

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN
DE ASFALTENOS EN MEZCLAS DE
PETRÓLEO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

M. en C. ALEJANDRO ORTEGA RODRÍGUEZ

Director de Tesis: Dr. Carlos Lira Galeana
(U.N.A.M. / Instituto Mexicano del Petróleo)

Comité Tutorial:

Dr. Salvador Cruz Jiménez
(U.A.M. - Iztapalapa)

Dr. Alberto Vela Amieva
(CINVESTAV)



México, D.F.

MARZO, 2004



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



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

Me es grato informarle que el alumno ORTEGA RODRIGUEZ ALEJANDRO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ingeniería, Campo de Conocimiento Ingeniería Química, Área Procesos, Campo Disciplinario Ingeniería de Procesos (Clave 5039), con el proyecto "TERMODINAMICA DE LA PRECIPITACION DE ASFALTENOS EN MEZCLAS DE PETROLEO", ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Salvador Cruz Jiménez (IMP)
Primer Vocal:	Dr. Miguel Antonio Costas Basín (FQ)
Segundo Vocal:	Dr. Fernando del Río Haza (UAM I)
Tercer Vocal:	Dr. Miguel Ángel Leyva y Nuncio (PEMEX)
Secretario:	Dr. Reynaldo Sandoval González (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Alejandro Gil Villegas (U Gto.)
Segundo Suplente:	Dr. Luis Ponce Ramírez (FQ)

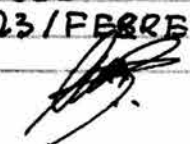
Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 13 de junio de 2003.

El Coordinador


DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: ALEJANDRO ORTEGA RODRIGUEZ
FECHA: 23/FEBRERO/2004
FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de esta tesis doctoral.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por ser la institución en la cual se desarrolló esta investigación tanto en su parte teórica como experimental, y por la beca complementaria para este fin.

Al Dr. Carlos Lira Galeana, por definir las líneas de investigación de esta tesis, por sus consejos para mi crecimiento personal y científico. Por su apoyo y soporte dentro de sus proyectos de investigación y servicio a PEMEX, y que me sirvieron de enseñanza y entrenamiento en mi labor de investigación.

Al Dr. Salvador Cruz Jiménez, por su guía y enfoque en la manera de abordar y resolver los problemas en general. Por su apoyo incondicional y fraterno en esta tesis, desde sus primeras etapas hasta la culminación de la misma. Por su ejemplo.

Al Dr. Felipe Guevara Rodríguez, por las facilidades computacionales en la implementación de su código Fortran de dinámica molecular, por sus consejos, orientaciones y comentarios para el buen desarrollo de este trabajo de tesis.

Al Dr. Yurko Duda, por su ayuda y dedicación en la adaptación de su código Fortran de ecuaciones integrales, por sus críticas constructivas en mi desempeño y formación académica.

Al programa de Ingeniería Molecular del I.M.P., al Dr. Marcelo Lozada y Cassou y su personal de apoyo. En especial a la Sra. Rosalía Hernández.

Al Dr. Alejandro Gil Villegas-Montiel, por su oportuna y excelente intervención en esta tesis, sobre todo en el desarrollo del modelo de ecuación de estado. Por tu dedicación, gracias.

Al Dr. Juan Murgich Beronic, por sus enseñanzas y comentarios en la parte del estudio molecular de este trabajo de investigación.

Al Dr. Eduardo Buenrostro González, gracias por tu comprensión, soporte y amistad en mi crecimiento y entendimiento de la vida humana.

Al M. en C. José Luis Mendoza por tu compañía desde el inicio de esta aventura iniciada en 1994, por tu amistad, apoyo y complicidad en tantas alegrías y tristezas compartidas.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Termodinámica de Altas presiones del I.M.P. Gracias por su apoyo en el desarrollo de esta experiencia de investigación. Besos a ti Claudia, saludos cordiales Dr. Edgar Ramírez y Alfredo Ríos.

A mis viejos y nuevos amigos. Los anteriores por confiar y creer en mí, principalmente al Dr. Octavio de Gante y al M. en C. Miguel Sánchez. A los nuevos, por su incondicional amistad, Regina Roditi por tu extraordinaria magia. A mis amigas: Rada Eljure, Jenny Ruiz, Beatriz Matías, Erika Salmerón, Mónica Alvarado, Belén Arreola, Lucía Navarro, por su cariño y ánimo. A tanta gente especial que ha intervenido en esta experiencia de 4 años. Gracias infinitas.

Esta tesis con toda su alegría, sufrimiento, trabajo y placer esta dedicada a mi tía, C.P. Ma. Teresa Rodríguez Valdespino. En memoria de mi abuela Trinidad Valdespino. A mi mamá Profra. Ma. Luisa Rodríguez Valdespino aunque estés lejos de nosotros. A Silvia Berenice Azuara García, por tu amor y compañía desde que inició este increíble proyecto profesional y de vida.

A DIOS, mil gracias por permitirme vivir esta experiencia y con ella conocerte mejor.

CONTENIDO

Resumen	iv
Abstract	vi
Capítulo 1. Introducción General	1
Capítulo 2. Modelación y Simulación Molecular de asfaltenos y resinas	7
2.1 Introducción.	7
2.2 Mecánica Molecular.	7
2.2.1 Métodos de Minimización de la energía potencial.	11
2.3 Dinámica Molecular.	13
2.3.1 Ensamble NVT	13
2.3.2 Métodos de integración en Dinámica Molecular.	14
2.3.3 Parámetros en la simulación de la agregación de asfaltenos por Dinámica Molecular.	16
Capítulo 3. Interacciones de asfaltenos y resinas	19
3.1 Introducción.	19
3.2 Construcción y optimización de estructuras moleculares de asfaltenos y resinas mediante cálculos de Mecánica Molecular.	20
3.3 Potenciales de interacción de asfaltenos y resinas.	23
3.3.1 Interacción asfalto-asfalto.	23
3.3.2 Interacción asfalto-resina.	28
3.3.3 Interacción resina-resina.	32
3.4 Potencial efectivo en el medio dieléctrico.	33
Capítulo 4. Estudio de la agregación de asfaltenos	39
4.1 Introducción.	39
4.2 Simulación de la agregación de asfaltenos por Dinámica Molecular.	40
4.2.1 Las funciones de distribución radial para los asfaltenos y resinas.	52
4.2.2 Potenciales de la fuerza promedio para asfaltenos y resinas.	59
4.3 Análisis de estabilidad de soluciones de asfaltenos usando ecuaciones integrales.	65
4.3.1 El método de Ecuaciones Integrales.	65
4.3.2 Resultados	72
Capítulo 5. Ecuación de estado para soluciones asfalto-resina	95
5.1 Introducción.	95
5.2 Modelo simplificado del sistema asfalto-resina-aceite.	97
5.3 Potenciales de la fuerza promedio obtenidos por la teoría de ecuaciones	99

integrales.	
5.4 Derivación de la ecuación de estado.	105
5.5 Parámetros moleculares del modelo de precipitación de asfaltenos.	117
5.6 Equilibrio de fases y balances de materia.	119
5.7 Evaluación de la ecuación de estado con datos de titulación de una solución modelo asfalteno-resina.	126
Conclusiones y perspectivas	132
Mejoras al modelo de ecuación de estado desarrollado.	132
Apéndices	138
A. Definiciones	138
A.1 Petróleo crudo	138
A.2 Asfaltenos	139
A.3 Resinas	142
B. Métodos experimentales.	144
B.1 Separación de asfaltenos y resinas.	144
B.2 Determinación de la densidad de una muestra de petróleo crudo pesado.	145
B.3 Determinación de la densidad del asfalteno sólido.	147
C. Derivación de la expresión de la contribución del primer término perturbado de la energía libre.	154
Bibliografía	158

RESUMEN

Termodinámica de la precipitación de asfaltenos en mezclas de petróleo

El problema de la precipitación de asfaltenos en los pozos petroleros y líneas de producción, es un reto tecnológico de grandes implicaciones económicas tanto en México como en otras zonas de producción en el planeta. Para su control o remediación, se han empleado diversos métodos mecánicos, químicos y magnéticos. Sin embargo, los resultados obtenidos por estas técnicas no resultan satisfactorios en forma permanente.

Este trabajo pretende contribuir al conocimiento del fenómeno de la precipitación de asfaltenos en petróleo crudo, basado en el estudio micro y mesoscópico de sus interacciones moleculares, el papel que juegan los asfaltenos con las resinas, y su descripción en la termodinámica molecular, con el fin de establecer la información necesaria para desarrollar una ecuación de estado, que permita describir el comportamiento de fase de petróleos crudos conteniendo este tipo de asfaltenos y resinas.

El desarrollo del trabajo parte del modelamiento molecular usando Mecánica Molecular, con estructuras modelo de asfaltenos y resinas propuestas en la literatura. Se estudian sus interacciones moleculares y el efecto que tiene en estas energías, el considerar sólo las configuraciones moleculares más estables, así como el uso de una aproximación de campo medio para simular las características de un medio precipitante o disolvente que perturba el potencial de interacción entre estas especies.

Los resultados derivados de Mecánica Molecular son empleados para simular el comportamiento de los asfaltenos durante la agregación. Para ello, se usan dos tipos de metodologías de cálculo, la primera consiste en la simulación de Dinámica Molecular y la segunda, mediante la Teoría de Ecuaciones Integrales. Los parámetros de densidad y

concentración de los asfaltenos y las resinas requeridos para estos cálculos, fueron determinados experimentalmente de una muestra de petróleo crudo de la zona marina de México. La comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos, está de acuerdo con la evidencia experimental y sugiere que este tipo de estudio es útil para predecir el poder disolvente de agentes químicos en la precipitación de asfaltenos.

Finalmente, se proponen las bases de un modelo preliminar de una ecuación de estado para representar el comportamiento macroscópico de la precipitación de asfaltenos en aceites reales. El modelo se basa en una teoría de perturbaciones, en la cual la contribución a la energía atractiva promedio y el fenómeno de agregación de asfaltenos, provienen del uso de potenciales de la fuerza promedio de asfaltenos y resinas discretizados, los cuales son obtenidos de los cálculos microscópicos de Mecánica y Dinámica Molecular.

ABSTRACT

Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Oil Mixtures

Asphaltene precipitation in oil wells and reservoirs is an important industrial problem with significant economic impact on productivity. Classical remedial methods to this problem include the application of mechanical, chemical and other procedures that provide only a limited solution.

This work aims at contributing to the basic understanding of the thermodynamic phase behavior of asphaltene-containing oil fluids, by developing a set of microscopic-level investigations on molecular interactions for establishing the necessary information to develop an equation of state to describe the phase behavior of asphaltenes in oil mixtures.

