by Direct Minimization of Gibbs Free Energy Using Simulated Annealing." *SPE Res. Eval. & Eng.*, p. 36, February (1998).
- Peramanu, S.; Pruden; B.B. y Rahimi, P. "Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p.3121, (1999).
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. y Azevedo, G.G. *Termodinamica Molecular de los Equilibrios de Fases 3ª ed.* Prentice-Hall., Madrid, (2000).
- Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. y Flannery, B.P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, 2º ed.* Cambridge University Press, New York, (1992).
- Puvvada, S. y Blankschtein, D. "Theoretical and Experimental Investigation of Micellar Properties of Aqueous Solutions Containing Binary Mixtures of Nonionic Surfactants." *J. Phys. Chem.* **96**, p.5579, (1992).
- Reed, T.M. y Gubbins, K.E. *Applied Statistical Mechanics.* McGraw-Hill, Tokyo, (1973).
- Sear, R.P. y Jackson, G. "Theory of Phase Equilibria in Associating Systems: Chain and Ring Aggregates, Amphiphiles, and Liquid Crystals." En *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids.* M. Baus *et al.* (editores), p. 625, (1996).
- Sheu, E.Y. y Acevedo, S. "Effect of Pressure and Temperature on Collidal Structure of Furril Crude Oil." *Energy & Fuels*, **15**, p. 702, (2001).

- Shields, D. "Predicting Asphaltene and Wax Deposition Problems in Mexican Wells." Offshore, September., p. 84, (2000).
- Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).
- Victorov, A. I. y Firoozabadi, A. "Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids". *AIChE J.*, **42**, p.1753, (1996).
- Vimalchand, P. y Donohue, M.D. "Thermodynamics of quadrupolar Molecules: The Perturbed Anisotropic Chain Theory." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, p. 246, (1984).
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces I. Statistical Thermodynamics." *J. Stat. Phys.*, **35**, p 19, (1984)a.
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations." *J. Stat. Phys.*, **35**, p. 35, (1984)b.
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces III. Multiple Attraction Sites." *J. Stat. Phys.*, **42**, p.459, (1986)a.
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces IV. Equilibrium Polymerization." *J. Stat. Phys.*, **42**, p. 477, (1986)b.
- Wertheim, M. S., "Fluids of Dimerizing Hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres." *J. Chem. Phys.*, **85**, p. 2929, (1986)c.
- Wertheim, M. S., "Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization." *J. Chem. Phys.*, **87**, p. 7323, (1987).
- Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria". *AIChE J.*, **44**, p. 1188, (1998).
- Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids." *AIChE J.*, **46**, p. 197, (2000).
- Yu, M.L. y Chen, Y.P. "Correlation of Liquid - Liquid Phase Equilibria Using the SAFT Equation of State." *Fluid Phase Equilibria*, **94**, p. 149, (1994).
- Zwanzig, R.W. *J. Chem. Phys.* **22**, p. 1420, (1954).

CAPÍTULO 7

EVALUACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO Y SU APLICACIÓN A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

RESUMEN

Utilizando los resultados experimentales de la precipitación de asfaltenos del aceite C1 con alcanos normales para ajustar los parámetros del modelo, se evalúa la respuesta del modelo al cambio en las condiciones del medio (utilizando diferentes valores de la constante de Hamaker), la temperatura y la concentración de resinas; el modelo reproduce correctamente las tendencias de la precipitación de asfaltenos observadas experimentalmente para el cambio de estas variables. Se comparan las aproximaciones HS y VR de la ecuación SAFT y el uso de dos modelos de potencial de la fuerza promedio: pozo cuadrado y Sutherland, a pesar de las mejoras que introduce la versión VR a la descripción termodinámica de las mezclas de esfera duras asociantes, éstas no se reflejan en una mejora sustancial en la representación de la precipitación, por otra parte los dos modelos de potencial utilizados resultaron predecir la precipitación de asfaltenos de manera muy semejante. Se analiza el efecto de varios de los parámetros del modelo sobre la representación de la precipitación de asfaltenos y resinas, es notable por ejemplo, el efecto de la energía y el número de sitios de asociación, así como de la constante de Hamaker de asfaltenos y resinas y el alcance del potencial de la fuerza promedio. Se utiliza el modelo para representar y predecir la precipitación de asfaltenos debida a la dilución del crudo con alcanos normales en otros tres aceites y en mezclas de disolventes tolueno – n-heptano y tolueno – acetona; en estos cálculos se hace evidente la importancia del valor de parámetros como el peso molecular y el diámetro del monómero de los asfaltenos, así como de la concentración de asfaltenos en el medio para la correcta representación cuantitativa de la precipitación de asfaltenos.

ABSTRACT

Using the experimental results of the precipitation of C1 oil asphaltenes with normal alkanes to fit the model parameters, the model behavior is evaluated respect to the change of the conditions of the medium (using different values of the constant of Hamaker), the temperature and the resins concentration. The model correctly reproduces the tendencies of asphaltene precipitation observed experimentally by the change of these variables. The HS and VR approaches of the SAFT equation are compared and two models of mean force potential (square well and Sutherland) are evaluated. In spite of the improvements that the VR version introduces in the thermodynamic description of the associating hard sphere mixtures in regards to the HS version of SAFT, they are not reflected in substantial improvement in the representation of precipitation. On the other hand, asphaltenes precipitation predicted by each of the potential models considered had very similar results in both models. The effect of several of the model parameters on the representation of asphaltenes and resins precipitation is analyzed. For example, the effect of the energy and the number of association sites, as well as the Hamaker constant of asphaltenes and resins and the range of the mean force potential is remarkable. The model is used to represent and predict the precipitation of asphaltenes due to dilution of crude oil with normal alkanes in other three oils and in mixtures of solvents toluene - n-heptano and toluene - acetone; in these calculations, the importance of the value of parameters like the asphaltenes molecular weight and the monomer diameter becomes evident, as well as the concentration of asphaltenes in the medium for the correct quantitative representation of asphaltenes precipitation.



7.1 EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN, EL MEDIO Y LA TEMPERATURA

Utilizando los resultados de la titulación del aceite C1 con n-heptano (capítulo 5, sección 5.2) para ajustar los parámetros moleculares del modelo (Tabla 7.3), se ilustra la capacidad de éste para representar los efectos del cambio del medio, la concentración de resinas y la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos. Las propiedades del aceite necesarias para el cálculo se muestran en la tabla 7.1.

Tabla 7.1 Propiedades de aceites, asfaltenos, resinas y alcanos

	PM (g/mol)	d (g/cm ³)	σ_A (Å)	% peso de Asfaltenos	% peso de Resinas	*Cte. de London	Cte. Dieléctrica	Índice de Refracción
Aceite C1	238.1	0.857		3.80	12.66	50.0E-79		
Aceite Y3	220.2	0.861		3.25	10.88	50.0E-79		
Aceite T125	219.1	0.845		0.92	5.92	50.0E-79		
Asfaltenos C1	3066	1.12	17.0					
Asfaltenos Y3	948	1.12	12.0					
Asfaltenos T125	1760	1.12	14.5					
Resinas	800	0.900						
n-Pentano (nC ₅)	72	0.626					1.873	1.357
n-Heptano (nC ₇)	100	0.683					1.921	1.388
n-Nonano (nC ₉)	128	0.718					1.972	1.405
n-Dodecano (nC ₁₂)	170	0.749					2.012	1.422

*Cte. de London para la interacción entre dos grupos CH₂ en el vacío, Jm⁶

Efecto del cambio del medio. Se mencionó en el capítulo 5 (sección 5.1) que al diluir el petróleo crudo con alcanos normales se induce la precipitación de los asfaltenos y que para un mismo volumen de diluyente por gramo de aceite, ésta disminuye conforme aumenta el número de carbonos del alcano normal. En la figura 7.1 se muestra el efecto del cambio de la constante de Hamaker del medio sobre la precipitación, de asfaltenos (a) y de resinas (b), considerando una dilución de 50 mL de alcano / g de aceite.

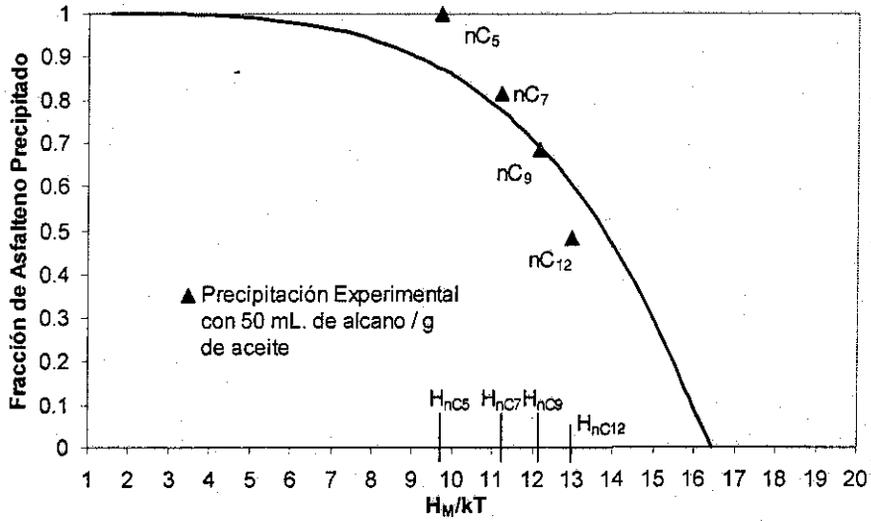


Figura 7.1 (a) Efecto del cambio del medio sobre la precipitación de asfaltenos del aceite C1.

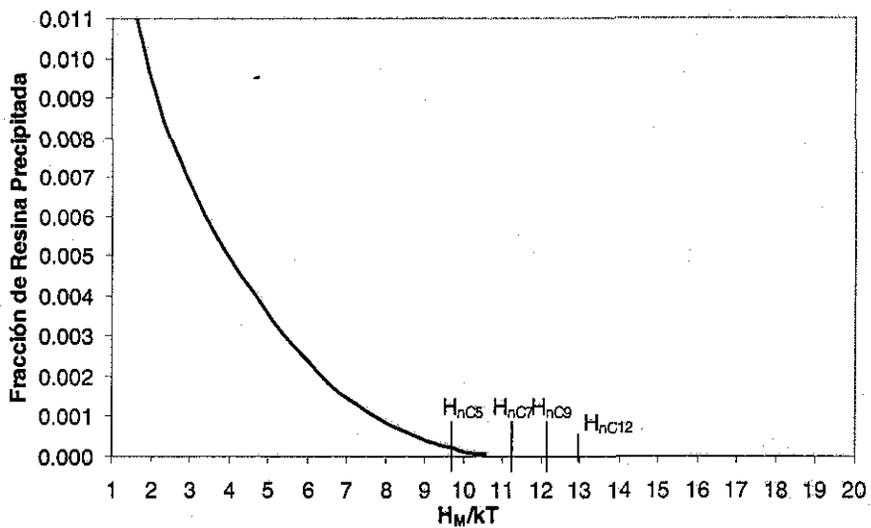


Figura 7.1 (b) Efecto del cambio del medio sobre la precipitación de resinas del aceite C1.

La constante de Hamaker es la propiedad del medio más significativa dentro del modelo. En el caso de los alcanos normales esta constante aumenta con la longitud de la cadena como se muestra en la tabla 7.2

Tabla 7.2. Constante de Hamaker de alcanos y del aceite C1, y parámetro energético Asfalteno – Asfalteno del potencial atractivo de la fuerza promedio.

	nC ₅	nC ₇	nC ₉	nC ₁₂	Aceite
⁽¹⁾ H _m / kT	9.7	11.2	12.2	12.9	15.9
⁽²⁾ ε _{AmA} / kT	0.981	0.852	0.779	0.720	0.537

T = 295 K

(1) Calculado con la ecuación 6.54 para los alcanos y 6.53 para el aceite

(2) Calculado con la ecuación 6.10

La constante de Hamaker refleja el valor de la constante dieléctrica del medio, a mayor constante dieléctrica mayor es el apantallamiento de las interacciones intermoleculares entre solutos. Al aumentar el valor de la constante de Hamaker del medio disminuye la energía atractiva promedio entre asfaltenos (tabla 7.2), lo que se refleja en una mayor afinidad de estos con el medio y en una menor precipitación. En la figura 7.1 (a), al comparar la precipitación calculada por el modelo con los datos experimentales obtenidos en este trabajo para la precipitación con n-pentano, n-heptano, n-nonano y n-dodecano, se observa que el modelo es capaz de representar correctamente el efecto del cambio de la constante de Hamaker del medio debido al cambio de precipitante.

Efecto de la concentración de resinas. La figura 7.2 muestra el efecto que tiene la concentración de resinas sobre la precipitación de asfaltenos.

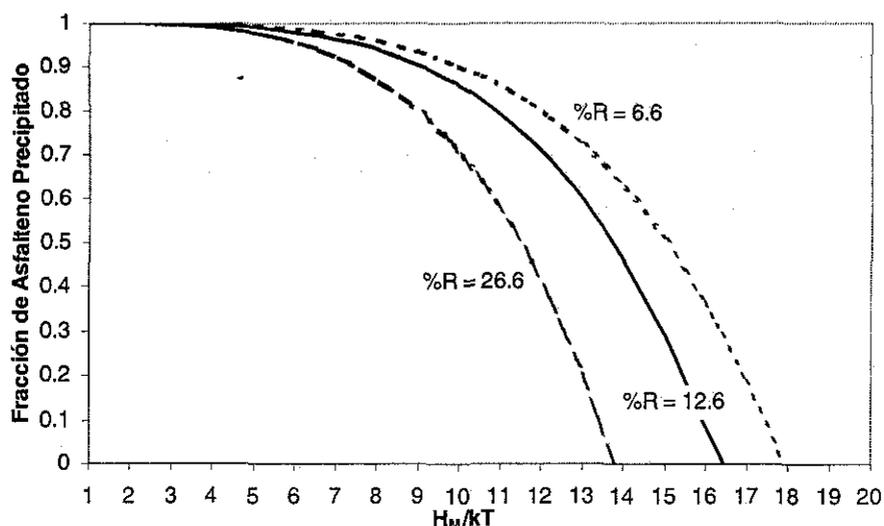


Figura 7.2. Efecto de la concentración de resinas (% peso) en el aceite sobre la precipitación de asfaltenos del aceite C1.

De acuerdo con el modelo de la estructura del petróleo descrito en el capítulo 2 (sección 2.1) y con los mecanismos de la precipitación comentados en el capítulo 5 (sección 5.1), las resinas actúan como agentes peptizantes o co-solventes de los asfaltenos, ayudando a éstos a permanecer disueltos en el aceite o formando con él una suspensión coloidal estable. Por otra parte, se ha demostrado que sin la fracción de resinas, los asfaltenos no pueden disolverse en el crudo (Moschopedis y Speight, 1976; Speight, 1999, capítulo 11), y en este mismo sentido, hay evidencias de que las interacciones asfalteno – resina son más fuertes que las interacciones asfalteno – asfalteno (Koots y Speight, 1975; Moschopedis y Speight, 1976). Se ha observado también que es común encontrar que los aceites crudos más estables son aquellos con relaciones de concentración *asfalteno / resina* menores de uno (Speight, 1999, capítulo 11). Todo lo anterior apunta a que un aumento de la concentración de resinas en el aceite implica una disminución de la precipitación de asfaltenos, tal como lo predice el modelo propuesto de acuerdo a los resultados presentados en la figura 7.2.

Efecto de la temperatura. Se comentó en el capítulo 5 (sección 5.1) que cuando el crudo se diluye con alcanos normales de cinco o más carbonos, la solubilidad de los asfaltenos aumenta con la temperatura, disminuyendo su precipitación. En la figura 3 se puede observar que los resultados del modelo termodinámico siguen correctamente esta tendencia.

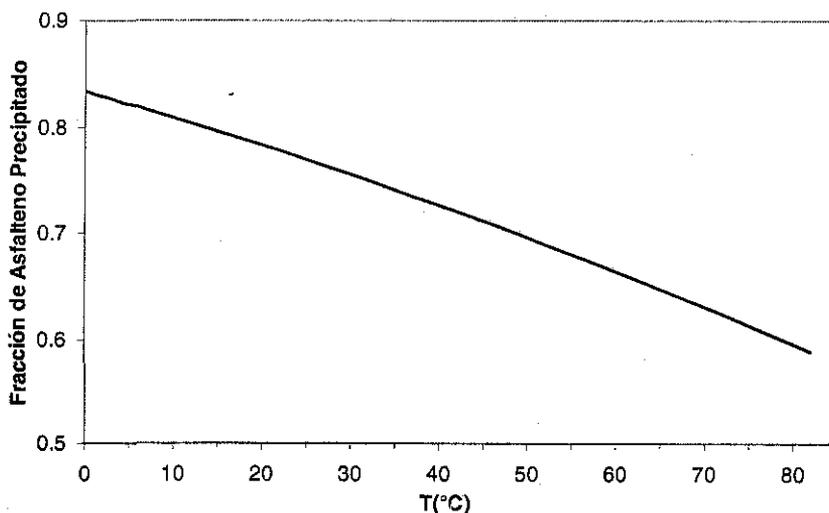


Figura 7.3. Efecto de la temperatura sobre la precipitación de asfaltenos del aceite C1 con n-heptano.

Conforme aumenta la temperatura, la fuerza de la asociación dada por la función de Mayer (ecuación 6.34) tiende a cero, lo que lleva a una disminución de la formación de agregados y por lo tanto de la precipitación.

El conjunto de resultados anteriores permite establecer que, a pesar de su gran simplificación respecto a la naturaleza del sistema asfalteno – resina – aceite, el modelo propuesto es capaz de representar correctamente el efecto de las principales variables del fenómeno de precipitación de asfaltenos debido a cambios en la composición de aceites crudos.

7.2 REPRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE DIVERSOS ASPECTOS DEL MODELO

Utilizando de nuevo el caso del aceite C1 en esta sección se ilustra el efecto que el tipo de aproximación SAFT, el modelo de potencial atractivo y algunos de los parámetros moleculares de la tabla 7.3, tienen sobre la representación de la precipitación de asfaltenos de acuerdo al modelo termodinámico propuesto.

Tabla 7.3 Parámetros moleculares del modelo requeridos por la ecuación de estado.

Parámetro	Valor	Determinación
σ_A	Estimado	A partir de la d_A , el PM_A y un valor estimado de la fracción de empaquetamiento.
σ_R	5 Å	A partir de la d_R , el PM_R y un estimado de la fracción de empaquetamiento de hidrocarburos de alto punto de ebullición.
m_R	10	Estimado de la misma forma que σ_R .
m_A	1	Fijado por la definición del modelo.
s_R	1	Fijado por la definición del modelo.
λ_{AA}	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación
λ_{RR}	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación
λ_{AR}	Ajustable o Calculado	A partir de datos experimentales de la precipitación A partir de una regla de combinación (ecuación 6.41)
κ	0.05	Fijado de acuerdo a la aproximación de Wu <i>et al.</i> , (1998)..
H_m	Calculado	Depende de la composición del medio y se calcula con las ecuaciones 6.52 a 6.54
H_A	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación.
H_R	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación.
ψ_{AA}	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación.
ψ_{AR}	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación.
s_A	Ajustable	A partir de datos experimentales de la precipitación.

El primer paso es obtener el valor de los parámetros ajustables de la tabla 7.3 mediante el ajuste del modelo a los resultados experimentales de la precipitación de asfaltenos con n-heptano. Este ajuste se realizó mediante la minimización de la siguiente función

$$F(\text{parámetros ajustables}) = \min \left\{ \frac{\sum_{l=1}^{ndat} |w_l^c - w_l^e|}{ndat} \right\} \quad 7.1$$

donde F es la función de la desviación promedio de los $ndat$ valores experimentales w_l^e respecto a los correspondientes valores calculados w_l^c de la cantidad de material precipitado. Esta función se minimizó utilizando un algoritmo simplex de búsqueda directa propuesto por Nelder y Mead (1965).

De los parámetros ajustables del modelo: H_A , H_R , λ_{AA} , λ_{RR} , λ_{AR} , ψ_{AA} , ψ_{AR} , s_A ; el número de sitios de asociación s_A es un parámetro discreto que sólo puede tomar valores enteros, de manera que para encontrar el mejor ajuste de los siete parámetros a los datos experimentales, el procedimiento consistió en fijar el valor de s_A ajustando los otros seis parámetros de manera simultánea mediante la minimización de función 7.1, repitiendo el procedimiento con distintos valores de s_A hasta encontrar el conjunto óptimo de valores.

7.2.1 Análisis de los resultados con la ecuación SAFT en su versiones HS y VR con los potenciales de Sutherland y pozo cuadrado

Aproximación SAFT-HS con potencial atractivo tipo de Sutherland $\lambda = 6$. Se muestran los resultados de la aplicación de la aproximación SAFT-HS utilizando como potencial atractivo una forma del potencial de Sutherland equivalente al potencial de London donde el exponente del potencial, definido por λ (ecuación 6.4), se fija en 6 ($\lambda_{AA} = \lambda_{RR} = \lambda_{AR}$). De manera similar, Wu *et al.*, (1998) utilizan el potencial de London para calcular la constante de van der Waals en la contribución de los monómeros, pero dado que en el planteamiento del modelo utilizan la aproximación de campo promedio, el valor de esta constante podría obtenerse de manera equivalente a partir de cualquier otro potencial.

En la figura 7.4 se muestran los resultados del cálculo de la precipitación de asfaltenos (líneas) utilizando los valores ajustados de los parámetros del modelo considerando 4 sitios de asociación en el monómero de asfalto, mientras que en la figura 7.5 se muestran los resultados del cálculo de la precipitación de asfaltenos considerando 3 sitios. En ambas figuras la línea continua representa el ajuste para los resultados experimentales de la precipitación con heptano (círculos), las demás líneas corresponden a la predicción del modelo para la precipitación con otros alcanos sin ningún ajuste extra.

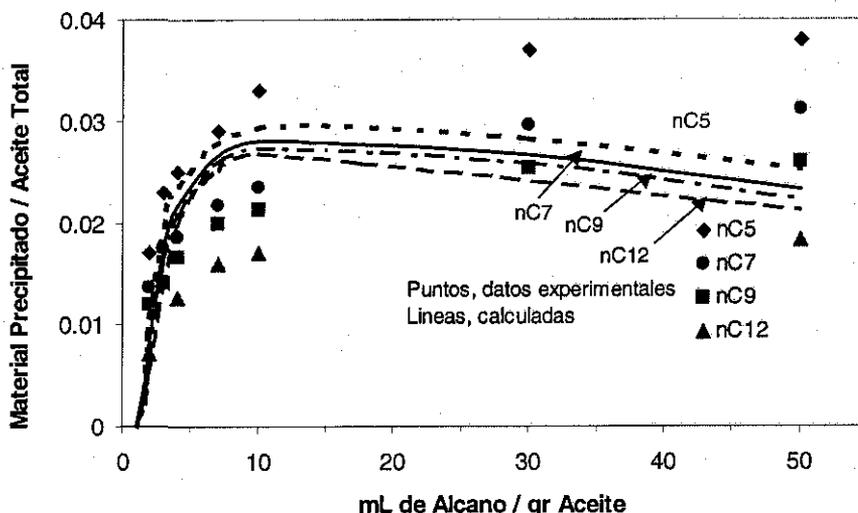


Figura 7.4 Curvas de titulación del crudo C1, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación de Wu *et al.*, (1998) (SAFT-HS, potencial tipo Sutherland λ fijo en 6) con $s_A = 4$

En la figura 7.4, los resultados del modelo siguen aproximadamente la tendencia esperada a diluciones menores de 4 mL de titulante / g de aceite, sin embargo, a mayor dilución el modelo se desvía notablemente de los resultados experimentales. Por arriba de 10 mL / g predice una importante disminución de la precipitación, lo cual contradice los resultados experimentales. Este último comportamiento se puede explicar considerando la disminución de la concentración total o densidad número total de solutos debido al aumento del volumen del medio por la adición del alcano. Al disminuir sustancialmente la cantidad de solutos por unidad de volumen, aumenta la fracción de monómeros no asociados ($X_{a,i}$) que depende de la densidad de acuerdo a la ecuación 6.32, lo cual trae como consecuencia la disminución de la precipitación. Asimismo, en esta figura se observa una muy pobre capacidad para predecir la precipitación con otros precipitantes. Esto indica una falta de sensibilidad al cambio del valor de la constante de Hamaker del medio, que es la propiedad que marca la diferencia entre los distintos alcanos

utilizados como precipitantes. Dado que la constante de Hamaker determina la energía de las interacciones atractivas entre monómeros y cadenas de solutos, esta falta de capacidad para predecir el efecto del cambio de la naturaleza del precipitante habla de que la contribución de la energía libre de Helmholtz del monómero, A^M , es pequeña con respecto a la contribución de la energía libre de asociación, A^{Asoc} .

Al disminuir el número de sitios de asociación de 4 a 3 (figura 7.5) disminuye la contribución de la energía de asociación dando lugar a un aumento del peso relativo de A^M en la energía libre total, lo que permite una mejor representación del efecto que el cambio de la constante del Hamaker y la densidad del medio tiene sobre la precipitación de asfaltenos a grandes volúmenes de precipitante (> 10 mL / gr). Sin embargo, al mantenerse el alcance del potencial fijo, la calidad de la predicción sigue siendo deficiente.

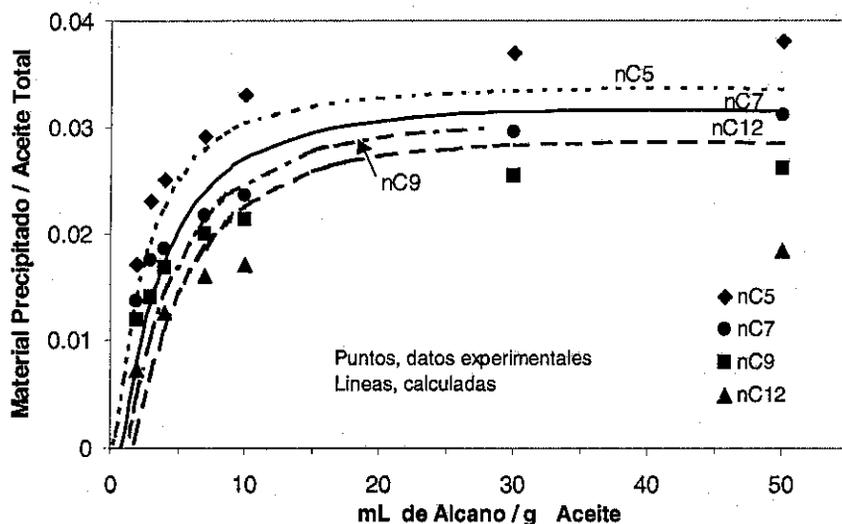


Figura 7.5. Curvas de titulación del crudo C1, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación de Wu *et al.*, (1998) (SAFT-HS, potencial tipo Sutherland λ fijo en 6) con $s_A = 3$.

En la tabla 7.4 se muestran los valores de los parámetros del modelo obtenidos del ajuste de los datos experimentales y que fueron utilizados para obtener las curvas de precipitación de las figuras 4 y 5.

Tabla 7.4 Parámetros ajustados para el sistema aceite C1 - n-heptano aplicando la aproximación SAFT-HS con $\lambda_{AA} = \lambda_{RR} = \lambda_{AR} = 6$.

s_A	H_A	H_R	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	72.94	3.77	7.215	8.172
4	29.97	15.88	6.361	6.693

Aproximación SAFT-HS con λ variable. Permitir el libre movimiento del alcance del potencial de interacción representó una notable mejora en la reproducción de los experimentos de precipitación (figura 7.6). Esta es una diferencia importante respecto al trabajo de Wu *et al.*, (1998) donde el valor de λ se fija en 6 para todas las interacciones. A diferencia de Wu *et al.*, en esta tesis se considera que no es adecuado fijar a priori la forma del potencial atractivo de fuerza promedio entre los solutos del sistema asfaltenos – resinas – aceite. Dada la gran variedad de compuestos (polares, no polares, aromáticos, grandes, pequeños, etc.) que componen las fracciones de asfalteno y resina, es razonable pensar que el modelo de potencial de la fuerza promedio que represente la variedad de las interacciones entre ellos debe tener un alcance (o decaimiento con la distancia) distinto para los asfaltenos y para las resinas, los cuales deben ser determinados a partir de un ajuste de los datos experimentales de la precipitación. En la figura 7.6 se presentan los resultados del modelo, fijando el valor de s_A en 3 y ajustando el exponente λ del potencial tipo Sutherland, junto con las constantes de Hamaker y las energías de asociación utilizando la aproximación SAFT-HS.

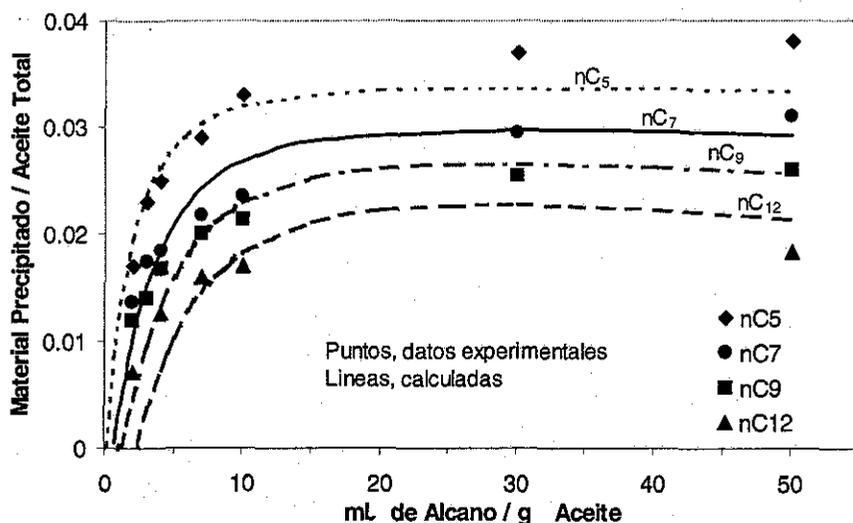


Figura 7.6. Curvas de titulación del crudo C1, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación SAFT-HS, potencial de Sutherland con λ variable.

La calidad del ajuste y las predicciones mejoró sustancialmente con el alcance variable respecto al caso del alcance fijo. En la tabla 7.5 se muestran los valores obtenidos para los parámetros ajustables del modelo.

Tabla 7.5. Parámetros ajustados para la aproximación SAFT-HS usando potencial tipo Sutherland con λ variable. Caso aceite C1 – n-heptano

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	λ_{AR}	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	38.184	5.952	3.953	3.832	10.657	7.027	7.900

Al variar el exponente se observa que las interacciones asfalteno – asfalteno así como la interacción asfalteno – resina tienen un mayor alcance que el supuesto por Wu *et al.*, (1998) quienes fijaron el valor del exponente en 6. Vale recordar que para este modelo de potencial, conforme disminuye el valor del exponente, el alcance del potencial aumenta pues la energía de interacción decae más lentamente con la distancia. Por otra parte la interacción resina – resina presenta un alcance mucho menor que el supuesto por Wu *et al.*, pues el valor ajustado del exponente resultó de 10.7 contra 6 fijado por dichos autores.

Al considerar un mayor alcance para las interacciones asfalteno – asfalteno y asfalteno – resina, la energía libre atractiva de los monómeros aumenta su contribución a la energía libre total, lo cual se refleja en una mayor sensibilidad del modelo al cambio de las condiciones del medio, esto es, al cambio del valor de la constante de Hamaker y de la densidad con los diferentes alcanos. Esta mayor sensibilidad permite una mejora sustancial en la predicción de la cantidad de material precipitado.

Es importante señalar que al nivel de la aproximación de campo promedio de SAFT-HS la forma particular del potencial de interacción de fuerza promedio es irrelevante, ya que a este nivel el fluido se supone totalmente uniforme pues no se considera ninguna información acerca de su estructura, de manera que el término a_1 de la energía libre del monómero (ecuación 6.12) se reduce al valor del alfa de van der Waals (ecuación 6.17), la cual es equivalente a un área (la integral de la función del potencial) cuyo valor es constante independientemente de la forma del potencial de interacción considerado. Los mismos resultados de la figura 7.6 se pueden obtener con un potencial de pozo cuadrado utilizando los valores de λ correspondientes. En la tabla 7.6 se muestran los valores equivalentes del alcance para cada tipo de potencial.