The first part of this work incorporates the Molecular Mechanics approach to construct the interaction curves for asphaltenes and resins. The effect of the embedding medium on the interaction has been taken into consideration through a mean-field approximation. The results of Molecular Mechanics are used to simulate asphaltene aggregation by means of two methodologies, Molecular Dynamics and Integral Equation Theory. Input parameters for these approaches, crude oil density and asphaltene and resin concentrations, were determined experimentally of a crude oil sample of the marine area of Mexico. The results of this study point to the usefulness of Molecular Mechanics (MM), Molecular Dynamics (MD) and Integral Equation Theory (IET) as a complementary tool to understand the behavior of asphaltene-resin mixtures embedded in different host media.

Finally, a preliminary model for an equation of state to represent the macroscopic behavior of the asphaltene precipitation in crude oils is proposed. This model is based on perturbation theory, where the contribution to the attractive energy is developed from potentials of the mean force for asphaltenes and resins obtained from MM, MD, IET calculations.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

En los últimos años, las propiedades de los aceites de petróleo crudo han sufrido algunos cambios, como el decremento de su gravedad en grados API y el aumento del contenido de azufre (Swain, 1997). La reducción de las reservas mundiales de crudo ligero ha obligado a explorar y estudiar nuevas fuentes de energía y a la par, ha sido necesario modificar y desarrollar nuevas técnicas de recuperación de petróleo, adaptadas a estas nuevas condiciones de alta viscosidad y alto contenido de azufre (Speight, 1999). Adicionalmente a estos cambios, la etapa de producción ha sido en algunos casos afectada severamente por la formación de sólidos orgánicos (como asfaltenos) en los tubos de extracción. Los cambios de presión y composición del medio alifático – aromático, determinan en gran escala la estabilidad de un fluido complejo como lo es el petróleo crudo (Mitchell y Speight, 1973; Speight, 1999).

El control o remediación de la depositación de asfaltenos en la producción del petróleo, se ha basado en métodos mecánicos, químicos e incluso magnéticos que resultan costosos y muy específicos (Cruz-Hernández et al., 1999; Groffe et al., 1999; Reyes y Méndez, 1999). En diferentes pozos se han invertido considerables recursos materiales y humanos para mantener los niveles de producción de los campos de la Zona Sur y Marina de México (Lira-Galeana et al., 1997; 1998a; 1998b). En los últimos años, los esfuerzos en las políticas administrativas de varios campos de PEMEX Exploración y Producción, se han encaminado a la búsqueda de métodos de solución y estrategias para prevenir la formación de depósitos orgánicos de asfaltenos, impulsando el desarrollo de programas de investigación y desarrollo tecnológico en el Instituto Mexicano del Petróleo (Lira-Galeana, 1999; Martínez-Magadán, 1999; Ramírez-Jaramillo, 2001; Buenrostro-González, 2002) y de los cuales esta tesis forma parte.

En años recientes, el estudio de los mecanismos de agregación de asfaltenos ha sido desarrollado empleando técnicas de Mecánica y Dinámica Molecular. La modelación y la simulación molecular han ido aumentando su importancia como herramientas para estudiar

la estructura química y el comportamiento de los asfaltenos en aceites de petróleo (Murgich, 2003, 2002; Takanohashi et al., 2003, 1998; Laux et al., 2000; Kowalewski et al., 1996; Takeshige, 2001; Ruiz-Morales, 2002; García-Cruz et al., 2003), así como las interacciones energéticas de éstos, con los demás componentes del crudo (Pacheco-Sánchez et al., 2003; Rogel et al., 2000; Rogel, 1997; Carbognani et al., 1999; Ignasiak y Strausz, 1978; Tewari et al., 1978; Siffert et al., 1990). Entre los estudios acerca de los mecanismos de reconocimiento molecular asfalteno-resina, se encuentran los de Murgich et al., 1996. En ellos, se han establecido hipótesis sobre la formación de agregados estables y del número máximo de asfaltenos que forman este tipo de partículas.

Otros autores han estudiado el fenómeno de agregación de asfaltenos, cuando interactúan con superficies inorgánicas de kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) – asfalteno (Murgich et al., 1998), calculando la energía de interacción usando mecánica molecular para localizar el mínimo de energía para este sistema. En varios trabajos (Rogel, E., 1995,1997,2000), se estudió la agregación de asfaltenos de crudos venezolanos, calculando el parámetro de solubilidad de éstos en medios dispersivos (tolueno) y precipitantes (n-heptano) vía cálculos de Mecánica Molecular (MM) y Dinámica Molecular (DM), teniendo buen acuerdo con la evidencia experimental para estos sistemas. Murgich et al. en 1999, estudiaron el reconocimiento molecular de agregados asfalteno y resina de crudos canadienses, mediante el cálculo de la energía de interacción de estos agregados. En el procedimiento se calcularon las energías de interacción para varias conformaciones de las resinas en nueve diferentes sitios superficiales de la molécula de asfalteno, teniendo como objetivo hacer un estudio de selectividad de las resinas para algunos sitios de los asfaltenos.

Además de la simulación molecular, la teoría de Ecuaciones Integrales con diferentes cerraduras ha permitido describir el comportamiento termodinámico de sistemas de fluidos complejos desde sus consideraciones microscópicas (Lee, 1988). El estudio del comportamiento de fases y su predicción a diversas condiciones, con resultados comparables a los obtenidos por simulación, permite usar esta aproximación teórica como una herramienta útil por su relativa rapidez de cómputo y precisión (Lado et al., 1983; Lado, 1973; Gil-Villegas et al., 1995; Talbot et al., 1986). Sin embargo, no ha habido una aplicación para fluidos de petróleo y específicamente en la descripción de la precipitación de asfaltenos.

Por otro lado, los modelos de ecuaciones de estado que han descrito la precipitación de asfaltenos, han tenido enfoques diferentes en su manera de representar o modelarlos en el petróleo. Por ejemplo: como entidades moleculares disueltas en el aceite, como partículas coloidales, o una combinación de ellas. De esta manera, se han propuesto diferentes ecuaciones de estado (EOS) teóricas (es decir, basadas en la termodinámica molecular) del sistema asfalteno – aceite (Islam, 1994). Estas aproximaciones se pueden clasificar en tres grupos. El primero propuesto por Hirschberg et al., 1984, es un modelo de solubilidad molecular. El segundo fue propuesto por Leontaritis y Mansoori (Leontaritis y Mansoori, 1989; Leontaritis, 1988) y es el modelo coloidal. El tercero propuesto por Wu et al., 1998, 2000, combina la descripción molecular con la coloidal, incorporando elementos de teorías modernas del estado líquido, como SAFT [Chapman et al., 1989, 1990; Gil-Villegas et al., 1997]. Para esta última aproximación, el uso de esta ecuación de estado en la predicción del equilibrio de fases de soluciones que contienen asfaltenos, resinas y el medio restante alifático – aromático del petróleo crudo, ha tenido una buena comparación con datos experimentales de envolventes de fase (Wu et al., 1998, 2000; Buenrostro-González, 2002; Ting et al., 2003).

En este trabajo de tesis, se desarrolla un modelo termodinámico de ecuación de estado, basado en información microscópica de los mecanismos de interacción moleculares, con el fin de predecir la solubilidad de asfaltenos en el petróleo crudo. De esta manera, este trabajo de tesis toma la información obtenida de los estudios de la modelación y la simulación molecular de los asfaltenos y su relación con las demás entidades en el aceite, para establecer un puente de conocimiento transferible entre el detalle molecular de estas especies y el desarrollo de una nueva ecuación de estado predictiva alimentada con esta información microscópica, para describir propiedades macroscópicas de la precipitación de los asfaltenos. Para este propósito, en el capítulo 2, se presentan las generalidades de la modelación y simulación molecular para sistemas que contienen asfaltenos y resinas y se plantean las características de los métodos de Mecánica Molecular y Dinámica Molecular que se emplearon para los cálculos microscópicos y mesoscópicos, respectivamente. En el capítulo 3, se muestran los resultados obtenidos de la minimización de la energía potencial total (Mecánica Molecular) de los modelos moleculares de asfaltenos y resinas, así como sus potenciales de interacción en vacío. Posteriormente, se calcularon los potenciales de

interacción perturbados por una constante dieléctrica efectiva, cuyo valor emula medios desde muy precipitantes hasta muy dispersantes. Los resultados de esta parte de la investigación son novedosos, y fueron publicados en una revista con arbitraje internacional. En el capítulo 4 se presenta un estudio del fenómeno de la agregación de asfaltenos en diferentes medios mediante dos metodologías. La primera a través de cálculos de Dinámica Molecular y la segunda por la Teoría de Ecuaciones Integrales, en ambas metodologías el efecto del medio disolvente sobre las interacciones moleculares se hace evidente en la estabilidad coloidal del sistema, mediante los cálculos de Dinámica Molecular. Se estudió el papel peptizante de las resinas que actúan como co-disolventes o estabilizantes de los asfaltenos al variar su concentración en número de partículas presentes en los dos tipos de cálculos. Se muestran los resultados de las funciones de distribución radial de asfaltenos y resinas y la determinación del coeficiente de autodifusión de asfaltenos por Simulación de Dinámica Molecular, así como el cálculo del potencial de la fuerza promedio, cuya información termodinámica es empleada en una teoría de líquidos, para desarrollar un modelo de ecuación de estado descrito en el capítulo 5. Los resultados de esta parte contribuyen al conocimiento de la agregación de asfaltenos, así como el desarrollo e implementación de esta metodología de simulación como una herramienta útil en la predicción del poder disolvente de agentes químicos que pueden prevenir o inhibir esa agregación. Dichos resultados fueron publicados en otra revista con arbitraje internacional. En la segunda metodología empleada para el estudio de la agregación de asfaltenos, se presenta el desarrollo de un método alternativo para estudiar la estabilidad de fases de soluciones modelo asfaltano-resina a través de la Teoría de Ecuación Integral HNC (Hypernetted Chain Theory Equation). El método incluye el efecto que tiene el medio considerado como un continuo y que modifica las interacciones de asfaltenos y resinas, se presentan los resultados de los límites de estabilidad de este tipo de dispersiones, la distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos y las funciones de distribución radial obtenidos por este tipo de aproximación para diferentes grados de agregación. Dicho resultado sirvió para calcular la presión osmótica de la mezcla asfaltano-resina a través de la definición del virial a diferentes condiciones de densidad de la mezcla y concentración de asfaltano. De esta parte se puede concluir que la teoría de Ecuaciones Integrales puede ser una herramienta de cálculo relativamente rápida para obtener información estructural de los