Tabla 7.6 Valores equivalentes del alcance para distintas formas de potencial

Potencial	λ_{AA}	λ_{AR}	λ_{RR}
Sutherland	3.953	3.832	10.657
Pozo cuadrado	1.607	1.664	1.117

Aproximación SAFT-VR. Después del resultado anterior es clara la ventaja de utilizar potenciales de interacción de alcance variable para mejorar la representación del sistema asfalteno – resina – aceite. Estos potenciales permiten modelar de manera sistemática y teóricamente fundamentada efectos moleculares muy precisos como el efecto del apantallamiento de las interacción a consecuencia de la presencia del medio. A continuación se muestran los resultados de utilizar la aproximación SAFT-VR cuya filosofía es obtener una mayor precisión en la evaluación de las propiedades estructurales (función de distribución radial de contacto) y termodinámicas (interacciones atractivas) utilizando la teoría de perturbaciones y potenciales de interacción de alcance variable. En la figura 7.7 se comparan las curvas ajustadas con la aproximación SAFT-HS y SAFT-VR utilizando en ambos casos el potencial Sutherland, para la precipitación de los asfaltenos del crudo C1 con n-heptano.

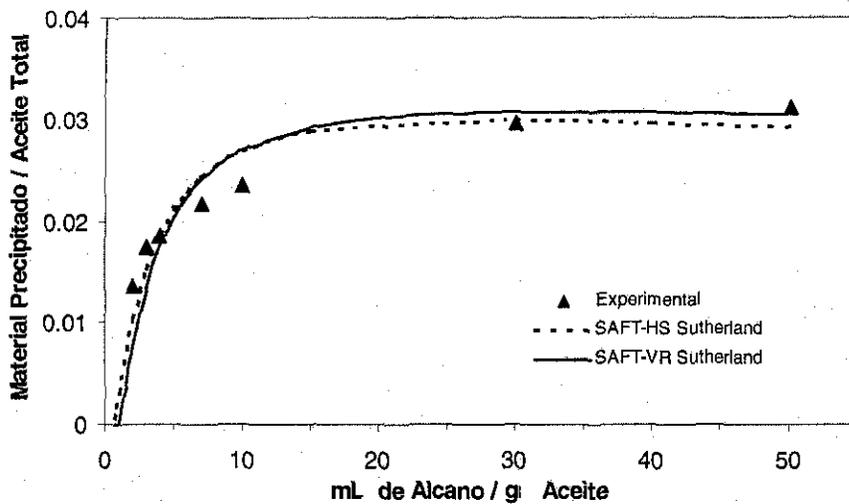


Figura 7.7. Comparación del ajuste con dos aproximaciones de SAFT utilizando el potencial tipo Sutherland, para la curva de titulación con n-heptano del crudo C1.

En la figura 7.8 se muestran los resultados predichos para la precipitación de asfaltenos del aceite C1 con los alcanos n-pentano, n-nonano y n-dodecano con SAFT-VR y el potencial de Sutherland utilizando los parámetros de la tabla 7.7 que fueron ajustados con la curva de titulación del n-heptano.

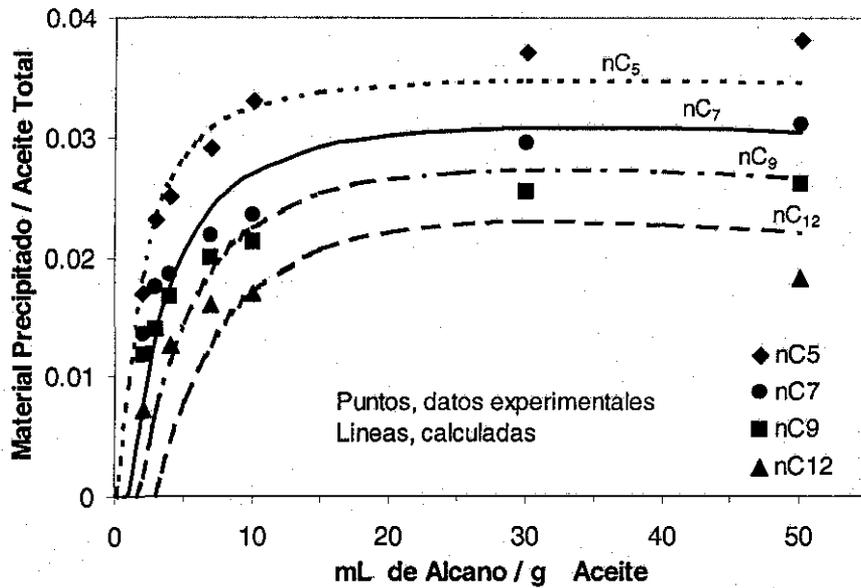


Figura 7.8 Curvas de titulación del crudo C1, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación SAFT-VR y potencial de Sutherland.

Tabla 7.7 Parámetros ajustados con la curva de titulación del aceite C1 con n-heptano para la aproximación SAFT-VR usando potencial tipo Sutherland.

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	$*\lambda_{AR}$	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	38.184	6.407	4.130	4.146	4.200	6.900	8.075

* El valor λ_{AR} no se ajustó, se calculó a partir de λ_{AA} y λ_{RR} mediante la ecuación 6.43

Como se puede observar en ambas figuras, la mejor descripción que hace SAFT-VR tanto de la estructura del fluido como de la termodinámica de la contribución atractiva no representan una mejora sustancial en la representación de la precipitación de asfaltenos, respecto a la representación lograda con SAFT-HS. Esto se debe al hecho de que la contribución con mayor peso en la energía libre total de Helmholtz, y que determina de manera principal la precipitación, es la debida a la asociación, cuya forma de cálculo difiere en ambas aproximaciones sólo en la forma de calcular la función de distribución radial en el contacto, $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$, que en SAFT-HS se calcula simplemente como la función de distribución radial de contacto de esferas duras (ecuación 6.28) mientras que en SAFT-VR se calcula usando un desarrollo en perturbaciones (ecuaciones 6.29 y 6.30) donde interviene la energía atractiva promedio entre monómeros a_i . Sin embargo, esto no parece tener un efecto importante en el caso de los asfaltenos. La contribución de la energía libre de los monómeros, donde se incluyen las mejoras tanto en el cálculo de la función de distribución radial como de la energía atractiva,

tiene una mucho menor participación en la energía libre total, de manera que estas mejoras no se alcanzan a reflejar en el resultado del equilibrio entre fases de la precipitación de asfaltenos.

Aplicación del potencial de pozo cuadrado. En la figura 7.9 se muestran los ajustes de la curva de titulación del aceite C1 con heptano con los potenciales de Sutherland y pozo cuadrado usando en ambos casos SAFT-VR.

Se observa de esta figura que prácticamente no hay diferencia entre usar un potencial de Sutherland y un potencial de pozo cuadrado a pesar de que en SAFT-VR la forma del potencial es importante, pues las ecuaciones de la primera perturbación de la energía atractiva, así como de la función de distribución radial (ecuaciones 6.42 a 6.49) dependen del potencial utilizado. Sin embargo, la contribución a la energía libre total debida a la asociación es la más importante y la que determina en buena medida la precipitación de asfaltenos. En la tabla 7.8 se muestran los parámetros ajustados para el potencial de pozo cuadrado.

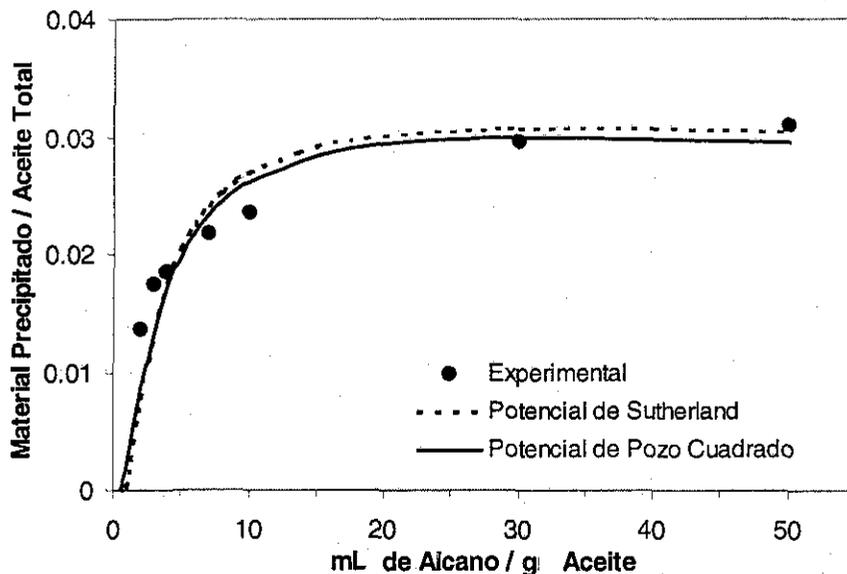


Figura 7.9. Comparación del ajuste con los potenciales de Sutherland y pozo cuadrado usando SAFT-VR, para la curva de titulación con n-heptano del crudo C1

Tabla 7.8 Parámetros ajustados con la curva de titulación del aceite C1 con n-heptano para la aproximación SAFT-VR usando potencial de pozo cuadrado.

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	λ_{AR}	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	38.184	6.407	1.5645	1.664	1.141	7.016	8.075

Para el ajuste de los parámetros del modelo con el potencial de pozo cuadrado se conservaron los valores de la constante de Hamaker de los asfaltenos y las resinas, los cuales determinan la

profundidad del pozo atractivo de las interacciones A-A, A-R y R-R, también se conservó el número de sitios de asociación y el valor de la energía de asociación A-R, obtenidos en el ajuste con el potencial de Sutherland. Se ajustaron el alcance de las interacciones A-A, R-R y A-R, y la energía de asociación entre asfaltenos.

Se observa como en el caso de la interacción R-R, el alcance del potencial de pozo cuadrado es muy pequeño indicando que la interacción entre resinas casi no existe, a diferencia de la interacción A-R que, de acuerdo a la magnitud del alcance, es más fuerte que la interacción entre asfaltenos. Esto último, junto con el hecho de que el valor de la energía de asociación A-R resultó mayor que el de la asociación A-A, habla de la importancia que el modelo da al papel de las resinas en el fenómeno de precipitación de los asfaltenos. En la figura 7.10 se presentan las curvas de titulación del aceite C1 con los alcanos considerados, calculadas a partir de los parámetros de la tabla 7.8.

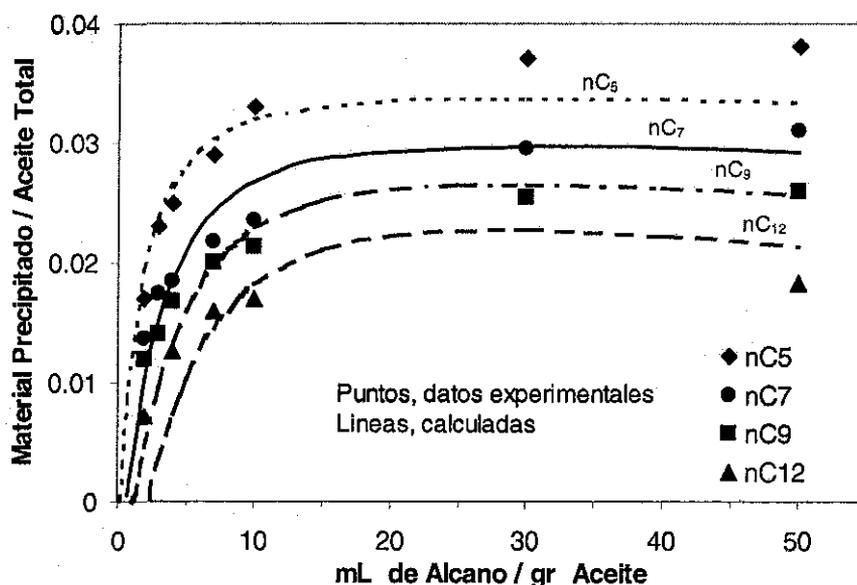


Figura 7.10. Curvas de titulación del crudo C1, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación SAFT-VR y potencial de pozo cuadrado.

Si se compara esta última figura con la figura 7.8, es claro que tanto la calidad del ajuste como de la predicción que se obtiene con los potenciales de Sutherland y de pozo cuadrado es prácticamente la misma. Esto significa que en la manera en que está planteado el modelo, la forma del potencial utilizado para modelar las interacciones entre solutos del sistema asfaltenos - resinas - aceite no es determinante.

7.2.2 Análisis del efecto de los parámetros del modelo utilizando la ecuación SAFT-VR

Número de sitios de asociación. En las figuras 7.4 y 7.5 se puede ver claramente uno de los efectos que el número de sitios tiene sobre la precipitación. Con cuatro sitios, la predicción de la precipitación para los casos no ajustados (n-pentano, n-nonano, n-dodecano) es muy mala en comparación con la predicción que se puede lograr suponiendo tres sitios, además con cuatro sitios, a diluciones altas el modelo predice una disminución de la precipitación contradiciendo los resultados experimentales. En ambos casos, al cambiar de precipitante o al incrementar su concentración en el sistema se modifica la constante de Hamaker del medio, lo cual afecta únicamente al término de la energía libre atractiva promedio. En la tabla 7.9 se puede observar que cuando se asumen cuatro sitios de asociación el peso relativo de la energía atractiva promedio disminuye incrementándose el de la energía de asociación, y lo contrario ocurre cuando el número de sitios disminuye a tres.

Tabla 7.9 Peso relativo de las contribuciones la energía atractiva promedio (A^l) y la energía de asociación (A^{Asoc}) a la energía libre total residual (A^{Res})

Sitios de Asociación	A^l / A^{Res}	A^{Asoc} / A^{Res}
3	0.27	0.72
4	0.21	0.79

$$A^l = \left(\sum_{i=1}^n x_i m_i \right) \beta a_1; \quad A^{Res} = A - A^{Ideal}; \quad A^{Asoc} = \text{Ecuación 6.33}$$

Aunque en la aproximación SAFT-VR la contribución de la energía libre de asociación no es del todo insensible a las condiciones del medio, la contribución que realmente refleja el efecto de éstas es la contribución de la energía entre monómeros, de manera que si el objetivo es que el modelo sea sensible a estas condiciones se debe disminuir el peso relativo de la asociación y aumentar el de la contribución de la energía atractiva promedio de los monómeros.

Otro efecto del número de sitios de asociación se ilustra en la figura 7.11, donde al aumentar éste, manteniendo constante el resto de los parámetros, la precipitación de asfaltenos aumenta notablemente debido al aumento en la formación de agregados, haciéndose prácticamente independiente de las condiciones del medio representadas por el valor de H_M .

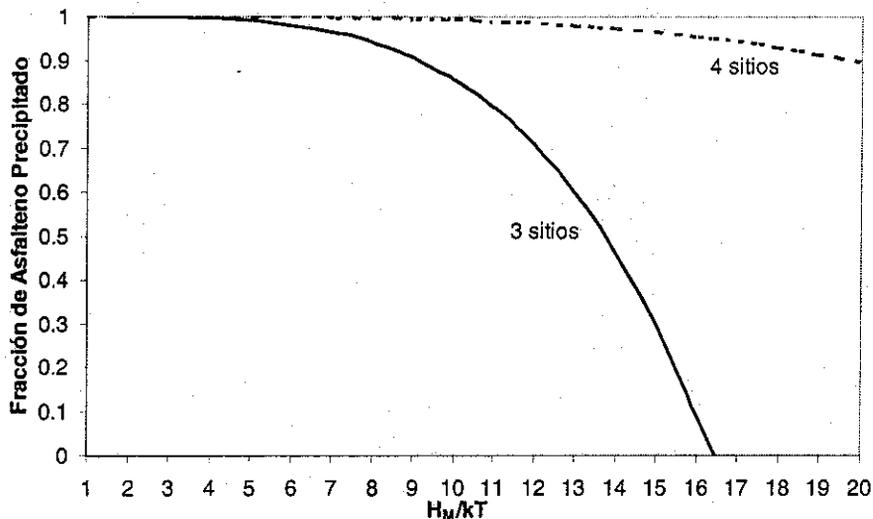


Figura 7.11. Efecto del número de sitios de asociación sobre la precipitación de asfaltenos.

Efecto de la energía de asociación. En la figura 7.12 se muestra como varía la precipitación con la energía de asociación entre asfaltenos y entre asfaltenos y resinas. El volumen de dilución se mantuvo constante a 50 mL/g así como el resto de los parámetros. Es claro que en la forma en que está planteado este modelo, la precipitación de los asfaltenos depende principalmente de la energía de asociación, de manera que si ésta es baja no hay precipitación, a pesar de la atracción entre monómeros debida a las fuerzas de tipo van der Waals representada por el potencial de fuerza promedio. Esta figura muestra también la importancia que este modelo da al papel de las resinas como inhibidores de la precipitación de asfaltenos, y a que a medida que crece la energía de asociación entre ambas especies, la precipitación disminuye.

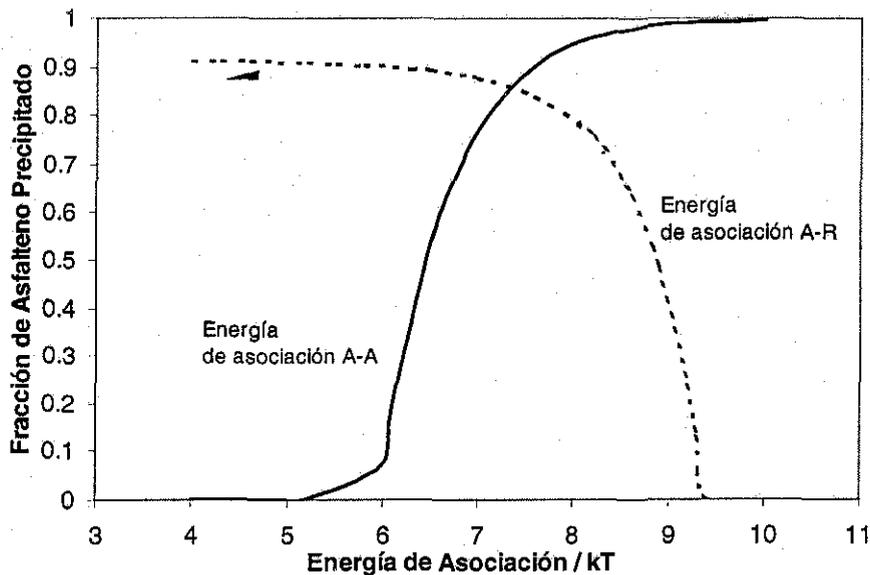


Figura 7.12. Variación de la precipitación por efecto de la energía de asociación.

Parámetros del potencial atractivo. La figura 7.13 muestra como varía la precipitación de asfaltenos con la constante de Hamaker de las resinas. Si se mantienen constantes los valores de H_A y H_M , la energía atractiva promedio (a_1^y) de las interacciones A-R y R-R varía únicamente con el valor de H_R a través de las ecuaciones 6.16 y 6.46. Para un valor dado de λ_{AR} , cuando $H_R < H_M$, $a_1^y > 0.0$, de manera que la interacción A-R se vuelve repulsiva, pero conforme aumenta el valor de H_R , a_1^y se hace cada vez menos positiva, disminuyendo el carácter repulsivo de la interacción A-R; cuando $H_R > H_M$, $a_1^y > 0.0$ y la interacción A-R se vuelve cada vez más atractiva conforme H_R aumenta. De esto resulta que entre menos repulsiva o más atractiva sea la interacción entre asfaltenos y resinas, menor será la precipitación de asfaltenos, lo cual es congruente con el papel peptizante o co-solvente que juegan la resinas en este sistema.

En la misma figura se muestra también el efecto del alcance del potencial de la interacción A-R. Al aumentar el alcance de la interacción A-R el modelo predice un aumento de la precipitación, lo cual es lógico cuando esta interacción es de carácter repulsivo, pero cuando la interacción se hace atractiva (cuando $H_R > H_M$) se esperaría que un mayor alcance diera lugar a una menor precipitación. Sin embargo, en esta situación particular el modelo no sigue el comportamiento esperado, excepto en un intervalo muy corto de valores de H_R mayores que H_M , porque, a nivel

del modelo, cuando la interacción atractiva A-R es muy fuerte (la magnitud del alcance y el aumento del valor de H_R) las resinas empiezan a funcionar como "pegamento" entre asfaltenos facilitando su agregación en vez de inhibirla.

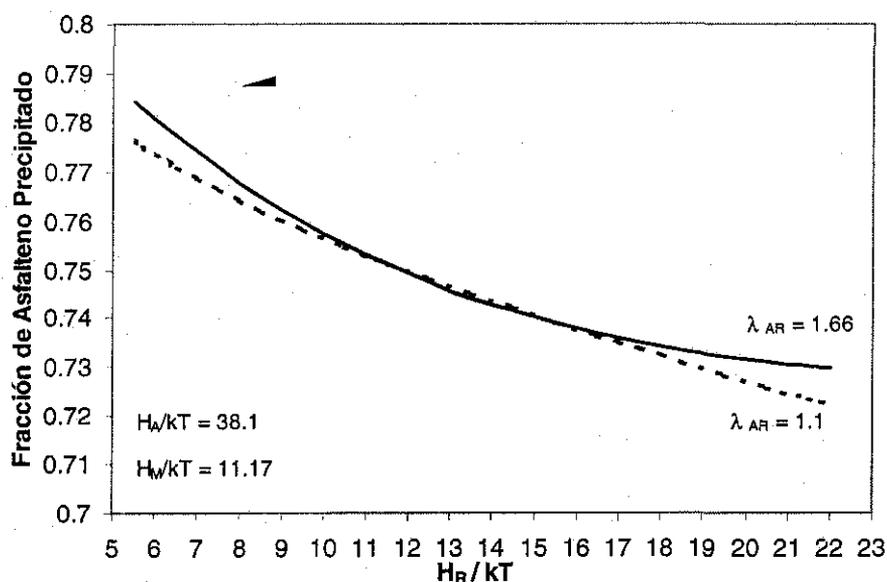


Figura 7.13. Efecto de H_R y λ_{AR} en el cálculo de la precipitación de asfaltenos.

En la figura 7.14 se muestra el efecto de H_A y λ_{AA} sobre la precipitación de asfaltenos. Al aumentar el valor de H_A manteniendo constantes los valores de H_M y H_R resulta, de la ecuación 6.8, un aumento del valor de ϵ_{AA} , esto genera un incremento de la fuerza atractiva entre los monómeros de asfaltenos, lo que de manera natural resulta en un aumento de la precipitación calculada por el modelo. De la misma forma, al incrementar el alcance de la interacción atractiva A-A, el modelo predice correctamente un aumento de la precipitación. Si se comparan estas dos últimas figuras, resulta claro el papel preponderante de la interacción A-A dentro de la representación del fenómeno de precipitación.

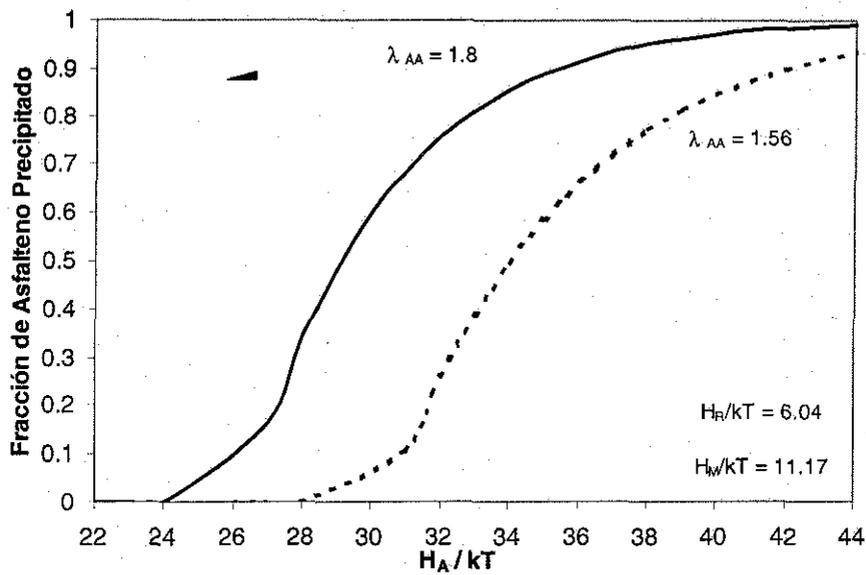


Figura 7.14. Efecto de H_A y λ_{AA} en el cálculo de la precipitación de asfaltenos.

Efecto del diámetro de esfera dura. En las figuras 7.15 y 7.16 se muestra el efecto que sobre la precipitación tiene el cambio de diámetro de esfera dura del monómero de asfalto (σ_A) y de resina (σ_R).

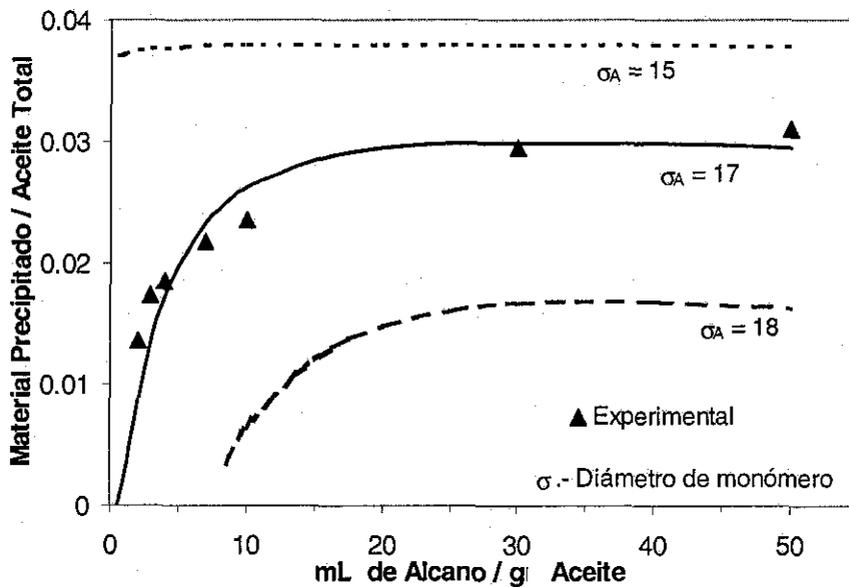


Figura 7.15. Efecto del diámetro de esfera dura del monómero de asfalto sobre la precipitación de asfaltenos.

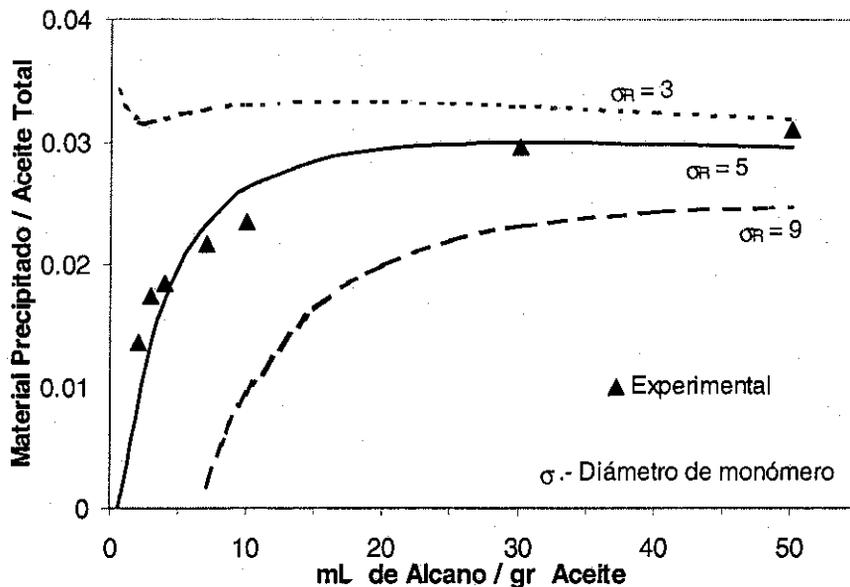


Figura 7.16. Efecto del diámetro de esfera dura del monómero de resina sobre la precipitación de asfaltenos.

En ambas figuras se observa que al disminuir el diámetro de esfera dura del monómero de soluto (asfalteno o resinas) aumenta notablemente la precipitación y disminuye al aumentar el diámetro. Esto puede ser efecto del incremento de la entropía del sistema: diámetros de esfera pequeños permiten un mayor número de conformaciones de la mezcla de esferas duras, es decir mayor entropía, de manera que el incremento de la entropía que sufre el sistema al pasar del estado de una fase al de dos fases es mayor conforme el diámetro de los monómeros disminuye, favoreciendo un aumento de la precipitación.

En la tabla 7.10 se observa que al disminuir el diámetro de los monómeros de asfalteno aumenta de manera notable la energía atractiva promedio en la fase precipitada, que está compuesta principalmente por asfaltenos, esto favorece la concentración de asfaltenos en una sola fase, lo que tiene como consecuencia una mayor precipitación. Asimismo, en la tabla 7.11 se observa que al disminuir el diámetro de las resinas aumenta la energía atractiva promedio de los solutos en la fase no precipitada, la cual está formada básicamente por resinas, esto significa que al disminuir el diámetro de su segmento, las resinas se tienden a concentrar más en la fase ligera por el aumento de la energía atractiva entre ellas, dejando libres a los asfaltenos para su agregación lo que da lugar a una mayor cantidad de material precipitado.

Tabla 7.10 Variación de la energía atractiva promedio de la mezcla de monómeros (a_1) con el diámetro del monómero de asfalto.

mL de Alcano/ g de Aceite	σ_A	σ_R	Fase precipitada a_1	Fase en solución a_1
50	15	5	-14.843	-0.839
50	17	5	-10.725	-0.841
50	18	5	-9.563	-0.854

Tabla 7.11 Variación de la energía atractiva promedio de la mezcla de monómeros (a_1) con el diámetro del monómero de resina.

mL de Alcano/ g de Aceite	σ_A	σ_R	Fase precipitada a_1	Fase en solución a_1
50	17	3	-10.730	-9.840
50	17	5	-10.725	-0.841
50	17	9	-10.721	-0.226

Efecto de la longitud de cadena. Se analizó también el efecto de la longitud de las resinas en la precipitación, en la figura 7.17 se muestra como varía ésta con el número de segmentos de la cadena de resina.

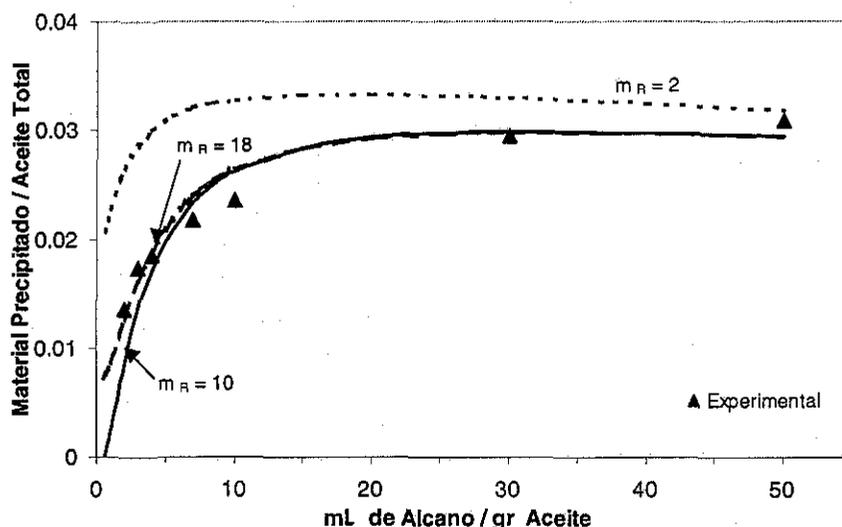


Figura 7.17. Efecto de la longitud de cadena del modelo de resina sobre precipitación de asfaltos.