agregados de asfaltenos obtenidos por simulación molecular y acotar las zonas de estabilidad termodinámica o curvas espinodales de las soluciones asfaleno-resina en medios característicos. De tal forma, los resultados de esta metodología constituyen una nueva alternativa para estudiar la agregación de estas entidades pesadas del petróleo, cuya disponibilidad en la literatura resulta escasa o nula en la mayoría de las ocasiones y que serviría para generar la información necesaria para desarrollar modelos predictivos de este tipo de fenómeno de agregación. Por lo tanto, estos resultados fueron publicados en otra revista con arbitraje internacional. En el capítulo 5, se sitúa a la ecuación de estado propuesta, en el contexto de los diferentes modelos termodinámicos utilizados para predecir la precipitación de asfaltenos. A continuación, se plantea el modelo simplificado para el sistema asfaleno-resina-aceite, junto con la ecuación de estado basada en los cálculos moleculares expuestos en los capítulos previos. Posteriormente, se describe el algoritmo de solución simultáneo del balance de materia y el equilibrio de fases a resolver, terminando con la presentación y discusión de los resultados obtenidos con el modelo de ecuación de estado para el cálculo de una curva de titulación de una solución asfaleno-tolueno-heptano. En seguida, se discuten algunas posibles líneas de trabajo a futuro para modificar y mejorar los resultados mostrados en este trabajo de tesis. Finalmente, se presentan tres apéndices. El primero, define el concepto de petróleo crudo y las principales fracciones en que puede ser dividido, después se establecen las definiciones operativas de la fracción asfaleno y resina del petróleo. En el apéndice 2, se describe la parte experimental de esta tesis donde se determina la densidad y concentración, cuyos resultados son utilizados en el estudio de la agregación de asfaltenos mediante Simulación Molecular y Ecuaciones Integrales. El tercer apéndice muestra el desarrollo del primer término de la energía libre de Helmholtz perturbada, que proviene de la mezcla de modelos de potenciales de la fuerza promedio discretizados en pozos cuadrados atractivos y hombros cuadrados repulsivos.

CAPÍTULO 2

MODELACIÓN Y SIMULACIÓN MOLECULAR DE ASFALTENOS Y RESINAS.

2.1 INTRODUCCIÓN

Los estudios de modelación y simulación molecular se han incrementado en su aplicación al fenómeno de agregación de asfaltenos. De tal forma, aprovechando la experiencia y los resultados obtenidos de estos estudios, este trabajo de tesis apunta en una primera parte al cálculo de los potenciales de interacción binarios ente asfaltenos y resinas. Como segunda parte, para estudiar la agregación de los asfaltenos en un proceso dinámico y mesoscópico, los potenciales de interacción calculados, son introducidos en un algoritmo de Dinámica Molecular para calcular propiedades estructurales (función de distribución radial) y propiedades dinámicas (coeficiente de autodifusión de asfaltenos) del fluido (asfalteno-resina-medio). La primera propiedad no sólo da información de la estructura del fluido, sino que permite determinar una propiedad termodinámica importante para los fines de esta tesis, el potencial de la fuerza promedio. Con este potencial se tendrán las bases para el desarrollo del modelo termodinámico de ecuación de estado con información del detalle molecular de las especies involucradas (asfaltenos-resinas-medio) y que se describirá detalladamente en el capítulo 5. A continuación, se presentan las generalidades en la descripción de los métodos de Mecánica Molecular y Dinámica Molecular usados en este trabajo de tesis.

2.2 MECÁNICA MOLECULAR.

Para estudiar el comportamiento de los asfaltenos y resinas en el aceite desde el punto de vista de la naturaleza física de sus interacciones moleculares, se llevó a cabo un estudio del modelamiento molecular de estructuras modelo propuestas para resinas y asfaltenos. Para

esto, los cálculos se basaron en el método de Mecánica Molecular o cálculos de campo de fuerza, en donde se pueden emplear sistemas con un número relativamente grande de átomos en estas estructuras moleculares (>100 átomos), y permite obtener conformaciones estables de mínima energía que son usadas para el cálculo de los potenciales de interacción. Sin embargo, es importante mencionar que los cálculos de Mecánica Molecular, no proveen propiedades que dependan de los cambios en la distribución electrónica de los átomos en una molécula, como es la formación o destrucción de enlaces entre los átomos en el esquema de los cálculos de mecánica cuántica (Leach, 1996). Este último procedimiento, requiere de un costo en computo mucho mayor que los cálculos de campos de fuerza, por el enorme número de partículas a considerar. Siendo este tipo de cálculos ignorados, para poder considerar sistemas moleculares de varios cientos de átomos como es el caso de los modelos de asfaltenos y resinas empleados en esta tesis.

Los cálculos de Mecánica Molecular o campos de fuerza, están basados en modelos relativamente simples que involucran las coordenadas y parámetros ajustables de contribuciones a la energía potencial total del sistema en términos de distancias de enlaces, ángulos entre enlaces y fuerzas de atracción y/o repulsión entre átomos. Generalmente, los parámetros se determinan mediante cálculos *ab initio* o información experimental espectroscópica; asociados a frecuencias de vibración, torsión, etc. Todo esto asociado a una estructura molecular específica, la cual puede considerarse como parte de un grupo característico en moléculas grandes. En la figura 2.1, se esquematizan los modelos que conforman a un campo de fuerza y que representan las interacciones de las partículas estudiadas.

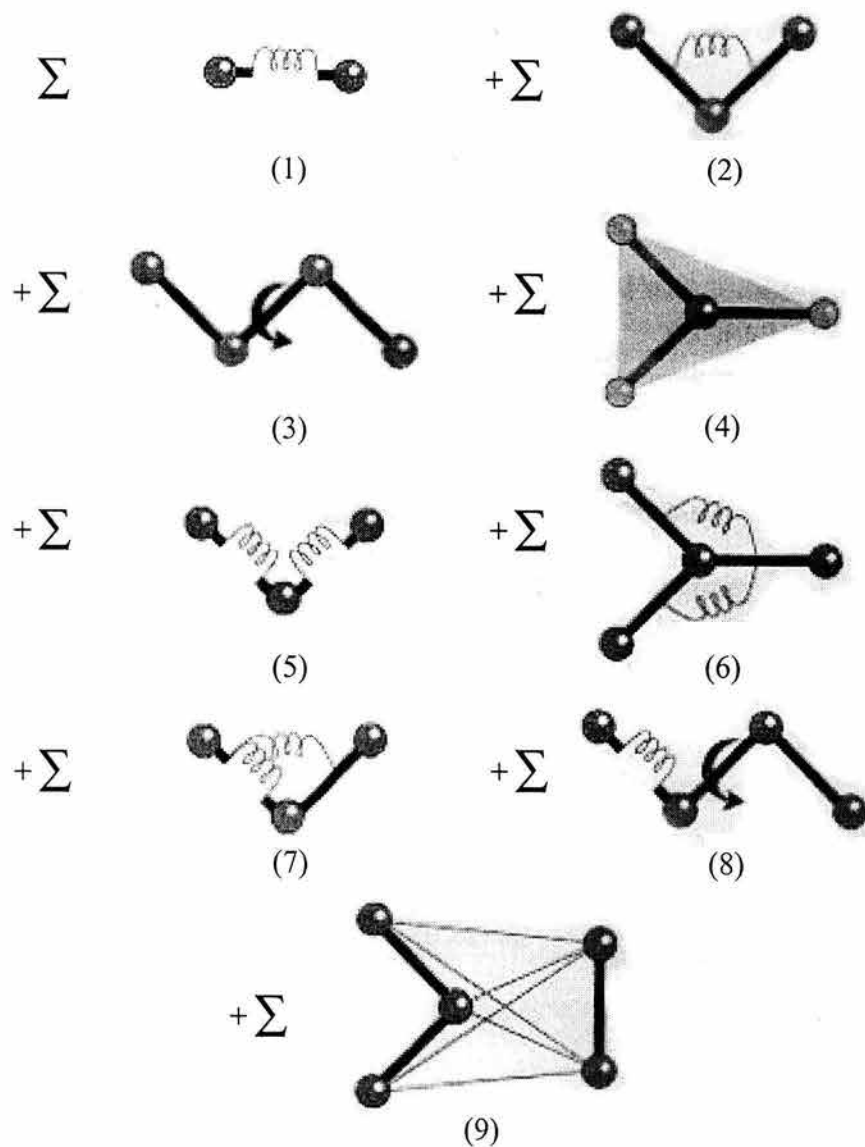


Figura 2.1 Ilustración gráfica de los términos en un campo de fuerza.

Los Campos de Fuerza se construyen como una combinación de una o más de estas 9 contribuciones. Este campo de fuerza describe las fuerzas intra e ínter moleculares, como se establece en el campo de fuerza, COMPASS (Condensed – phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies; Molecular Simulation Inc (MSI), 1996) usado en los cálculos de Mecánica Molecular y que han sido validados ampliamente con datos experimentales para moléculas aisladas y en fases condensadas con aplicación en materiales inorgánicos y mezclas de sistemas orgánicos (Sun, 1998; Mayo et al., 1990;

Allinger et al., 1991). En este trabajo, el campo de fuerza esta constituido por las 9 contribuciones, a saber:

$$E = \sum_b [k_1(b-b_0)^2 + k_2(b-b_0)^3 + k_3(b-b_0)^4] + \quad (1)$$

$$+ \sum_\theta [k_4(\theta-\theta_0)^2 + k_5(\theta-\theta_0)^3 + k_6(\theta-\theta_0)^4] + \quad (2)$$

$$+ \sum_\phi [k_7(1-\cos\phi) + k_8(1-2\cos\phi) + k_9(1-3\cos\phi)] + \quad (3)$$

$$+ \sum_\chi k_{10}(\chi-\chi_0)^2 + \quad (4)$$

$$+ \sum_{b,b'} k_{11}(b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{b,\theta} k_{12}(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_{b,\phi} k_{13}(b-b_0)(1-\cos\phi) + \sum_{\theta,\theta'} k_{14}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \quad (5-8)$$

$$+ \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (9)$$

La primera suma (1) modela la interacción entre pares de átomos enlazados, en donde (b) es el valor de la distancia instantánea entre átomos. La segunda contribución (2) modela el ángulo formado entre tres átomos, en donde (θ) es el valor del ángulo instantáneo formado entre enlaces. La tercera contribución (3) modela como la energía cambia cuando los enlaces entre átomos rotan, en donde (ϕ) es el valor del ángulo de torsión instantáneo entre enlaces. Y la cuarta contribución (4), modela la energía para mantener fijos a los átomos en un plano dado, en donde (χ) es el valor del ángulo instantáneo formado entre enlaces de átomos y un plano. Las siguientes cuatro contribuciones (5-8) son los términos cruzados que toman en cuenta las combinaciones de las interacciones de los cuatro tipos primeros. Los dos últimos términos (9) representan las interacciones de no-enlace, las energías electrostáticas o de Coulomb y las atractivas / repulsivas de van der Waals, respectivamente. Los parámetros $k_1 - k_{14}$, b_0 , θ_0 , ϕ_0 , χ_0 , son los valores de “equilibrio” y que se usan como referencia en la desviación que tienen los valores instantáneos en la expresión (campo de fuerza) de la energía potencial a minimizar. Estos valores de “equilibrio” pueden ser obtenidos de ajustes empíricos, de cálculos ab initio o de datos experimentales y son característicos del campo de fuerza empleado.

2.2.1 MÉTODOS DE MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA POTENCIAL.

En los métodos de modelación molecular, uno puede estar interesado en calcular los puntos mínimos de la superficie de energía potencial. Dichos puntos son los estados estables del sistema, cualquier movimiento lejos de un mínimo, da una configuración con una energía más alta. Puede haber un gran número de mínimos en la superficie de energía potencial, pero el mínimo con la más baja energía es conocido como el mínimo global de energía (Frenkel y Smit, 1996). En la figura 2.2, se observa un corte de la hipersuperficie (superficie de energía potencial) que contiene varios mínimos locales. Para identificar aquellas geometrías del sistema que corresponden a los puntos mínimos en la superficie de energía, se usan algoritmos de minimización. Los procesos de minimización en mecánica molecular son casi siempre llevados a cabo en coordenadas cartesianas (Leach, 1996). Para las funciones matemáticas simples, el mínimo de una función puede ser encontrado usando métodos de cálculo estándar. Sin embargo, para sistemas moleculares es difícil debido que la energía varía de manera muy compleja con sus coordenadas. De esta manera, el mínimo es localizado usando métodos numéricos, los cuales cambian gradualmente las coordenadas para producir configuraciones con menor energía hasta que se alcanza el mínimo. Estos algoritmos pueden clasificarse en dos grupos, aquellos que usan derivadas con respecto a las coordenadas y los que no. El algoritmo ideal es aquel que provee la respuesta más exacta y más precisa, manteniendo un compromiso entre la rapidez del cálculo y la exactitud de los resultados.

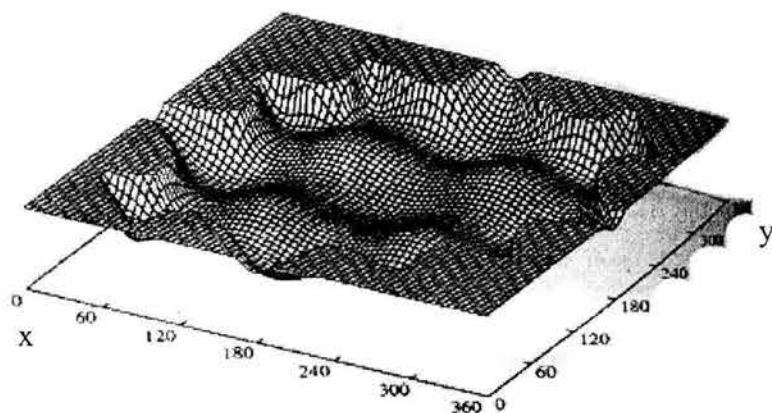


Figura 2.2 Superficie de energía potencial con algunos mínimos.

El proceso de minimización de la energía total en una molécula se establece en dos partes (MSI, 1996). Primero, se requiere una ecuación que describa la energía del sistema como función de sus coordenadas cartesianas y que son evaluadas a una configuración dada. Segundo, la conformación es ajustada al valor más bajo posible de la función objetivo (campo de fuerza). De esta forma puede ser encontrado un mínimo después de un proceso iterativo que dependerá de la naturaleza del algoritmo, de la forma de la función objetivo y del tamaño de la molécula. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de minimización es un compromiso entre el tiempo requerido para evaluar la función objetivo y el número de iteraciones necesarias para la convergencia.

Los métodos usados en este trabajo de tesis, incluidos en el software (MSI, 1996) en el que se llevaron a cabo los cálculos, fueron el descenso más brusco, gradiente conjugado y Newton-Raphson. El primer método, se caracteriza por ser un método lento para la convergencia, pero robusto en cuanto a la eficacia de localización de mínimos de energía. Es usado cuando los gradientes son muy grandes y las configuraciones están muy lejos del mínimo. De hecho, su aplicación es empleada en las primeras etapas del proceso de minimización, para posteriormente cambiar a un método más refinado. Los métodos de gradiente conjugado y Newton-Raphson son catalogados como métodos de convergencia rápida y eficientes en alcanzar el mínimo de energía (Leach, 1996). Éstos tienen la ventaja de proveer información de las derivadas de la energía con respecto a las coordenadas de los átomos. La selección de cualquiera de los métodos será función de la capacidad de almacenamiento de la información (configuraciones, energía), la disponibilidad de

almacenar las derivadas numéricas y la eficiencia del método. Por ejemplo, sistemas con miles de átomos, podrían presentar problemas de memoria al calcular la inversa de la matriz que contiene a las segundas derivadas, como es el caso del algoritmo de Newton-Raphson (Leach, 1996). De tal forma, este método es recomendado para cálculos de mecánica molecular en pequeñas moléculas (menor de 100 átomos).

2.3 DINÁMICA MOLECULAR.

La simulación de Dinámica Molecular (DM) es una técnica para permite calcular propiedades de equilibrio y transporte de un sistema clásico de muchos cuerpos. El término clásico, se refiere a que se asume que los movimientos de las partículas constituyentes, obedecen las leyes de la mecánica clásica (2ª ley de Newton) y los efectos cuánticos no son tomados en cuenta (Leach, 1996). Esta técnica es similar al método usado para hacer experimentos. Primero se prepara el material a estudiar, luego se colocan los dispositivos a medir la o las propiedades y finalmente se mide la propiedad, la cual, al inicio presenta grandes fluctuaciones hasta que después de un mayor tiempo, las oscilaciones son mínimas y se puede tomar como válido el valor medido. Similarmente, en DM, inicialmente se deben condicionar los parámetros que requiere esta técnica como selección del sistema modelo conformado por N -partículas y resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para ese sistema, hasta que las propiedades no presentan grandes cambios u oscilaciones. Finalmente, después de esa etapa de equilibración, se puede calcular el valor de la propiedad promediada en el ensamble durante el tiempo posterior al equilibrio (Frenkel y Smit, 1996).

2.3.1 ENSAMBLE NVT

Cuando se desea determinar el valor de una propiedad A de un sistema de N - partículas, el valor instantáneo de esta propiedad fluctúa alrededor de un valor medio que es, justamente, el valor esperado de una medición. Este valor de A es un *promedio en el tiempo* (Díaz-Peña,

1979). Si un sistema evoluciona a un tiempo infinito, este sistema exploró todo el espacio fase permitido y, por lo tanto, un promedio sobre todas las configuraciones debe de dar un valor promedio para A idéntico al promedio en el tiempo de A . Esto es conocido como el teorema de ergodicidad (Frenkel y Smit, 1996). Por consiguiente, de acuerdo al teorema ergódico, este promedio temporal, es equivalente a un *promedio en el ensamble* o simplemente *ensamble* (Frenkel y Smit, 1996; Leach, 1996). Así, el promedio de la propiedad A se determina sobre todas las posibles configuraciones o réplicas del sistema. En el ensamble canónico o NVT, las réplicas del sistema están en contacto con un reservorio de temperatura, el volumen y el número de partículas total en el sistema permanecen constante. Para el estudio de la agregación de asfaltenos y el efecto estabilizante de las resinas, se utilizó este ensamble NVT. Por otra parte, dado que en este trabajo se enfocará, más adelante, en el estudio de los coeficientes de difusión dependientes del tiempo para el asfalteno, es entonces necesario disponer de una herramienta que permita explorar el ensamble NVT a través de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento que rigen al sistema. En particular, se está haciendo referencia al algoritmo para la simulación de la agregación de los asfaltenos por Dinámica Molecular. Para llevar a cabo este tipo de simulaciones a temperatura constante, se usó el esquema de escalamiento de las velocidades de las partículas, de tal manera que las variaciones en las velocidades se ajustan apropiadamente para mantener la temperatura correcta (MSI, 1996). Existen varios métodos para llevar a cabo este control de temperatura, pero el que se usó en los cálculos de Dinámica Molecular es el método de Nosé (Frenkel y Smit, 1996).

2.3.2 MÉTODOS DE INTEGRACIÓN EN DINÁMICA MOLECULAR.

En los cálculos de DM, las configuraciones del sistema son generadas integrando la segunda ley del movimiento de Newton. Partiendo de la forma analítica más simple de esta expresión se tiene que,

$$F_i(t) = m_i a_i(t)$$

E.2.1

donde F_i es la fuerza, m_i es la masa de la partícula y a_i es la aceleración de la partícula i . La fuerza en una partícula puede ser calculada a partir de la derivada de la energía potencial V con respecto a las coordenadas r_i

$$-\frac{\delta V}{\delta r_i} = m_i \frac{\delta^2 r_i}{\delta t_i^2} \quad \text{E.2.2}$$

La técnica para integrar y generar las trayectorias de las partículas usada en este trabajo fue la de diferencias finitas. Todos los algoritmos que usan diferencias finitas para integrar las ecuaciones de movimiento (*Verlet*, *Beeman*, *salto de rana [leap-frog]*, *velocity Verlet*), suponen que las posiciones y propiedades dinámicas (velocidades, aceleraciones básicamente) pueden ser aproximados como series de Taylor (Leach, 1996):

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 c(t) + \dots$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 c(t) + \dots$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + \delta t b(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 c(t) + \dots$$

$$b(t + \delta t) = b(t) + \delta t c(t) + \dots$$

donde v es la velocidad (la primera derivada de las posiciones de las partículas $(r(t))$ con respecto al tiempo, a es la aceleración (la segunda derivada), b es la tercera derivada y así sucesivamente. δt es el intervalo de tiempo empleado.

Para este trabajo se usó el algoritmo *Velocity Verlet* (Tuckerman et al., 1992). Como en el caso de los algoritmos de minimización, el método integrador óptimo es aquel que consuma los menores recursos computacionales, que evalúe la energía una sola vez por cada δt y que permita el uso de δt relativamente grandes.

2.3.3 PARÁMETROS EN LA SIMULACIÓN DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS POR DINÁMICA MOLECULAR.

A continuación se mencionan brevemente los parámetros requeridos en una simulación de Dinámica Molecular. Para una descripción más extensa se puede revisar otros textos (Frenkel y Smit, 1996, Leach, 1996). Un importante parámetro en los algoritmos de integración es el intervalo o paso de tiempo δt . Valores pequeños de este parámetro, dan lugar a un mayor tiempo de computo y se cubrirá una menor área del ensamble. Valores muy grandes del parámetro δt , pueden provocar inestabilidades en el proceso de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento. De esta manera, debe haber un compromiso entre un aceptable calculo de la trayectoria y una buena cobertura de la superficie de energía (Frenkel y Smit, 1996).