En la figura 7.17 se muestra que la disminución de la longitud de la cadena de la resina tiene como efecto un aumento de la precipitación. Esto parece estar relacionado con un aumento en el valor de la energía atractiva promedio de la fase ligera, donde las resinas están concentradas, conforme se acorta la longitud de la cadena. Por ejemplo, cuando $m = 10$, $a_1 = -0.841$, y cuando $m = 2$, $a_1 = -1.206$, esto significa que entre más cortas son las resinas mayor es la interacción atractiva entre ellas favoreciendo su concentración en la fase ligera en detrimento de su interacción con los asfaltos lo cual favorece la precipitación. Sin embargo, se observa

que para longitudes mayores de 10, $m = 18$, el efecto de la longitud de la cadena es despreciable.

7.3 REPRESENTACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN DIFERENTES PETRÓLEOS CRUDOS

Se evaluó la capacidad del modelo termodinámico desarrollado en esta tesis para representar y predecir la precipitación de asfaltenos inducida por dilución de aceites crudos mexicanos con alcanos normales. Se consideraron tres aceites distintos C1, Y3 y T125. En los tres casos, los parámetros se ajustaron utilizando los resultados experimentales de la titulación de cada uno de los crudos con heptano (ver capítulo 5, sección 5.2). El caso del aceite C1 fue utilizado en las secciones anteriores para mostrar la capacidad del modelo para seguir las tendencias generales de la precipitación de asfaltenos observadas experimentalmente y para analizar el efecto de varios de los parámetros del modelo sobre el cálculo de la precipitación. El estudio de la capacidad de representación y predicción del modelo se extendió a los aceites crudos Y3 y T125, cuyas propiedades se presentan en la tabla 7.1. El aceite Y3 es semejante a C1 pero T125 difiere de ambos en su concentración de asfaltenos, que es aproximadamente 4 veces menor, lo cual constituye una diferencia significativa como se verá más adelante.

En la figura 7.18 se muestran las curvas de precipitación calculadas por el modelo junto con los resultados experimentales correspondientes a cada alcano y en la tabla 7.12 se muestran los parámetros correspondientes. La forma de las curvas de esta figura es muy semejante a la forma de las curvas de precipitación del aceite C1 con alcanos, el modelo representa correctamente la tendencia de la precipitación respecto al volumen de precipitante, pero presenta importantes desviaciones al representar la precipitación con volúmenes inferiores a 10 mL / g de aceite. La calidad de la predicción de la precipitación para los casos del aceite Y3 con n-pentano, n-nonano y n-dodecano no es tan buena como en el caso del aceite C1. La precipitación predicha para la titulación de Y3 con n-pentano es muy inferior a los resultados experimentales, y apenas mayor que la calculada para el caso del n-heptano asimismo, el modelo sobrestima la precipitación con n-nonano resultando muy parecida a la calculada para el n-heptano.



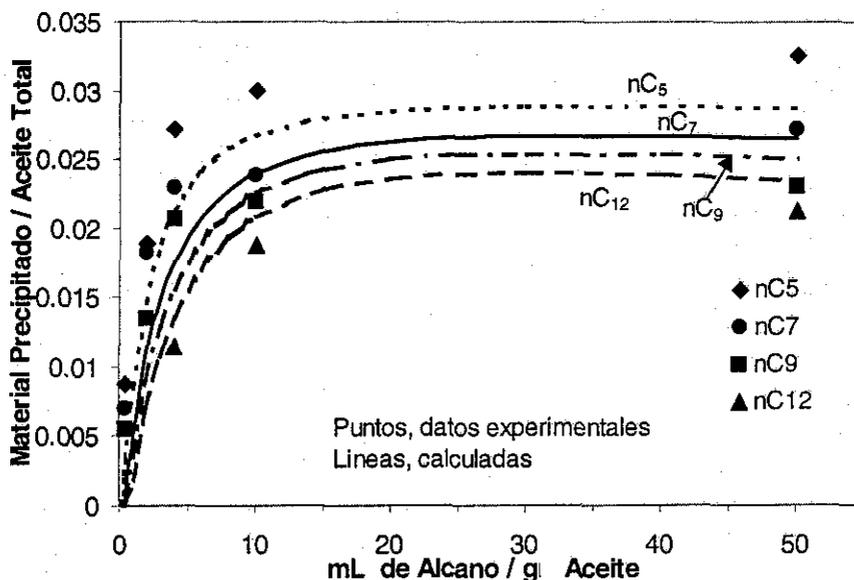


Figura 7.18. Curvas de titulación del crudo Y3, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación SAFT-VR y potencial de pozo cuadrado.

Tabla 7.12 Parámetros ajustados con la curva de titulación de aceite Y3 con n-heptano para la aproximación SAFT-VR con potencial de pozo cuadrado.

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	$*\lambda_{AR}$	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	39.854	8.170	1.525	1.402	1.107	7.766	8.926

* El valor λ_{AR} no se ajustó, se calculó a partir de λ_{AA} y λ_{RR} mediante la ecuación 6.43

Siendo ambos aceites tan semejantes entre sí en cuanto a su densidad, peso molecular y contenido de asfaltenos y resinas, se intentó mejorar la representación de los resultados experimentales del aceite Y3 haciendo un nuevo ajuste de algunos de los parámetros del modelo: la energía de asociación asfalteno – asfalteno y resina – asfalteno, y el alcance del potencial de la fuerza promedio asfalteno – asfalteno y asfalteno – resina; utilizando el peso molecular, el diámetro de monómero de los asfaltenos del aceite C1 y los valores de la constante de Hamaker de los asfaltenos y las resinas, así como el alcance del potencial de la fuerza promedio resina – resina ajustados para el sistema aceite C1 – n-heptano, de manera que los únicos parámetros reajustados para el caso Y3 – n-heptano fueron: λ_{AA} , λ_{AR} , ψ_{AA} , ψ_{AR} . En la figura 7.19 se muestran los resultados de este nuevo ajuste y en la tabla 7.13 los parámetros del modelo correspondientes.

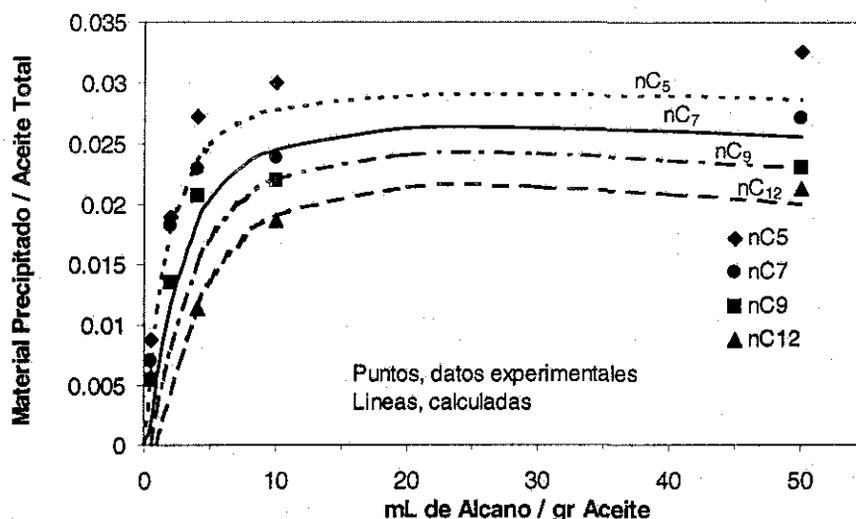


Figura 7.19. Curvas de titulación del crudo Y3 calculadas con parámetros reajustados considerando nuevos valores de σ_A y PM_A ($\sigma_A = 17 \text{ A}$ y $PM_A = 3066$.)

Tabla 7.13 Parámetros utilizados para la el cálculo de la curvas de titulación del aceite Y3 de la figura 7.19 para la aproximación SAFT-VR con potencial de pozo cuadrado.

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	λ_{AR}	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	38.184	6.407	1.578	1.641	1.141	6.987	7.994

Comparando las figuras 7.18 con la 7.19 se observa una mejora importante en la predicción de la precipitación con n-nonano y n-dodecano, aunque la predicción de la precipitación con n-pentano siguió siendo deficiente debido a que el modelo está siendo incapaz de predecir la precipitación de la fracción de las resinas que son insolubles en este alcano.

Este resultado pone de manifiesto la necesidad de obtener valores del peso molecular promedio lo más confiables posibles y valores del diámetro de monómero acordes con él. Al nivel del modelo este ejemplo muestra que los valores particulares de σ_A y PM_A pueden ser determinantes para lograr una representación cuantitativa lo más exacta posible. De manera que, si no se dispone de un valor de PM_A determinado experimentalmente con el mayor rigor posible tomando en cuenta las limitaciones de la técnica utilizada, entonces se debe buscar en la bibliografía valores de peso molecular promedio de asfaltenos de crudos cuyas propiedades como densidad, peso molecular, concentración de asfaltenos sean semejantes a las del crudo que se pretende modelar y en último caso, siguiendo el trabajo de Wu *et al.*, (1998) se utilicen valores típicos como 2000 g/mol para el peso molecular y por lo que toca al valor de σ_A no hay otra que estimarlo como se hizo en este trabajo considerando una densidad típica de 1.2 g/cm³, a menos que se disponga de alguna técnica para medirlo directamente como SAXS (difracción de rayos

X de bajo ángulo por sus siglas en inglés) (Carnahan, *et al.*, 1993; Sheu y Acevedo, 2001) o fluorescencia depolarizada (Groenzin y Mullins, 2000).

Estos resultados ponen en duda los pesos moleculares obtenidos en esta tesis para los crudos Y3 y T125, lo cuales se presentaron en el capítulo 3, sección 3.2, y ponen de manifiesto las limitaciones de la técnica de cromatografía por exclusión de tamaño en la determinación de pesos moleculares de asfaltenos que se discuten en el capítulo 2, sección 2.5. En la figura 7.20 se muestran las curvas de precipitación calculadas para la precipitación de asfaltenos del aceite T125, y en la tabla 7.14 aparecen los parámetros correspondientes, considerando un potencial de fuerza promedio de pozo cuadrado.

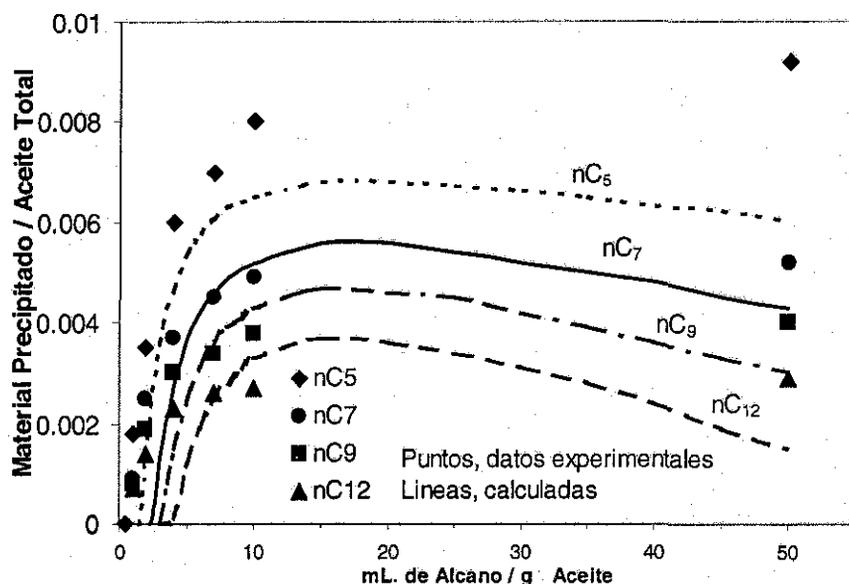


Figura 7.20. Curvas de titulación del crudo T125, ajustada (línea continua) y predichas (líneas discontinuas) utilizando la aproximación SAFT-VR y potencial de pozo cuadrado.

Tabla 7.14. Parámetros ajustados con la curva de titulación de aceite T125 con n-heptano para la aproximación SAFT-VR con potencial de pozo cuadrado.

s_A	H_A	H_R	λ_{AA}	$*\lambda_{AR}$	λ_{RR}	ψ_{AA}	ψ_{AR}
3	39.372	12.166	1.4684	1.409	1.2359	7.633	8.336

* El valor λ_{AR} no se ajustó, se calculó a partir de λ_{AA} y λ_{RR} mediante la ecuación 6.43

En el caso del aceite T125 la desviación es mucho más importante que en los casos de los aceites C1 y Y3, pues para el aceite T125 el modelo predice una disminución de la precipitación para volúmenes de alcano mayores de 20 mL / g de aceite, lo cual se aleja de los resultados experimentales.

La concentración de asfaltenos en el aceite T125 es mucho menor que en los aceites C1 y Y3, esto provoca que la densidad total de asfaltenos en la mezcla aceite – alcano disminuya más en el aceite T125 que en los otros aceites, como se muestra en la figura 7.21 donde se compara la evolución de la fracción de empaquetamiento total de los asfaltenos en el sistema asfaltenos – resinas - medio (antes de la formación de dos fases) de los tres aceites conforme aumenta el volumen de alcano por g de aceite.

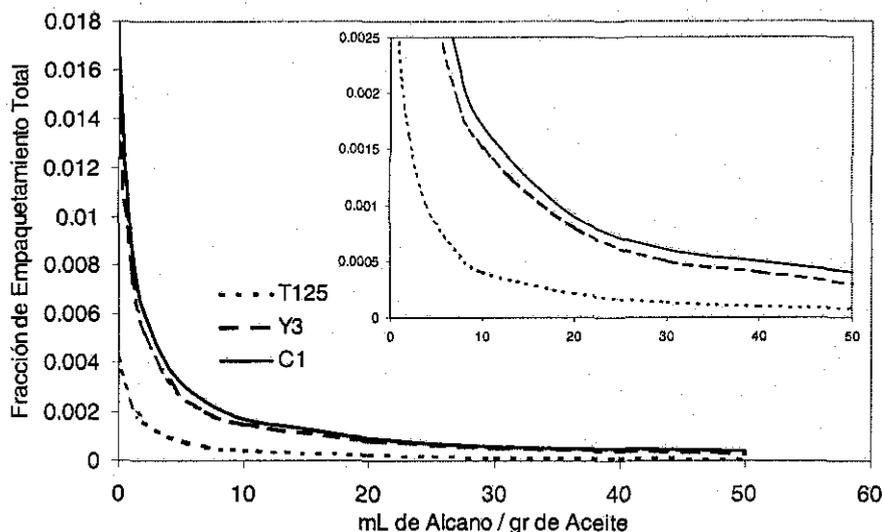
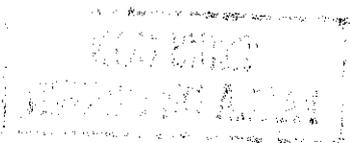


Figura 7.21 Disminución de la fracción de empaquetamiento total de asfalteno por efecto de la dilución con el alcano.

Esta disminución de la cantidad de monómeros de asfalteno por unidad de volumen provoca que la distancia entre monómeros sea muy grande, lo que en términos del modelo disminuye significativamente sus interacciones, facilitando su dispersión en el medio y por lo tanto reduciendo su precipitación. Esta es una limitación del modelo que, al no reconocer al medio como un componente, no puede establecer la inmiscibilidad entre los asfaltenos y el alcano normal debida a la naturaleza de la interacción entre ambos.

Al calcular el alcance del potencial atractivo de fuerza promedio entre asfaltenos para cada dilución (tabla 7.14) se observa como éste tiende a crecer para compensar el alejamiento entre



monómeros debido a la disminución de la densidad a fin de ajustar la precipitación calculada a su correspondiente valor experimental.

Tabla 7.14. Variación del alcance del potencial atractivo AA con la dilución del sistema

mL de alcano / g de aceite	λ_{AA}
20	1.4390
30	1.4684
40	1.4831
50	1.5125

Para compensar esta limitante del modelo es necesario modificar la forma en que se calcula la constante energética del potencial atractivo a fin de considerar el efecto de la disminución del número de monómeros por unidad de volumen o el hecho de que hay una distribución de potenciales fuerza promedio o energías de asociación debida a la polidispersidad propia de la fracción asfáltica.