Por otro lado, se requiere asignar las condiciones configuracionales y cinéticas iniciales del sistema. La configuración inicial es una configuración válida para el sistema pero arbitraria (Leach, 1996). Una manera de construir la configuración inicial, es colocar las partículas en un arreglo cúbico cristalino, como se muestra en la figura 2.3. Las velocidades iniciales son asignadas en forma estocástica con una distribución de Maxwell-Boltzmann. Esto se puede lograr usando un buen generador de números aleatorios (Leach, 1996) con distribución Gaussiana de media cero y desviación estándar igual a $\sqrt{kT/m}$. Donde k , es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en K y m es la masa de las partículas.

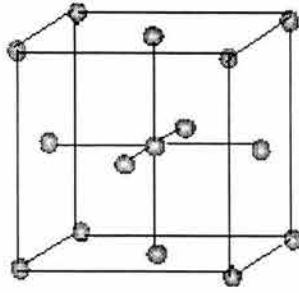


Figura 2.3 Arreglo cúbico cristalino como configuración inicial en DM.

Dado que el sistema a usar en el experimento numérico es pequeño (de 300 a 1700 partículas de asfaltenos y resinas), es necesario usar condiciones periódicas de frontera a la caja de simulación, con el propósito de representar un sistema infinitamente más grande. Las condiciones periódicas de frontera son tales que las partículas experimenten fuerzas como si estuvieran en un fluido de dimensiones macroscópicas. Existen algunas celdas periódicas usadas en simulación, como la celda cúbica, el octaedro truncado, el prisma hexagonal y el dodecaedro rómbico, mostradas en la figura 2.4 (Leach, 1996). La idea es que el número de partículas en la celda se mantenga constante, tal que si una partícula deja la celda, una partícula imagen ingresa del lado opuesto.

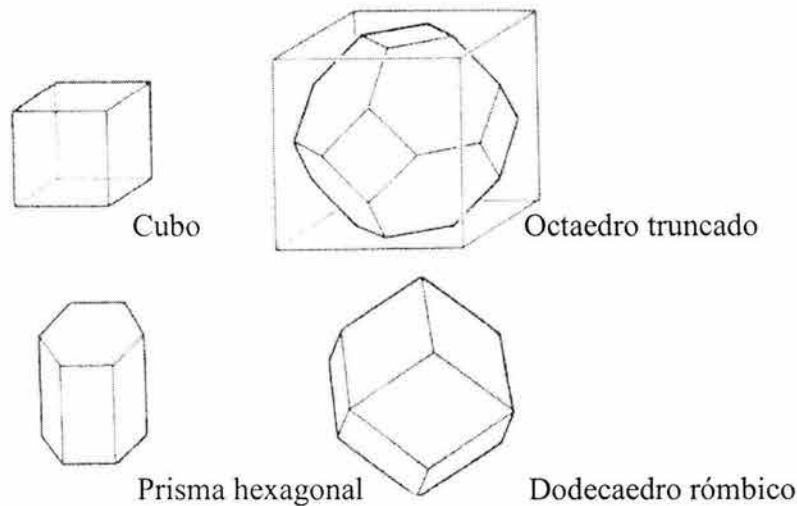


Figura 2.4. Celdas periódicas usadas en simulación molecular.

Finalmente, junto con los anteriores parámetros de la simulación, se suman otros más como, la forma funcional del potencial de interacción intermolecular, el número de partículas a considerar, N , la concentración de las especies que interactúan, x , la densidad de partículas en el ensamble empleado, ρ^* . De esta manera, se tienen las variables necesarias para iniciar el cálculo por DM.

En los capítulos posteriores, se emplearán explícitamente los elementos de estas metodologías para el problema que nos ocupa.

CAPÍTULO 3

INTERACCIONES DE ASFALTENOS Y RESINAS*

3.1 INTRODUCCIÓN.

Este capítulo trata sobre el estudio de las interacciones intra e intermoleculares de las estructuras modelo propuestas para asfaltenos y resinas, para obtener sus conformaciones de equilibrio y los potenciales de interacción respectivos. En este sentido, el método de Mecánica Molecular es una herramienta útil que permite optimizar las estructuras moleculares, así como calcular los potenciales de interacción intermoleculares requeridos.

En esta parte del trabajo se obtienen los potenciales de interacción entre pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina(A-R) y resina-resina (R-R), a partir de cálculos de Mecánica Molecular, aprovechando los campos de fuerza existentes para la modelación de estructuras complejas, como las que caracterizan a los sistemas bajo estudio.

Para llevar a cabo este cálculo, se han hecho algunas suposiciones:

- i) Una vez optimizada la estructura molecular de un tipo de asfalteno y resina específico, ésta se considera fija con el propósito de calcular las interacciones intermoleculares entre parejas A-A, A-R y R-R en función solamente de la distancia relativa entre ellas y para una orientación relativa dada. Los potenciales intermoleculares correspondientes son inicialmente construidos en el vacío.
- ii) El efecto del medio es tomado en cuenta considerándolo como un continuo de constante dieléctrica conocida, de manera que las interacciones Coulómbicas y de van der Waals en el vacío son escaladas de acuerdo con la constante dieléctrica asociada al medio.

*El contenido de este capítulo fue publicado en:

Ortega-Rodriguez, A. Cruz, S.A., Ruiz-Morales, Y. and Lira-Galeana, C. "Interaction Energy in Maya Oil Asphaltenes: A Molecular Mechanics Study". *Petroleum Science and Technology*, **19**, 1&2, 245-256, (2001).

3.2 CONSTRUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES DE ASFALTENOS Y RESINAS MEDIANTE CÁLCULOS DE MECÁNICA MOLECULAR.

Estudios espectroscópicos de fracciones del petróleo que contienen asfaltenos y resinas, han demostrado que los modelos de estructuras moleculares pueden variar entre crudo y crudo, aún inclusive dentro de la misma zona de producción para un tipo de crudo (Leontaritis y Mansoori, 1989). Sin embargo, prevalecen en común algunas características generales como regiones aromáticas bien definidas, cadenas laterales alifáticas y heteroátomos (N, S, O) (Speight, 1999, Kowalewski et al., 1996). Para el caso de asfaltenos, se han propuesto algunos modelos moleculares (Yen et al., 1961; Ravey et al., 1988; Strausz et al., 1992; Altamirano et al., 1986; Zajac et al., 1994; Murgich et al. 1996), para diferentes clases de petróleos y usando diferentes técnicas de elucidación estructural. En este trabajo, se usaron dos tipos de modelos estructurales de asfaltenos. El primero, corresponde a una de las primeras estructuras obtenidas y reportadas experimentalmente por Altamirano et al., (1986) para un crudo mexicano tipo Maya. Esta es una estructura molecular particularmente grande (630 átomos, con regiones aromáticas extensas y largas cadenas alifáticas), cuya esquematización original se encuentra en la figura A.2a del Apéndice A. Otro modelo de estructura empleado para crudo Maya, es el reportado por Zajac et al., (1994), el cual fue obtenido mediante técnicas experimentales más recientes y cuyas dimensiones son considerablemente menores a la del primero (ver esquema original en la figura A.2b del Apéndice A). Ambas estructuras difieren en tamaño, composición y peso molecular, constituyendo dos especies de interés para el estudio del fenómeno de agregación y sobre el efecto del tamaño de estas componentes en dicho fenómeno. Como se verá más adelante, los resultados obtenidos mediante simulación molecular muestran características cualitativas similares de agregación para los dos modelos. Para el caso de las resinas, hasta este momento, no se dispone de modelos moleculares de crudos mexicanos; por lo que se adoptó la estructura propuesta por Murgich et al., (1999) a partir de un crudo canadiense tipo Athabasca (ver esquema original en la figura A.2c del Apéndice A).

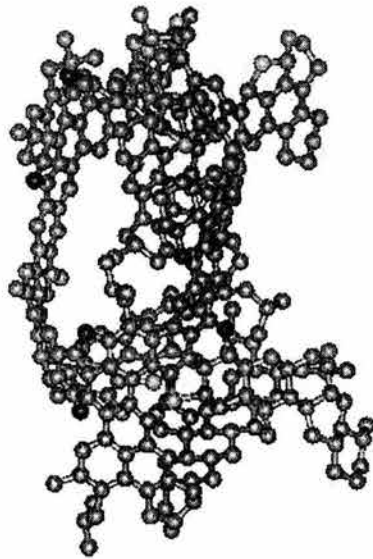
Las estructuras moleculares para asfalteno y resina, mencionadas anteriormente, fueron construidas usando el módulo BUILDER del software INSIGHTII (MSI, 1996). Una vez

que la estructura molecular fue generada, ésta se optimizó buscando el mínimo local más cercano de la superficie de energía potencial correspondiente, mediante el método de Mecánica Molecular (MM) usando el modulo DISCOVER 3.0 (MSI, 1996). Los cálculos fueron llevados a cabo en vacío y el campo de fuerza utilizado fue COMPASS (MSI, 1996), por estar calibrado para este tipo de sistemas moleculares orgánicos. Para el caso del modelo de asfalto, se usó el método de gradiente conjugado para minimizar la función objetivo (energía potencial), mientras que para la resina fue usado el método de Newton-Raphson (ver Sección 2.2.1 del Capítulo 2). En la tabla 3.1, se presenta en forma resumida la lista de parámetros utilizados en el cálculo de Mecánica Molecular para la optimización de las estructuras de asfaltos y resina.

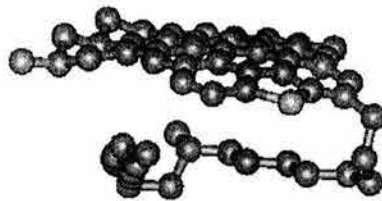
Tabla 3.1 Parámetros utilizados en los cálculos de Mecánica Molecular.

Parámetro	Tipo
Campo de fuerza	COMPASS
Métodos de minimización	Descenso más brusco Gradiente conjugado Newton-Raphson
Constante Dieléctrica	1.0
Número de iteraciones para alcanzar convergencia	100000
Criterio de convergencia	0.001 kcal/mol

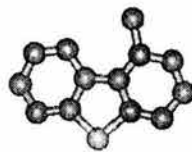
En la figura 3.1(a, b) se representan las estructuras optimizadas para los asfaltos de Altamirano y Zajac, respectivamente. Se puede observar de esta figura, que en el proceso de optimización en el vacío, se produce una configuración compacta, en donde las cadenas alifáticas aparecen contraídas, en contraste con las estructuras correspondientes no optimizadas que se muestran en las figuras A.2 a, b del Apéndice A. Este comportamiento aparece, por que en condiciones de vacío, no existe medio que interfiera en la conformación final de la estructura. En este trabajo, se considera la estructura optimizada en vacío, como parte del modelo a utilizar.



(a) Modelo molecular de asfalteno (Altamirano et al., 1986).



(b) Modelo molecular de asfalteno (Zajac et al., 1994)



(c) Modelo molecular de resina (Murgich et al., 1999)

Figura 3.1. Modelos moleculares para asfalteno (Altamirano et al., 1986; Zajac et al., 1994) y resina (Murgich et al., 1999) obtenidos después del proceso de minimización de energía.

3.3 POTENCIALES DE INTERACCIÓN DE ASFALTENOS Y RESINAS.

3.3.1 Interacción asfalteno-asfalteno.

Habiendo optimizado las estructuras moleculares para asfaltenos y resinas, se procedió a construir las curvas de interacción A-A, A-R y R-R en vacío. Primeramente, se llevó a cabo un muestreo de 25 diferentes orientaciones relativas para cada pareja, calculando la energía de interacción entre ellas para cada orientación y diferentes distancias relativas. Para este fin, se empleó el módulo DOCKING del software INSIGHTII (MSI, 1996). En esta etapa, las estructuras no se relajaron en cada punto del cálculo.

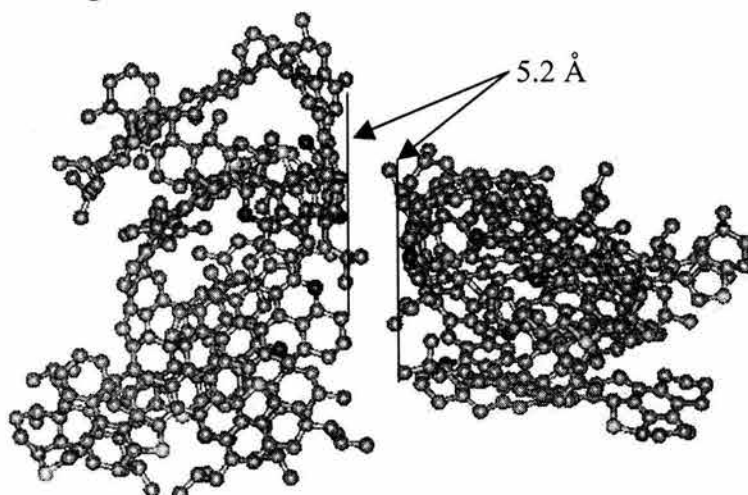
Para la estructura molecular propuesta por Altamirano et al., 1986 (Figura 3.2a), la curva de interacción obtenida fue construida a partir de las distancias entre sus zonas aromáticas expuestas. Mientras que, para el caso de la estructura molecular propuesta por Zajac et al., 1994 (Figura 3.2b), la curva de interacción es función de la distancia entre los centros de masa de cada molécula.

En la figura 3.3, se presentan cinco orientaciones relativas representativas del cálculo de la energía de interacción del sistema asfalteno-asfalteno (Zajac et al., 1994). La orientación a la cual el valor de la energía de interacción es más atractiva y por consiguiente la más estable, se encuentra cuando sus regiones aromáticas son paralelas entre sí. Por otro lado, la orientación que ofrece la mayor interferencia estérica se presenta cuando las cadenas alifáticas se exponen mutuamente.

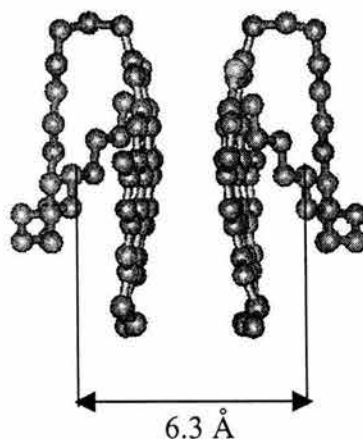
El potencial de interacción correspondiente a la orientación más favorable es el que se empleó en los cálculos subsecuentes, como se discutirá más tarde. Para poder representar analíticamente a esta curva de interacción, y basándose en una expresión que pudiera ser parametrizada y con un significado físico en cada uno de sus términos, se usó la siguiente expresión analítica (Barthelat et al., 1985 a, b):

$$V(r) = \underbrace{\frac{Z_1 Z_2}{r} \left(e^{-\alpha r} + C_1 r e^{-\beta r} \right)}_{\text{Repulsivas e Intercambio}} - \underbrace{\frac{C_2 e^{-\gamma/r^4}}{r^6}}_{\text{Atractivas}} \quad \text{E.3.1}$$

Donde Z_1 y Z_2 , corresponden al número de átomos de cada unidad monomérica y α , β , γ , C_1 , C_2 son los parámetros a ajustar a los valores numéricos de la interacción. El primer término de la ecuación E.3.1, está asociado con las interacciones repulsivas de corto alcance y de intercambio, mientras que el segundo término corresponde a interacciones atractivas de largo alcance (principalmente, interacciones del tipo London-van der Waals). Es importante notar, que el factor exponencial en el termino atractivo actúa como un término de corte para valores pequeños en la distancia (r), definiendo la región de dominio de las interacciones de largo alcance.



(a) Dímero de asfalto (Altamirano et al., 1986)



(b) Dímero de asfalto (Zajac et al., 1994).

Figura 3.2. Conformación anti-alifática A-A, con las regiones aromáticas paralelas y que constituyen la configuración más estable a una distancia de equilibrio (a) 5.2 Angstroms para el modelo propuesto por Altamirano et al., 1986 con respecto a sus zonas aromáticas y (b) 6.3 Angstroms para el modelo propuesto por Zajac et al., 1994 con respecto a sus centros de masa.

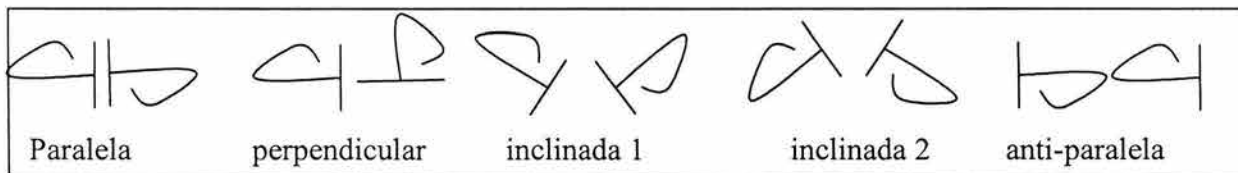
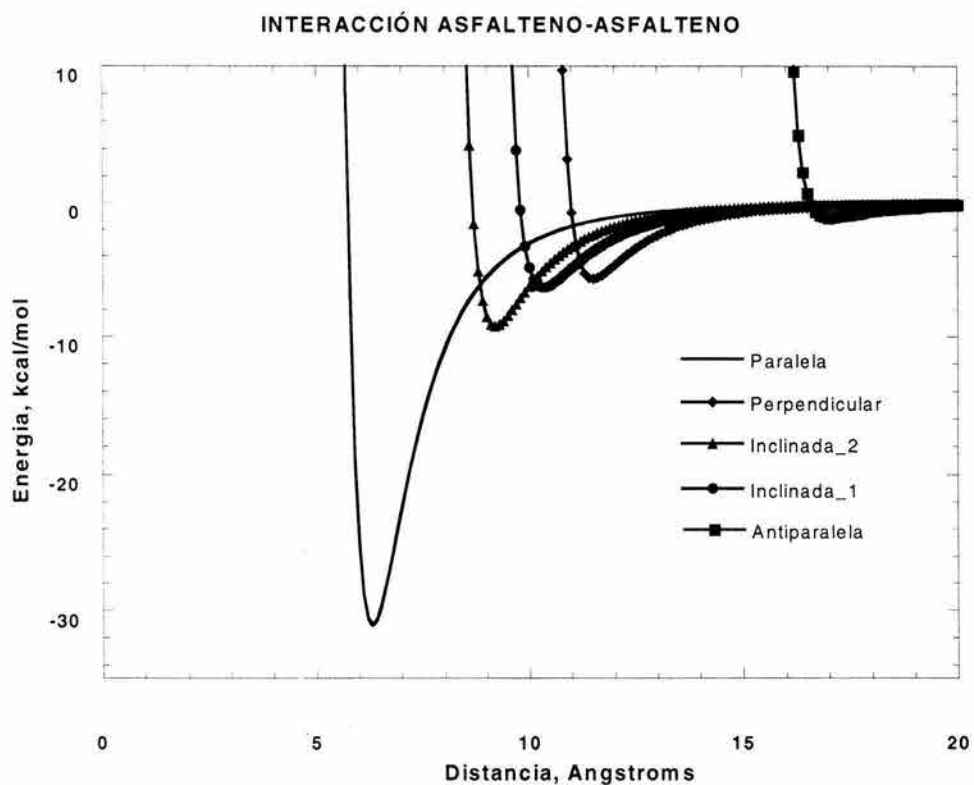


Figura 3.3 Curvas de interacción asfalteno-asfalteno para cinco diferentes orientaciones relativas, utilizando el modelo molecular de Zajac et al., 1994.

A partir de la orientación más favorable (paralela), se construyó el potencial de interacción (cuadrados), para la estructura propuesta por Zajac et al., (1994).

En la figura 3.4, se muestra la curva parametrizada usando la ecuación (E.3.1), (curva continua) y los valores de las constantes de ajuste son presentados en el recuadro. La distancia correspondiente es entre centros de masa de las estructuras de asfalteno.

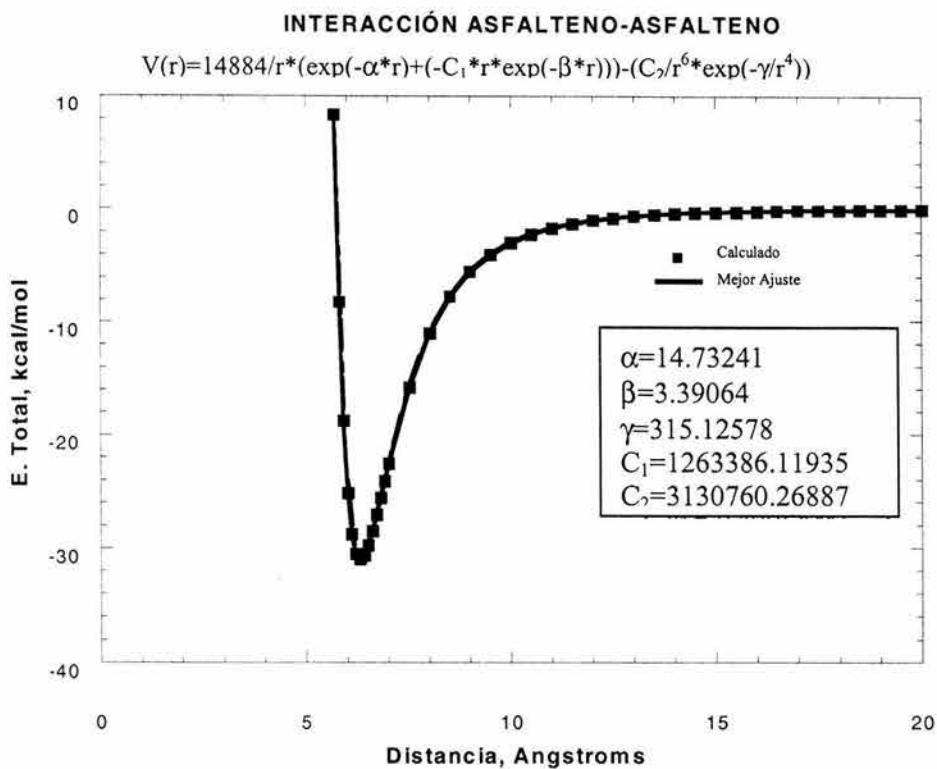


Figura 3.4 Potencial de interacción asfalteno – asfalteno (cuadros) para la conformación paralela (más favorable), utilizando el modelo molecular de Zajac et al., 1994. (—) Expresión parametrizada. Los valores de las constantes en el recuadro corresponden a la ecuación (E.3.1).