7.4 ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS MEZCLAS ASFALTENO – DISOLVENTES PUROS

En esta sección se aplica el modelo termodinámico para representar la precipitación de asfaltenos medida en las mezclas asfalteno – tolueno – heptano y asfalteno – tolueno – acetona. La tabla 7.15 muestra las propiedades del soluto y los disolventes utilizadas en el cálculo de la precipitación.

Tabla 7.15. Propiedades de asfaltenos KUHM, tolueno y acetona

	PM (g/mol)	d (g/cm ³)	σ_A (Å)	Cte. Dielectrica	Indice de Refracción
Asfalteno KUHM	5764	1.12	21.0		
Tolueno	92	0.867		2.379	1.496
n-Heptano	100	0.638		1.921	1.388
Acetona	58	0.789		21.01	1.359

En estos sistemas el único soluto son los asfaltenos y el medio está formado solamente por el disolvente, tolueno, y el precipitante, acetona o heptano según el caso. De manera que las propiedades del medio están determinadas por la proporción que contenga de disolvente y precipitante. La constante de Hamaker del medio se calcula mediante las ecuaciones 6.54, 6.55 y 6.56, y los únicos parámetros ajustables son H_A , ψ_{AA} , y λ_{AA} . En el primer intento de ajuste fue imposible encontrar un juego de parámetros que pudiera ajustar todos los puntos

experimentales de la precipitación con n-heptano, el resultado de este primer intento se muestra en la figura 7.22 y los parámetros correspondientes en la tabla 7.16

Tabla 7.16 Parámetros ajustados con la precipitación de la mezcla tolueno - n-heptano para la aproximación SAFT-VR con potencial de Sutherland.

s_A	H_A	λ_{AA}	ψ_{AA}	$*\lambda_{AR}$
3	47.6	4.348	3.833	4.384

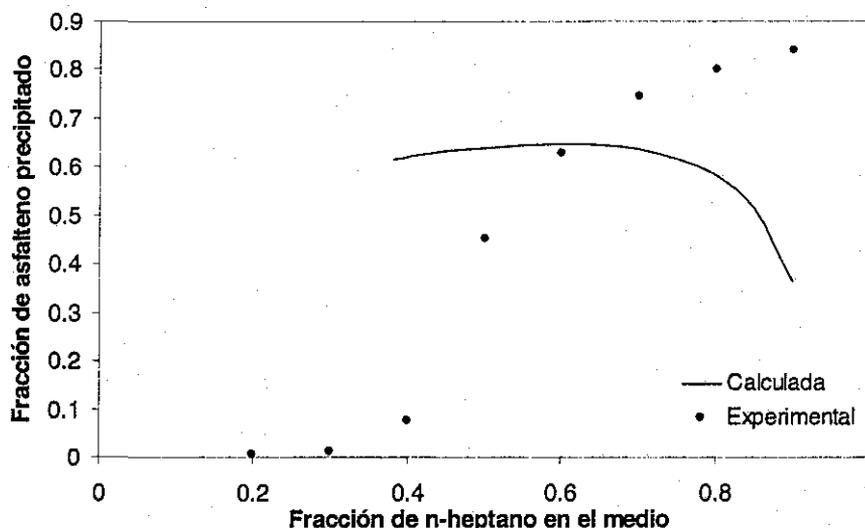


Figura 7.22 Representación de la precipitación de asfaltenos en la mezcla tolueno – n-heptano. Utilizando la aproximación SAFT-VR con potencial de Sutherland.

La figura 7.22 muestra una fuerte limitación del modelo para representar correctamente el efecto del cambio de la composición del medio sobre la precipitación de asfaltenos en el caso del sistema tolueno – n-heptano. La principal diferencia entre este caso y los aceites crudos es el número de solutos considerados. Con una sola constante de Hamaker y una sola energía de asociación, el modelo resulta muy rígido y no puede seguir el comportamiento de un sistema que en realidad está formado por más de una clase de solutos.

A fin de conocer la forma en que cambia la energía atractiva entre monómeros conforme se precipitan las fracciones del asfalto KUHM, se ajustaron la constantes de Hamaker de éste para cada punto experimental, manteniendo constante el valor de los demás parámetros. En la tabla 7.17 se muestran los valores de la constante de Hamaker ajustadas, junto con la fracción de empaquetamiento total de los asfaltenos, η^0 (considerando el volumen total del sistema

antes de la separación de fases), y el valor correspondiente de ϵ_{AA} / kT calculado con la ecuación 6.8.

Tabla 7.17 Variación de la constante de Hamaker y el pozo de energía de la interacción asfalteno – asfalteno.

Xw Tolueno	Xw n-heptano	η^0	H_A/kT	ϵ_{AA} / kT
0.8	0.2	7.53E-03	44.01	0.605
0.6	0.4	5.31E-03	43.77	0.671
0.5	0.5	4.30E-03	45.82	0.788
0.4	0.6	3.35E-03	47.31	0.890
0.3	0.7	2.44E-03	48.87	1.000
0.2	0.8	1.58E-03	50.50	1.119
0.1	0.9	7.72E-04	52.78	1.274

De esta tabla se observa que ϵ_{AA} / kT tiende a crecer conforme disminuye la fracción de empaquetamiento total de los asfaltenos. La fracción de empaquetamiento disminuye debido al aumento de volumen del sistema por efecto de la adición del precipitante. Esto coincide con lo observado en el caso del aceite T125, donde al ajustar el valor del alcance del potencial de la fuerza promedio asfalteno – asfalteno (tabla 7.14) para cada volumen de precipitante, el alcance del potencial aumentó con el aumento del volumen total de sistema. En ambos sistemas, es claro que conforme aumenta la distancia entre monómeros debido a la dilución, se requiere de mayor energía atractiva entre ellos para inducir la formación de una segunda fase líquida .

El parámetro energético del potencial atractivo, ϵ_{AA} , se obtiene, como se mencionó en la sección 6.3 del capítulo 6, a partir de la definición de constante de Hamaker y de una regla combinatoria propuesta por Israelachvilli (1991, capítulo 11) lo que da como resultado la ecuación 6.8.

$$\epsilon_{ij} = \frac{(H_{ii}^{1/2} - H_m^{1/2})(H_{jj}^{1/2} - H_m^{1/2})}{\pi^2 \rho_i^0 \rho_j^0} \quad 6.8$$

Las variables de esta ecuación son la constante de Hamaker del soluto, H_i , la constante de Hamaker del medio, H_m y la densidad del soluto puro ρ_i^0 . En el modelamiento de la precipitación en la mezcla tolueno – asfalteno – n-heptano, $H_i = H_A$, y $\rho_i^0 = \rho_A^0$ y ambas propiedades mantienen valores constantes, de manera que H_m es la única propiedad que varía

para modificar el valor ε_{AA} conforme cambia la composición del medio. Con objeto de hacer sensible el valor de ε_{AA} al cambio del número de monómeros de asfalteno por unidad de volumen de la mezcla, se propone modificar la ecuación 6.8 sustituyendo la densidad del asfalteno puro con la fracción de empaquetamiento total del asfalteno, la cual varía con el volumen del medio; además se sustituye el valor de π^2 por un el parámetro ajustable c_1 y se agrega un exponente ajustable c_2 al producto de las fracciones de empaquetamiento. Estas modificaciones generan una nueva ecuación para ε_{AA} sensible al cambio del número de monómeros de asfalteno por unidad de volumen total del sistema debido a la adición del precipitante.

$$\varepsilon_{inj} = \frac{(H_{ii}^{1/2} - H_m^{1/2})(H_{jj}^{1/2} - H_m^{1/2})}{c_1 (\eta_i^0 \eta_j^0)^{c_2}} \quad 7.2$$

En la figura 7.23 se muestran los resultados de aplicar esta fórmula en el cálculo de la precipitación de asfaltenos en los sistemas tolueno – n-heptano y tolueno – acetona, ajustando c_1 , c_2 y H_A . La curva de precipitación del sistema tolueno – acetona se calculó a partir de los parámetros ajustados para el sistema tolueno – n-heptano. Los valores de los parámetros del modelo se muestran en la tabla 7.18.

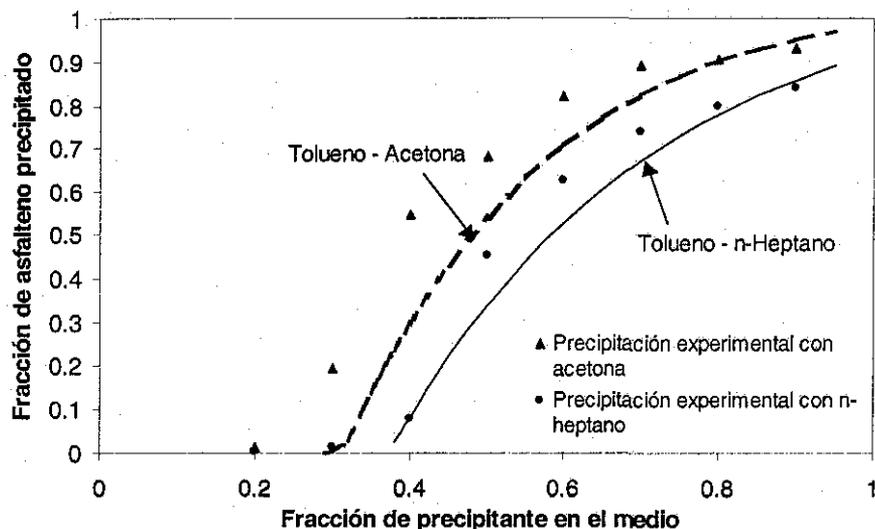


Figura 7.23 Representación de la precipitación de asfaltenos en mezcla tolueno – precipitante. Utilizando la aproximación SAFT-VR con potencial de Sutherland.

Tabla 7.18 Parámetros ajustados con la precipitación de la mezcla tolueno - n-heptano para la aproximación SAFT-VR con potencial de Sutherland.

s_A	H_A	λ_{AA}	ψ_{AA}	c_1	c_2
3	29.011	4.384	3.833	5.897	0.0467

De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 7.23, la dependencia de la profundidad del pozo energético del potencial atractivo con respecto al número de monómeros por unidad de volumen del sistema, que se añade en la ecuación 7.2, además de su dependencia original con la constante de Hamaker del medio, permite la representación de la precipitación de asfaltenos en las mezclas tolueno – heptano y tolueno – acetona. Al permitir que ϵ_{AA} varíe con la densidad total de monómeros de asfaltenos en la mezcla, se compensan algunas limitaciones del modelo, como la de asumir a la fracción asfáltica como un sólo componente y la de no reconocer de manera explícita la interacción asfalteno – medio, la que por si misma debería inducir la precipitación cuando el medio está formado principalmente por precipitante.

Los parámetros moleculares de los asfaltenos son particularmente importantes en este caso, pues al ser el único soluto del sistema el cambio de sus valores tiene un efecto notable sobre el cálculo del equilibrio de fases. El peso molecular determina la cantidad de monómeros para una masa total dada de asfaltenos en la mezcla, de la cual dependen la concentración de asfaltenos y su fracción de empaquetamiento a nivel total y en cada una de las fases. Por otra parte, el diámetro del monómero afecta también la fracción de empaquetamiento, la cual participa en la determinación de la constante energética del potencial de fuerza promedio (ecuación 7.2) así como en el cálculo de todas las contribuciones de la energía libre de Helmholtz. En la figura 7.24 se presenta el cálculo de la precipitación de asfalteno con heptano considerando distintos valores del peso molecular y del diámetro del monómero de asfalteno.

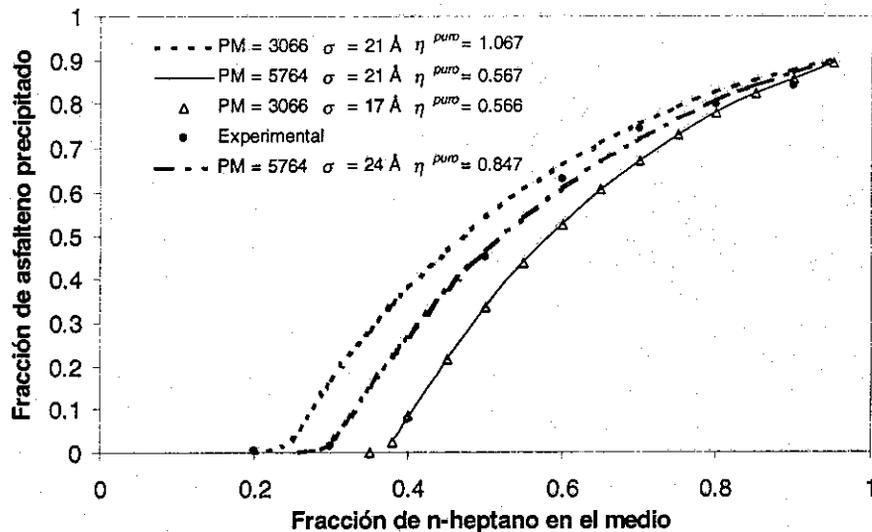


Figura 7.24 Representación de la precipitación de asfaltenos en la mezcla tolueno – n-heptano, variando el peso molecular (PM) y el diámetro del monómero (σ).

Al disminuir el peso molecular conservando constante el diámetro del monómero, el modelo predice un aumento en la precipitación. Este efecto se atribuye principalmente a un aumento de la concentración de monómeros en el sistema. Si por otra parte, se disminuye el peso molecular (pm) y también el diámetro del monómero, pm = 3066 y diámetro = 17 Å, a fin de mantener constante el valor de la fracción de empaquetamiento del asfalto puro, resulta que se obtiene un resultado casi idéntico al que se tenía con un pm de 5764 y un diámetro de 21 Å. El peso molecular de 5764 g/mol fue medido a partir de una solución del asfalto KUHM en tolueno con una concentración similar a la utilizada en los experimentos que se modelan en esta sección, bajo estas condiciones es de esperar que los asfaltenos estén como oligómeros dispersos más que como moléculas disueltas en el tolueno, lo que justifica un peso molecular promedio tan alto. Utilizando este peso molecular, con un diámetro de monómero mayor que el medido para la molécula de asfalto (de 17 Å, ver sección 6.5), el modelo logra la mejor representación de la precipitación con heptano (figura 7.24). Este resultado puede interpretarse en el sentido de que en la mezcla asfalto – tolueno – n-heptano la mayor parte de las interacciones tienen lugar entre agregados de moléculas más que entre moléculas individuales, de manera que el monómero de asfalto que el modelo está considerando con un diámetro de 24 Å, corresponde a un agregado de geometría esférica y no a una molécula. En estas condiciones, la fracción de empaquetamiento del asfalto puro alcanza un valor de 0.847 que está fuera del intervalo considerado para los líquidos de esferas duras (sección 6.5). A fracciones de empaquetamiento más allá de 0.74, los sistemas de esferas duras sufren la

transición a la fase sólida, y en estado puro el asfalteno efectivamente tiene la apariencia más de un sólido que de un líquido, de manera que un valor tan alto puede ser adecuado para el asfalteno puro.

Finalmente, en la figura 7.25 se compara la precipitación calculada utilizando el peso molecular de 5764 g / mol con diámetro de 24 Å y los parámetros de la tabla 7.18. contra los valores experimentales de los sistemas tolueno – n-heptano y tolueno – acetona.

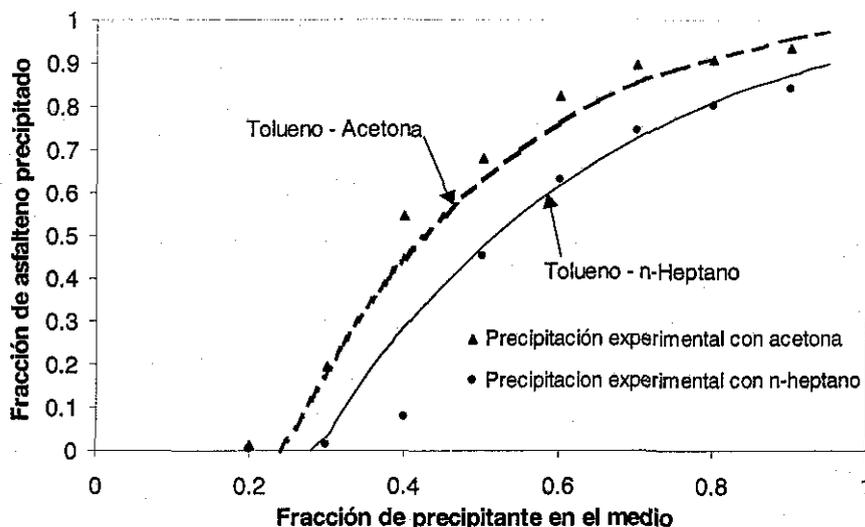


Figura 7.25 Representación de la precipitación de asfaltenos en mezcla tolueno – precipitante Con PM = 5764 g/mol y $\sigma = 24$ Å. Utilizando la aproximación SAFT-VR con potencial de Sutherland.