De igual forma, para el modelo molecular propuesto por Altamirano et al., 1986, se hizo el muestreo orientacional para la energía de interacción. El resultado fue similar al anterior modelo de asfalteno, la orientación más favorable, es decir, cuando la energía de interacción es más atractiva fue cuando sus regiones aromáticas fueron expuestas de forma paralela. En la figura 3.5, se presenta el potencial de interacción para esta orientación. La distancia corresponde a la de las regiones aromáticas.

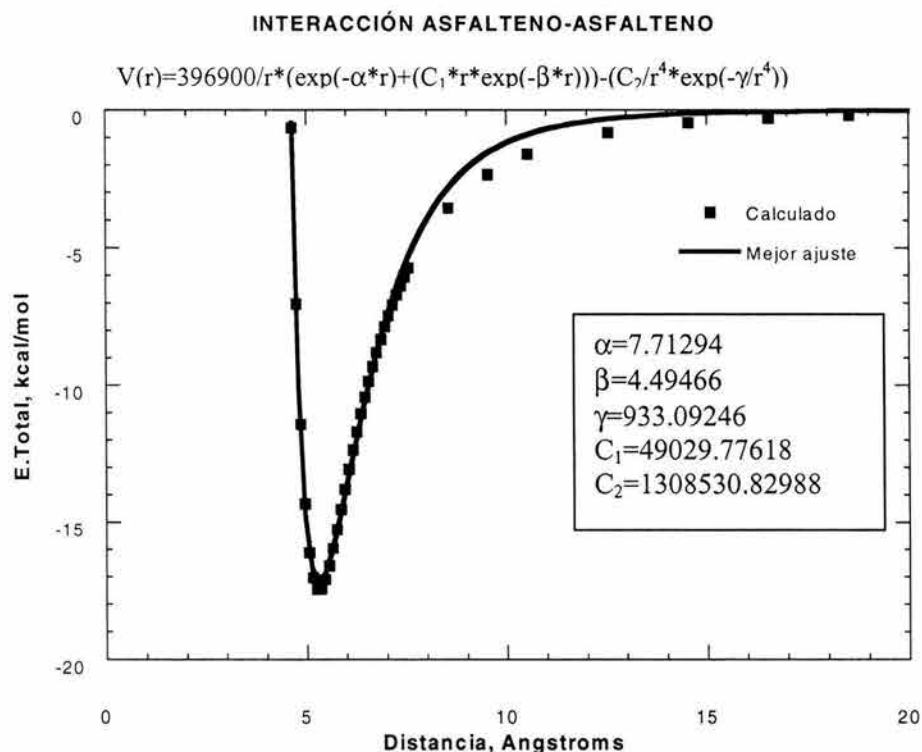


Figura 3.5 Potencial de interacción asfalteno – asfalteno (cuadros) para la orientación paralela (más favorable), utilizando el modelo molecular de Altamirano et al.,1986. (—) Expresión parametrizada. Los valores de las constantes en el recuadro corresponden a la ecuación (E.3.1).

De las figuras 3.4 y 3.5, se observa que la distancia de equilibrio entre las regiones aromáticas es de 6.3 Angstroms con una profundidad del pozo de 31 kcal/mol para el modelo de Zajac et al., 1994. Mientras que para el modelo de Altamirano et al., 1986 (Figura 3.5), la distancia de equilibrio es de 5.2 Angstroms con una profundidad de 17.5 kcal/mol. El papel importante que juegan las regiones aromáticas en la conformación estable del dímero, está de acuerdo con los cálculos para otros sistemas similares (Rogel et al., 1995; Murgich et al., 1996; Yen et al., 1961). En estos trabajos, las distancias de equilibrio obtenidas para dímeros de estructuras de asfaltenos obtenidos de diversos crudos en su conformación de menor energía están en el intervalo de 3 a 6 Angstroms.

3.3.2 Interacción asfalteno-resina.

El mismo procedimiento fue seguido para calcular la interacción Asfalteno-Resina (A-R). Se llevó a cabo el muestreo de diferentes orientaciones para el cálculo de la energía de interacción y se encontró que la orientación favorable se presentó cuando las regiones aromáticas están expuestas ente sí. En la figura 3.6, se muestran los resultados utilizando el modelo molecular propuesto por Zajac et al., 1994 para asfalteno y el modelo de resina propuesto por Murgich et al., 1999. La distancia corresponde entre centros de masa de la estructura de asfalteno y resina.

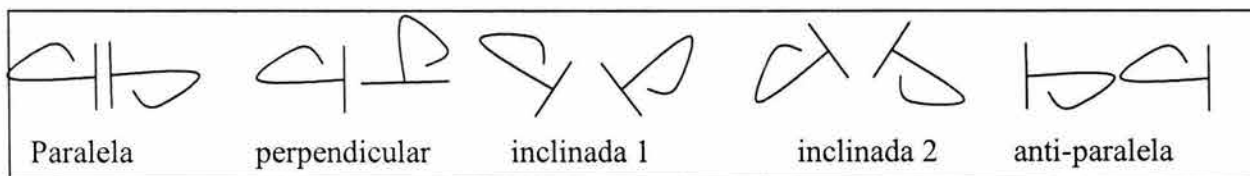
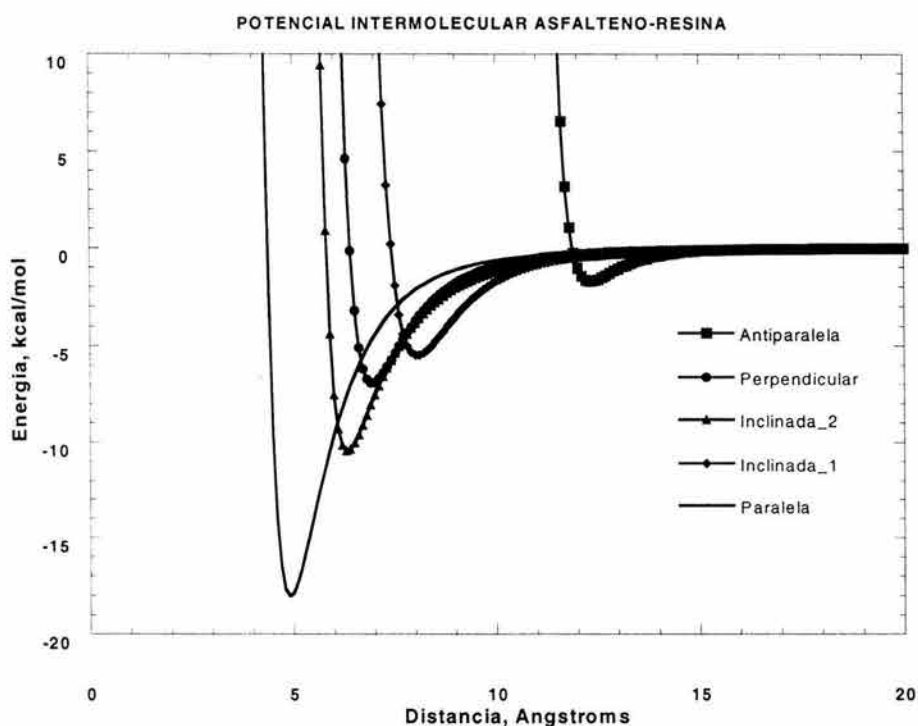


Figura 3.6 Curvas de interacción asfalteno-resina según estructuras propuestas de asfalteno (Zajac et al., 1994) y resina (Murgich et al., 1999) para cinco diferentes orientaciones relativas.

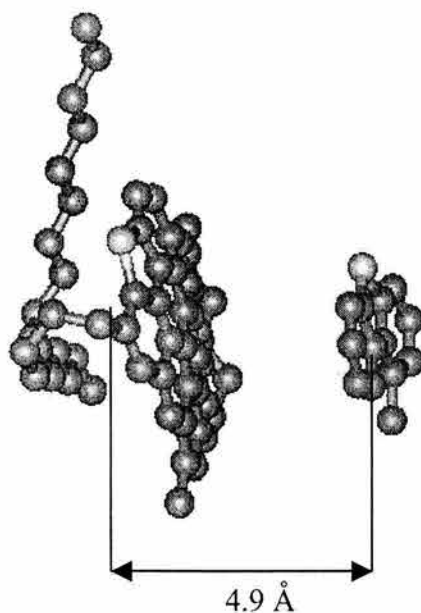


Figura 3.7. Dímero asfalteno-resina en su conformación de equilibrio (ver texto). Distancia relativa de equilibrio de 4.9 Angstroms entre sus centros de masa.

En la figura 3.7, se muestra la conformación más estable del dímero asfalteno – resina, utilizando las estructuras arriba mencionadas. Los resultados de la parametrización del potencial de interacción para esta orientación relativa se muestran en la figura 3.8, en donde la profundidad del pozo resulta de 18 kcal/mol.

Para el caso de la interacción asfalteno-resina usando el modelo de asfalteno propuesto por Altamirano et al., 1986, se encontraron varias posibles estructuras para las conformaciones del dímero. Esto debido a la extensión de las zonas aromáticas expuestas por esta molécula tan grande. Entre las diferentes posibilidades, un subconjunto de orientaciones fue seleccionado para encontrar las regiones aromáticas más expuestas en la estructura del asfalteno. En la figura 3.9, se muestra la visualización de la configuración más estable del dímero asfalteno-resina para este caso. De esta manera, y siguiendo el mismo procedimiento que en el caso descrito para asfaltenos, el correspondiente potencial de interacción fue construido y parametrizado. La figura 3.10, muestra el potencial de interacción parametrizado, en donde se observa que la profundidad del pozo es de 12 kcal/mol.