Con el diámetro de 24 Å no sólo mejoró la representación del caso tolueno – n-heptano, sino también la predicción en el caso tolueno – acetona. Este resultado pone de manifiesto nuevamente la importancia de los parámetros moleculares del asfalteno dentro de la representación cuantitativa de la precipitación.

7.5 CONCLUSIONES

El modelo termodinámico atrapa los aspectos más importantes de la naturaleza del sistema asfalteno – resina – aceite y del mecanismo de precipitación de asfaltenos por efecto del cambio de composición del petróleo crudo a condiciones atmosféricas. Los resultados del modelo siguen las tendencias de la precipitación de asfaltenos observadas experimentalmente por efecto del cambio en la naturaleza del medio, la concentración de resinas y la temperatura.

Asimismo, el modelo es capaz de representar el papel que juegan las resinas como inhibidores naturales de la precipitación de asfaltenos, y en este sentido, la precipitación calculada por el modelo es sensible al cambio de valor de los parámetros de interacción de las resinas, como la energía de asociación asfalteno – resina, la constante de Hamaker de la resina y el diámetro del segmento de la cadena de resina.

El uso de potenciales de la fuerza promedio con alcances variables mejora mucho la representación de la precipitación, con respecto al uso de potenciales de alcance fijo, ya que al permitir que las interacciones A-A, R-R y A-R tengan distintas formas de potencial de interacción mediante distintos valores del alcance, el modelo adquiere la posibilidad de, utilizando solamente un potencial efectivo, acercarse a la gran variedad de interacciones que se presentan en un sistema tan complejo.

A pesar de las importantes mejoras que introduce la aproximación SAFT-VR respecto de la aproximación SAFT-HS tanto de la contribución de las fuerzas dispersivas y de la formación de cadenas, como de la asociación (ver capítulo 6), éstas no se ven reflejadas en una mejora sustancial de la descripción de la precipitación de asfaltenos. Esto se debe a que el sistema asfalteno – resina – medio (sea este aceite o una mezcla de disolventes) es un sistema dominado por las interacciones de asociación, donde la mejora introducida por SAFT-VR no tiene un efecto significativo sobre el cálculo total del equilibrio de fases en el caso de la precipitación de asfaltenos. Ésta es también la causa de que no se observe una diferencia importante entre los resultados obtenidos con los potenciales estudiados.

En el caso de los aceites, el modelo representa cualitativamente bien la precipitación en condiciones de baja dilución ($< 10 \text{ mL / gr}$); sin embargo, falla en términos de la representación cuantitativa. Por otra parte, el modelo demostró ser capaz de predecir, a partir de un buen ajuste de parámetros, la precipitación de asfaltenos para otros precipitantes distintos al utilizado en el ajuste, sin requerir de ningún otro ajuste de parámetros, gracias a la sensibilidad del modelo al cambio en la naturaleza del medio, representada por la constante de Hamaker; sin embargo, la calidad de la predicción no es del todo satisfactoria. El cambio de la naturaleza del medio no se refleja adecuadamente en el cálculo de la precipitación debido a que, de acuerdo al modelo del sistema asfalteno – resina – medio ésta es controlada por las interacciones de asociación. Hay dos opciones para corregir esta limitación: hacer dependientes de la naturaleza del medio las energías de asociación entre los sitios o modificar la manera en que se

representa el efecto del medio sobre el potencial de la fuerza promedio. La primera opción es una solución un tanto artificial ya que la energía de los sitios de asociación depende fundamentalmente de propiedades intrínsecas de la naturaleza química-molecular de los asfaltenos y las resinas, y no de las condiciones del medio. La segunda requiere buscar nuevas formas de calcular la constante energética del potencial atractivo y/o nuevas formas de potenciales de la fuerza promedio que por si mismos induzcan la formación de agregados.

Los parámetros moleculares del asfalteno utilizados en los cálculos son determinantes para lograr una buena representación de la precipitación. El peso molecular, la densidad y el diámetro del monómero juegan un papel muy importante pues a partir de ellos se determina la concentración total de monómeros en el sistema, así como la fracción de empaquetamiento global y de cada una de las fases, la que interviene en el cálculo de todas las contribuciones de la energía libre. La densidad del asfalteno puro puede determinarse experimentalmente por distintos métodos (Mannistu *et al.*, 1997; Peramanu, *et al.*, 1999) y si no se puede medir, un valor entre 1.1 y 1.2 g/cm³ puede ser adecuado. Por lo que toca al peso molecular, el valor más adecuado para este modelo es el que correspondería a un pequeño agregado y no a la molécula, lo cual es congruente con la representación esférica del monómero de asfalteno, de manera que los pesos moleculares medidos por la técnica de VPO pueden resultar adecuados para este modelo, y en caso de no disponer de un valor experimental se recomienda utilizar el peso molecular del asfalteno de algún otro crudo que tenga una densidad y composición semejantes a la del crudo de donde proviene el asfalteno de interés. Finalmente, por lo que toca al diámetro del monómero, éste deberá ser congruente con el valor del peso molecular y la idea de que el modelo de monómero esférico corresponde a un agregado, en este sentido una guía para definir el diámetro del monómero puede ser el valor de la fracción de empaquetamiento, considerando un valor mínimo de 0.54 (ver sección 6.5), y un máximo que puede ser mayor de 0.74, pues aunque éste es el límite para un fluido de esferas duras, más allá de este valor las esferas duras sufren un transición de fases del estado fluido al estado sólido (Lee, 1984, capítulo VIII) , de manera que si se considera al asfalteno puro como un sólido de esferas duras, un valor de 0.84, como el utilizado para el asfalteno KUHM en los últimos cálculos, puede ser aceptable. Existen ciertos valores experimentales del diámetro asfaltenos que también pueden servir de guía para un modelo esférico; se tiene un intervalo propuesto por Groenzin *et al.*, (2000) de 12 a 24 Å para diámetros de giro moleculares y un intervalo de 28.5 y 31.5 Å medido por Sheu y Acevedo (2001) para agregados de asfaltenos en petróleo crudo bajo diferentes condiciones.

El modelo mostró limitaciones para representar la precipitación de asfaltenos en un crudo con una baja concentración de asfaltenos y en la mezcla tolueno – n-heptano – asfalteno donde el asfalteno era el único soluto. Esto pone de manifiesto algunas limitaciones del modelo que contribuyen a impedir la adecuada representación de la precipitación en tales sistemas. El asfalteno está representado con un sólo componente cuando en realidad comprende una gran cantidad de moléculas que presentan distintas clases de interacciones. El modelo no reconoce al medio como un componente, por lo que no puede establecer la interacción repulsiva que existe entre éste y el asfalteno cuando el medio está formado principalmente por precipitante y que da lugar a la inmiscibilidad entre ambos. Cuando aumenta el volumen del medio disminuye la cantidad de monómeros de asfalteno por unidad de volumen provocando que la distancia entre monómeros se haga muy grande, lo que en términos del modelo se expresa como la disminución de la fracción de empaquetamiento, lo que a su vez equivale a la disminución de las interacciones A–A. Para compensar estas limitantes sin necesidad de representar al asfalteno como dos o más componentes o agregar al medio como un componente más, lo cual haría más difícil la solución numérica del equilibrio de fases, se propone modificar la forma en que se calcula la constante energética del potencial atractivo haciéndola dependiente de la fracción de empaquetamiento global de asfaltenos. Esto permite que la energía atractiva entre asfaltenos varíe no sólo con la naturaleza del medio sino con la concentración de asfaltenos.

La convergencia del sistema de ecuaciones que representa al equilibrio de fases y el balance de materia es difícil, requiere de muy buenos estimados iniciales y, aún con ellos, en muchos casos es imposible o se presenta el problema de soluciones múltiples. Resolver esta limitación requiere de un análisis matemático detallado del sistema de ecuaciones y la búsqueda de otros métodos numéricos o el desarrollo de un mejor algoritmo de solución. Lo anterior sería útil para poder considerar en el equilibrio de fases un sistema con más de dos componentes.

Utilizar un modelo molecular del fluido junto con una ecuación de estado como SAFT-VR para representar el sistema asfalteno – resina – medio representa una gran ventaja en términos de la posibilidad de estudiar con detalle la fenomenología de la precipitación de asfaltenos, modificando las condiciones de temperatura y composición así como las propiedades del medio y las características moleculares de los solutos, gracias a que los parámetros de la ecuación tienen una correspondencia directa con las propiedades físicas del asfalteno, de la resina y la naturaleza del medio.

BIBLIOGRAFIA

- Carnahan, N. F.; Quintero, L.; Pfund, D.M.; Fulton, J.L.; Smith, R. D; Lapel, M. y Leontaritis, K. "A small Angle X-ray Scattering Study of the Effect of Pressure on the Aggregation of Asphaltene Fractions in Petroleum Fluids Under Near-Critical Solvent conditions." *Langmuir*, **9**, p. 2035, (1993).
- Groenzin, H y Mullins, O. "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy & Fuels*, **14**, p. 667, (2000).
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2^o edición. Academic Press, San Diego, (1992).
- Koots, J. A. y Speight, J. C. "Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes." *Fuel*, **54**, p. 179, (1975).
- Mannistu, K.D.; Yarranton, H.W. y Masliyah, J.H. "Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents." *Energy & Fuels*, **11**, p. 615, (1997).
- Moschopedis, S. E. y Speight, J. G., "Investigation of Hydrogen Bonding by Oxygen Functions in Athabasca Bitumen". *Fuel*, **55**, p. 187, (1976).
- Nelder, J.A. y Mead, R., "A Simplex Method for Function Minimization." *The Computer J.* **7**, p. 308, (1965).
- Peramanu, S.; Pruden; B.B. y Rahimi, P. "Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p.3121, (1999).
- Speight, J. G. *The Chemistry an Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York, (1999).
- Sheu, E.Y. y Acevedo, S. "Effect of Pressure and Temperature on Collidal Structure of Furrrial Crude Oil." *Energy & Fuels*, **15**, p. 702, (2001).
- Vega, C. y MacDowell, L.G. "Extending Wertheims's Pertubation Theory to the Solid Phase: The Freezing of the Pearl-Necklace Model." *J. Chem. Phys.*, **114**, p. 10411, (2001).
- Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular-Thermodynamic Micellization Model of Asphatene-Oil Equilibria". *AIChE J.*, **44**, p. 1188, (1998).

CAPITULO 8

TRABAJOS FUTUROS PARA EL MEJORAMIENTO DEL MODELO TERMODINÁMICO

RESUMEN

Para su aplicación industrial en el sector de la producción de petróleo, el modelo deber ser capaz de describir y predecir cualitativa y cuantitativamente tanto el punto inicial de la precipitación de asfaltenos como la cantidad y composición del material precipitado, en función de cambios en la presión total, la temperatura y la composición del medio; un modelo con tales capacidades debe pasar por un proceso de mejora continua. Algunas de las posibles mejoras que harán que el modelo planteado en esta tesis sea útil para la industria incluyen acoplar a la solución el equilibrio líquido – líquido el cálculo del equilibrio líquido – vapor para evaluar la composición y propiedades (densidad, constante de Hamaker) del medio, y poder calcular la precipitación de asfaltenos en cualquier condición de temperatura, presión y composición del crudo. Para mejorar la capacidad predictiva del modelo es necesario desarrollar una nueva funcionalidad de la constante de Hamaker del medio que dependa de la densidad y no sólo de la constante dieléctrica. A fin de disminuir la dependencia que tiene el modelo con respecto al ajuste de parámetros, se puede aplicar la metodología de descriptores moleculares para desarrollar correlaciones que permitan estimar algunos parámetros del modelo en función de parámetros moleculares de asfaltenos y resinas medidos a partir de la caracterización molecular de estas fracciones. Se puede disminuir el número de parámetros ajustables y sacar mayor ventaja de las cualidades de la ecuación SAFT-VR utilizando otras formas de potenciales de la fuerza promedio que induzcan la formación de agregados, prescindiendo de los sitios de asociación. La forma geométrica del modelo de asfaltenos puede modificarse para convertirse en disco en vez de esfera, a fin acercarse más al de la de los modelos moleculares promedio a partir de la caracterización molecular. Incluir la polidispersidad en el tamaño de los asfaltenos y en la tendencia a la asociación de asfaltenos y resinas puede significar otra importante mejora del modelo.

ABSTRACT

For industrial application in the oil production sector, the model must be able to describe and to predict qualitative and quantitatively at the onset of the precipitation of asphaltene, the quantity and composition of the precipitate material, in function of changes in the total pressure, the temperature and the composition of the medium; a model with such capacities should undergo a process of continuous improvement. One of the possible improvements that will make the model outlined in this thesis useful for the industry is coupling the solution of the liquid – liquid equilibria with the calculation of the liquid - vapor equilibria to evaluate the composition and properties (density, Hamaker constant) of the medium as a function of the pressure and temperature of crude oil. To improve the predictive capacity of the model, it is necessary to develop a new expression for the Hamaker constant of the medium that depends on the density and not only the dielectric constant. In order to diminish the model dependence in regards to the parameters' fitting, it is possible to apply the methodology of molecular descriptors to develop correlations that allow estimation of some of the model parameters in the function of the molecular parameters of asphaltenes and resins measured from molecular characterization. In order to diminish the number of adjustable parameters and to take advantage of the qualities of the SAFT-VR, an alternative is used by other forms of mean force potentials that induce the aggregation without the necessity of association sites. The spherical form of the asphaltene monomer in the model can be modified and become a disk that is more similar to that of the asphaltene molecular models obtained by molecular characterization.

El modelo ideal. Para su aplicación industrial en el sector de la producción de petróleo, el modelo debe ser capaz de describir y predecir cualitativa y cuantitativamente tanto el punto inicial de la precipitación de asfaltenos como la cantidad y composición del material precipitado, en función de cambios en la presión total, la temperatura y la composición del medio, entendiéndose por esto último, adición o pérdida de componentes ligeros solubles en el medio (gases miscibles en el aceite, por ejemplo), mezcla del medio con disolventes (mezcla de corrientes de crudo, adición de disolventes) y formación de emulsiones aceite – agua. El modelo debe ser capaz de describir y predecir también el efecto que tendría la introducción al sistema de nuevos solutos que modifiquen el comportamiento de la agregación y por lo tanto la precipitación (agentes inhibidores). Todo lo anterior con un requerimiento mínimo de ajuste de parámetros.

Un modelo con tales capacidades debe construirse poco a poco, y en un principio debe ser capaz de describir y predecir correctamente el comportamiento de la precipitación al menos en términos cualitativos, con lo cual ya resulta de suma utilidad para estudiar el efecto que los cambios en la presión total, la temperatura y la composición del medio puedan tener sobre el fenómeno de la precipitación. Por esto, resulta sumamente ventajoso trabajar con teorías de la termodinámica estadística con fundamento molecular, ya que el modelo puede ser mejorado de manera sistemática mediante el estudio o mejoramiento de determinadas características de la ecuación (forma de los asfaltenos, potenciales de interacción, tipo de asociación, etc.), lo que no es posible con ecuaciones semiempíricas, como las cúbicas. Esto es muy importante, porque lo que se busca no es describir a la perfección un solo aspecto de la fenomenología de la precipitación de asfaltenos a costa de no poder ver nada de otros, si no tener una visión más amplia de todos los aspectos de la física de los asfaltenos.

A partir de las consideraciones anteriores, varias son las posibilidades de trabajos futuros que permitan el mejoramiento del modelo termodinámico descrito en los capítulos 6 y 7.

Precipitación de asfaltenos bajo condiciones de producción. Para poder hacer que este modelo tenga una utilidad práctica en el estudio y búsqueda de soluciones para el problema de la precipitación de asfaltenos en pozos de producción, el modelo debe ser capaz de predecir el inicio de la precipitación y la cantidad total de material precipitado dadas ciertas condiciones de operación, para lo cual es necesario acoplar al modelo actual un método para estimar la

densidad y la composición del medio a diferentes condiciones de presión y temperatura, considerando la presencia de gases disueltos y la posible formación de una fase vapor en equilibrio. Este método deberá ser seguro, rápido y debe poder trabajar a partir de una descripción estándar de la composicional total del crudo. La experiencia ha demostrado que con un método de caracterización apropiada de la fracción C7+, una ecuación de estado cúbica semiempírica como Peng – Robinson (1976) junto con un método semiempírico para corregir el volumen molar del líquido (Peneloux *et al.*, 1982) es capaz de proporcionar la composición de las fases líquida y vapor en el equilibrio, así como la densidad de líquido con una muy buena aproximación.

Como se describió en los capítulos 6 y 7, el efecto del medio sobre la interacción atractiva entre los solutos (asfalteno y resinas) depende básicamente de su constante de Hamaker. En el caso del petróleo crudo a condiciones de yacimiento, la determinación de la constante de Hamaker del medio es un poco más complicada que para los aceites crudos a condiciones ambiente, como los considerados en el capítulo 7, debido a que a condiciones de yacimiento el medio contiene componentes ligeros disueltos tales como CH₄, H₂S, CO₂ y N₂. Las contribuciones de estos componentes a la constante de Hamaker del medio pueden estimarse mediante la siguiente ecuación (Israelachvili, 1992, capítulo 6) a partir de

$$B = \frac{3\alpha_0^2 I}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \quad 8.1$$

donde α_0 es la constante de polarizabilidad, I es el primer potencial de ionización y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del espacio libre ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$). Todos los demás componentes del crudo (hidrocarburos saturados y aromáticos) se consideran como un ensamble de grupos CH₂ en el estado líquido. De manera que el valor de la constante de Hamaker del medio se calcula mediante la siguiente ecuación (Wu *et al.*, 2000)

$$H_m = \sum_i \sum_j \pi^2 B_{ij} \rho_i \rho_j \quad 8.2$$

donde $B_{ij} = \sqrt{B_i B_j}$, i y j se refieren a los gases CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 , y al grupo CH_2 , ρ_i es la densidad del componente i obtenida del cálculo de las propiedades de la fase líquida con la ecuación de estado cúbica.

Una vez calculas las propiedades del medio: H_m , densidad y peso molecular, se inicia el cálculo del equilibrio L – L siguiendo el algoritmo descrito en la sección 6.6 del capítulo 6, para conocer la cantidad de material precipitado a las condiciones de temperatura, presión y composición dadas.

Mediante las ecuaciones 8.1 y 8.2, las interacciones asfalteno – asfalteno y asfalteno – resina se hacen dependientes de la concentración y de la densidad de los componentes ligeros disueltos en el aceite a través del valor de H_m . De esta forma, la precipitación se hace dependiente del cambio de la densidad y composición del medio debido a cambios en la temperatura, la presión y la composición global que tienen lugar durante la producción del petróleo.

Efecto de las propiedades del medio sobre la interacción atractiva entre solutos. El efecto de la densidad del medio no está suficientemente representando en la forma actual del modelo, ya que esta variable no interviene en la determinación de la constante de energía del potencial atractivo de la fuerza promedio ni en la determinación del alcance del potencial, a pesar de que es claro su papel en el apantallamiento que hace el medio de las interacciones entre solutos. Por lo que es necesario trabajar en encontrar una forma de calcular la constante de energía del potencial atractivo en la que aparezca de manera explícita la densidad del medio, además de la constante de Hamaker. Una posibilidad es poner la constante de Hamaker del medio en función de la densidad de los disolventes que lo forman y no sólo de la constante dieléctrica.

Correlaciones para estimar los parámetros de los solutos. En los resultados discutidos en el capítulo 7 quedó clara la importancia que tienen los parámetros geométricos (tamaño, longitud de cadena) y energéticos (energía de asociación, energía atractiva) de los modelos de soluto en el cálculo de la precipitación. Estos parámetros no se pueden medir experimentalmente de manera directa, sin embargo dependen de la naturaleza molecular del asfalteno y la resina. Existe por lo tanto, la necesidad de desarrollar una serie de correlaciones que permitan estimar tales parámetros en función de las propiedades químico – estructurales de asfaltenos y resinas. Estas correlaciones pueden desarrollarse utilizando una metodología de descriptores

moleculares (Todeschini *et al*, 1995) en la que los parámetros de los solutos se correlacionan con un conjunto mínimo de descriptores, los cuales capturan la información molecular más significativa para el parámetro de interés a partir de propiedades como la aromaticidad, el grado de condensación y el grado de sustitución del sistema aromático, la longitud promedio de cadena alifática, la composición elemental, la topología de la estructura molecular promedio, entre otras, las cuales se pueden determinar a partir de técnicas analíticas convencionales (ver capítulos 2, 3 y 4). Esta metodología ya ha sido aplicada con éxito para la estimación de propiedades físicas de asfaltenos utilizadas en modelos de agregación (Rogel, 2002), por lo que puede ser un camino plausible para disminuir la necesidad que tiene este modelo de datos de experimentos de precipitación para el ajuste de sus parámetros.

Equilibrio líquido – sólido. Desde un punto de vista más realista, el material precipitado en cualquier sistema (petróleo crudo, mezcla de disolventes, etc.) se percibe como un material sólido amorfo. A partir de esto podría intentarse una aproximación distinta al modelo de la precipitación, considerando ésta como un equilibrio líquido – sólido de una mezcla esferas y cadenas de esferas duras, adaptando las ideas expuestas por Vega y MacDowell (2001) quienes extienden la teoría de perturbaciones de Wetheim (que es la base de la teoría SAFT) a la fase sólida.

Potenciales de la fuerza promedio que induzcan la asociación. Se ha especulado mucho acerca de la verdadera naturaleza de las fuerzas que promueven la asociación observada en los asfaltenos (Murgich, 2002). En este modelo se representó este fenómeno considerando la existencia de sitios de asociación localizados en el monómero de asfalteno, tal y como se ha hecho para modelar otras moléculas que presentan este comportamiento como son los alcoholes (Fu y Sandler, 1995; Garcia-Lisbona *et al*, 1998), el agua (Galindo *et al*, 1999) y los fluorocarbonos (Galindo *et al*, 1998). En estas moléculas de estructura conocida se tienen bien identificados los grupos funcionales y las fuerzas que dan lugar a la formación de complejos asociados; sin embargo, no es así en los asfaltenos, de los que se ha especulado acerca de la posibilidad de que la asociación se de a partir de la formación enlaces de hidrógeno (H) entre grupos carboxilo y otras funciones básicas (Speight, 1999, capítulo 10). Sin embargo, la extensión de los enlaces de H depende mucho de la orientación y de que los sitios estén libres de interferencias estéricas. Si se considera la cantidad de dichos grupos funcionales en un modelo de molécula promedio de asfalteno (ver sección 2.2, capítulo 2), los enlaces de H no parecen ser una opción que justifique, por sí sola, la fuerte tendencia a la asociación de los

asfaltenos. Existen otras formas de interacción, en las que participan otras partes de la molécula, que compiten con la formación de enlaces de H (Murgich, 2002 a). Un ejemplo es la interacción entre asfaltenos con grandes regiones aromáticas y únicamente un sitio para formar enlace de H. En este caso, el mecanismo de asociación que induce la formación de un agregado mediante el apilamiento de moléculas, se basa en la competencia entre dos clases de interacciones: por un lado, el reconocimiento molecular a partir de fuerzas atractivas de tipo van der Waals entre los planos aromáticos de las moléculas de asfalto (Murgich *et al*, 1996; 1999; Murgich, 2002a), y por otro, las interacciones repulsivas de tipo estérico entre las cadenas alifáticas que rodean los planos aromáticos de las moléculas de asfalto, las cuales impiden un apilamiento eficiente de éstos (Buenrostro *et al*, 2002).

La diversidad de posibles interacciones que pueden llevar a la formación de agregados de moléculas de asfalto, hace necesario revisar la idea de que la agregación molecular en estos sistemas depende solamente o de manera principal de la existencia de sitios de asociación localizados. En este sentido, una línea de trabajo futuro sería utilizar potenciales de la fuerza promedio que reconozcan el tipo de interacciones atractivo – repulsivas que bajo ciertas condiciones induzcan la formación de agregados moleculares prescindiendo del uso de sitios de asociación localizados. Ejemplo de esta clase de potenciales son los potenciales discretos construidos vía una secuencia de potenciales de pozos cuadrado (que representan el pozo atractivo) y un potencial hombro cuadrado (que representa una pequeña barrera repulsiva) (Benavides y Gil-Villegas, 1999), los cuales se han utilizado para representar la formación de agregados en sistemas coloidales (Mejía-Rosales *et al*, 2002). Este tipo de potenciales podrían ser adecuados para representar, a partir de modelos esféricos de partícula, las interacciones intermoleculares que controlan la formación de los apilamientos de moléculas de asfaltenos que son el inicio de la formación de los grandes agregados que llevan a la precipitación.

Agua como un tercer soluto. El agua forma parte importante de la composición del crudo que se extrae en muchos pozos, asimismo se sabe que la presencia de agua en el medio tiene un efecto importante sobre la agregación de asfaltenos (Andersen *et al.*, 2001). Este efecto podría ser incorporado al modelo adaptando el esquema de tres componentes que propone Galindo *et al.*, (1999) en la aproximación SAFT-VRE para el tratamiento de soluciones acuosas de electrolitos al modelo de fluido del sistema asfalto – resina – aceite adicionando al agua como un tercer soluto.

Cambio del modelo geométrico del monómero de asfalteno. Las fracciones de empaquetamiento del asfalteno puro obtenidas a partir de las propiedades medidas experimentalmente (densidad, peso molecular promedio), tienden a resultar altas para un fluido de esferas duras aunque dan buenos resultados en la representación de la precipitación, como en el caso del asfalteno KUHM en la mezcla tolueno – n-heptano. Esto podría indicar la necesidad de cambiar la geometría del monómero a una forma que admitiera fracciones de empaquetamiento más altas para una fase fluida como podrían ser los discos. Los modelos moleculares de asfaltenos obtenidos a partir de un conjunto de técnicas de caracterización química (ver sección 2.2 capítulo 2) luego de ser tratadas mediante técnicas de mecánica molecular (Murgich *et al*, 1996, 1999, Ortega-Rodriguez *et al*, 2001) a fin de encontrar su configuración espacial de mínima energía, tienden a adquirir la forma de una cuchara o una pala donde el cuenco corresponde al sistema de anillos aromáticos y el mango a las sustituciones alifáticas, omitiendo a estas últimas, resulta que la molécula de asfalteno podría ser representada como un disco en tres dimensiones y su agregado, como un cilindro. Es así que una modificación al estado actual del modelo que valdría la pena explorar sería considerar al monómero del asfalteno como una molécula efectiva con forma de cilindro aplastado, es decir, con una razón diámetro/altura alta, donde el diámetro y la altura podrían ser inferidos a partir del modelo de la estructura molecular promedio del asfalteno de interés. De manera similar, las resinas podrían ser representadas también por cilindros aplastados de menor diámetro que los asfaltenos.

Polidispersidad. Analizando el papel de las resinas como inhibidores naturales de la precipitación se ha encontrado que ciertas fracciones de éstas no son activas como agentes peptizantes de los asfaltenos, mientras que otras muestran cierta tendencia a la asociación (Murgich, 2002 b). Esto sugiere la posibilidad de representar a las resinas en el modelo no como uno, si no como al menos dos componentes: resinas activa y resinas no activas. Por lo que toca a los asfaltenos, el estudio de la relación entre la solubilidad y la estructura molecular (capítulo 4) pone de manifiesto las diferencias en tamaño y tendencia a la asociación que se pueden encontrar entre las moléculas del asfalteno total, a partir de esto se podría explorar la posibilidad de considera también al menos dos pseudo – componentes para el asfalteno. En términos de polidispersidad, debería considerarse también incluir tamaños distintos de monómero de asfalteno, que permitan reconocer las interacciones entre una molécula individual y un agregado, entre dos moléculas y entre dos agregados, esto implica reconocer también que

la energía de asociación y atracción entre dos moléculas podría ser mayor que entre una molécula y el agregado, y mayor aún que entre dos agregados.

Estimación de propiedades calóricas. Una ecuación de estado del tipo de SAFT permite calcular entalpías y de aquí propiedades calóricas, esto permite modelar el calor de solución medido a partir de experimentos de calorimetría de soluciones de asfalto con otros solutos. Esto podría ser útil para mejorar el entendimiento acerca de la interacción entre asfaltos, entre asfaltos y resinas, y entre asfalto y agentes inhibidores de la precipitación, lo cual sería aplicable en el desarrollo de estos últimos.

BIBLIOGRAFÍA

- Andersen, S. I.; del Rio, J. M.; Khvostitchenko, D.; Shakir, S.; Lira-Galeana, C. "Interaction and Solubilization of Water by Petroleum Asphaltenes in Organic Solution," *Langmuir*, **17**, p. 307, (2001).
- Benavides, A.L. y Gil-Villegas, A. "The Thermodynamics of Molecules with Discrete Potentials." *Molecular Physics*, **97**, p. 1225, (1999).
- Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; Garcia-Martinez, J. A.; Lira-Galeana, C. "Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media." *Energy & Fuels*, **16**, p. 732, (2002).
- Fu, Yuan-Hao y Sandler, S.I. "A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p. 1897, (1995).
- Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Whitehead, P.J.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "Prediction of Phase Equilibria for Refrigerant Mixtures of Difluoromethane (HFC-32), 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), and Pentafluoroethane (HFC-125a) using SAFT-VR. *J. Phys. Chem. B*, **102**, p. 7632, (1998).
- Galindo, A.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range." *J. Phys. Chem. B*, **103**, p. 10272, (1999).
- García-Lisbona, N.M.; Galindo, A.; Jackson, G. y Burgess, A.N. "Predicting the High-Pressure Phase Equilibria of Binary Aqueous Solutions of 1-Butanol, n-Butoxyethanol and n-Decylpentaoxyethylene Ether (C₁₀E₁₀) using SAFT-HS Approach." *Molecular Physics*, **93**, p. 57, (1998).
- Israelachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. 2ª edición. Academic Press, San Diego, (1992).
- Mejía-Rosales, S.J.; Gil-Villegas, A.; Ivlev, B.I. y Ruiz-García, J. "Computer Simulations of Confined Colloidal Systems at the Air/Water Interface." *J. Phys. Condensed Matter*, **14**, p. 4795, (2002).
- Murgich, J.; Rodríguez, J. y Aray, Y. "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins." *Energy & Fuels*, **10**, p.68, (1996).
- Murgich, J.; Abanero, J.A. y Strausz, O. "Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand." *Energy & Fuels*, **13**, p. 278, (1999).
- Murgich, J. "Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins." *Pet. Sci. & Technol.*, **20**, p. 1029, (2002) a.
- Murgich, J. *Comunicación personal*. (2002) b.

- Ortega-Rodriguez, A. Lira-Galeana, C. Cruz-Morales, Y. y Cruz, S.A. "Interaction Energy in Maya Oil Asphaltenes: A Molecular Mechanics Study." *Pet. Sci. & Technol.*, **19**, p. 245, (2001).
- Peneloux, A.; Rauzy, E. y Freze, R., "A Consistent Correlation for Redlich-Lwong-Soave Volumenes." *Fluid Phase Equilibria*, **8**, p. 7, (1982).
- Peng, D.Y. y Robinson, D.B. "A New Two-constant Equation of State." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, p. 59, (1976).
- Rogel, E. "Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach." *Langmuir*, **18**, p. 1928, (2002).
- Todeschini R., Gramatica P., Lasagni M. y Provenzani R. "Weighted Holistic Invariant Molecular descriptors. Part 2. Theory development and applications on modeling physico-chemical properties of PolyAromatic Hydrocarbons (PAH)." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **27**, p. 221, (1995).
- Wu, J.; Prausnitz, J.M. y Firoozabadi, A. "Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids." *AIChE J.*, **46**, p. 197, (2000).