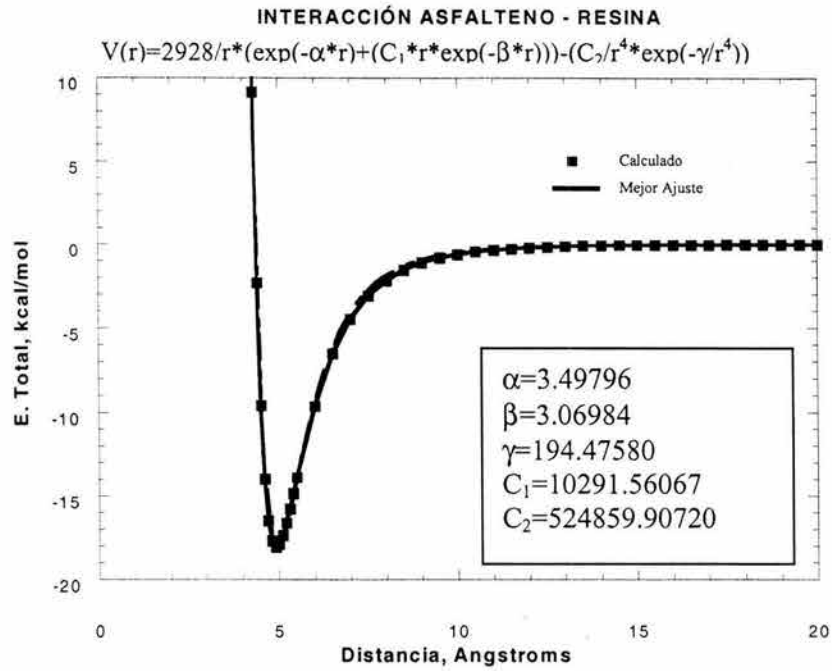


Figura 3.8. Potencial de interacción asfalteno (Zajac et al., 1994)– resina (Murgich et al., 1999) (cuadros). (—) Expresión parametrizada, para la orientación paralela (más favorable). Los valores de las constantes en el recuadro corresponden a la ecuación (E.3.1). La distancia es con respecto a los centros de masa de la estructura de asfalteno y resina.

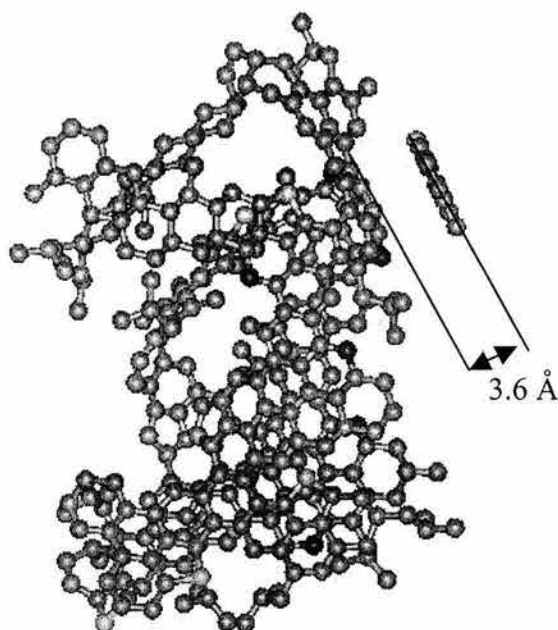


Figura 3.9 Conformación de equilibrio para el dímero asfáltico (Altamirano et al., 1986) – resina (Murgich et al., 1999), en su configuración de menor energía en donde se muestra la distancia relativa de equilibrio de 3.6 Angstroms.

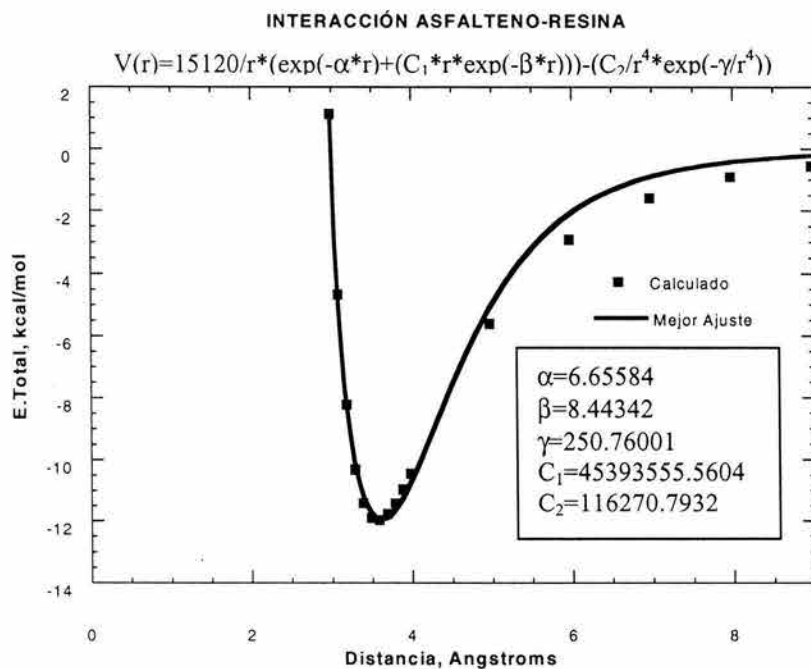


Figura 3.10. Potencial de interacción asfáltico (Altamirano et al.,1986) – resina (Murgich et al., 1999) (cuadros). (—) Expresión parametrizada. Los valores de las constantes en el recuadro corresponden a la ecuación (E.3.1). La distancia es con respecto a sus regiones aromáticas entre las estructuras de asfáltico y resina.

Como se mencionó anteriormente, estos cálculos se llevaron a cabo manteniendo todas las estructuras fijas. En los casos tratados hasta ahora, la repulsión inducida por las cadenas alifáticas para las parejas A-A y A-R condiciona a una conformación semejante a la mostrada en este estudio. En particular, para el caso A-R, la conformación representativa mostrada aquí, está definida principalmente por la región aromática del asfalteno más alejada de las cadenas alifáticas.

3.3.3 Interacción resina-resina.

Finalmente, en la figura 3.11, se muestra la conformación de equilibrio para el dímero resina – resina, cuya configuración de menor energía se presenta cuando sus zonas aromáticas se aproximan en forma paralela una con respecto a la otra.

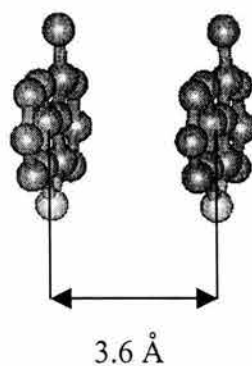


Figura 3.11 Conformación de equilibrio para el dímero resina – resina (Murgich et al., 1999). La distancia relativa de equilibrio es de 3.6 Angstroms con respecto a sus centros de masa.

En la figura 3.12, se muestra el potencial de interacción parametrizado por la ecuación E.3.1 y se observa que la profundidad del pozo de energía es de 10.58 kcal/mol a la distancia de equilibrio de 3.6 Angstroms.

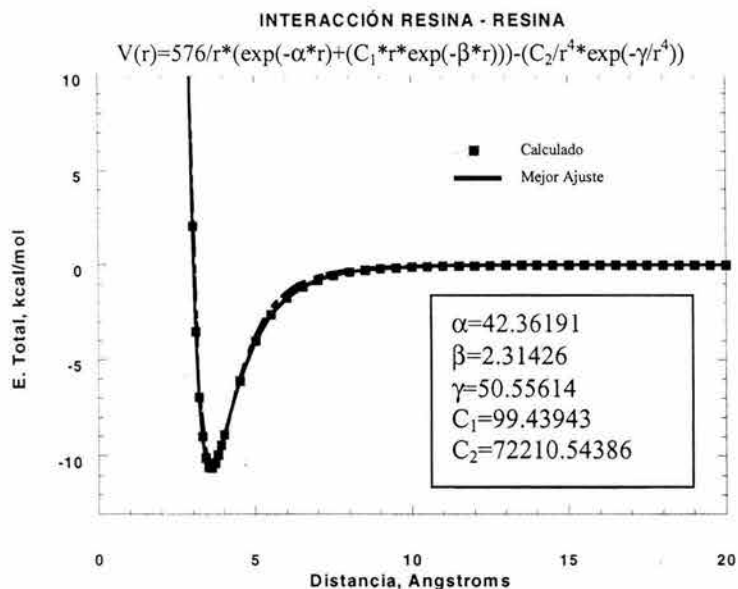


Figura 3.12 Potencial de interacción Resina – Resina (Murgich et al., 1999) (cuadros). (—) Expresión parametrizada, para la orientación paralela (más favorable). Los valores de las constantes en el recuadro corresponden a la ecuación (E.3.1).

3.4 POTENCIAL EFECTIVO EN EL MEDIO DIELECTRICO.

Los resultados presentados hasta ahora fueron obtenidos en el vacío. Para estimar el efecto del medio circundante en la interacción, se ha hecho uso de una aproximación en donde las contribuciones de Coulomb y London son escaladas a través de una constante dieléctrica efectiva del medio. En esta aproximación, se supone que el colectivo de las interacciones de origen electrostático se pueden representar por un campo de fondo continuo en donde las moléculas se encuentran inmersas (Smit y Pettitt, 1994).

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la ecuación (E.3.1) la componente repulsiva del potencial:

$$\left[e^{-\alpha r} + (C_1 * r * e^{-\beta r}) \right] \quad \text{E.3.2}$$

Considera las interacciones coulombianas entre núcleos apantallados por la nube electrónica ($\propto e^{-\alpha r} / r$) y la contribución de intercambio ($\propto e^{-\beta r}$), relevante a distancia intermedias tipo Born-Mayer (Barthelat et al., 1985 a,b). Por otra parte, las interacciones de London – van der Waals (Schiff, 1968), dominantes para separaciones grandes, se incorpora como:

$$-C_2 \frac{e^{-\gamma/r^4}}{r^6} \quad \text{E.3.3}$$

Donde el factor exponencial actúa como un factor de corte y cuya expansión en serie para distancias grandes incorpora la estructura de contribuciones multipolares. Para un medio con constante dieléctrica, ϵ , los términos de las interacciones de Coulomb y London son escalados como $1/\epsilon$ y $1/\epsilon^2$, respectivamente, donde el exponente 2 proviene del tratamiento perturbativo de la interacción a distancias entre dos átomos de hidrógeno (Park, 1992) De esta manera, la ecuación E.3.1, se vuelve:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{\epsilon r} \left[e^{-\alpha r} + (C_1 * \epsilon r * e^{-\beta r}) \right] - \frac{C_2 e^{-\gamma/r^4}}{\epsilon^2 r^6} \quad \text{E.3.4}$$

Suponiendo que el medio a aproximar está constituido por fracciones molares de sus constituyentes, se usó una relación molar lineal para estimar el valor de la constante dieléctrica promedio.

$$\epsilon = \sum_i x_i \epsilon_i \quad \text{E.3.5}$$

Donde la fracción x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla y ϵ_i es su correspondiente constante dieléctrica.

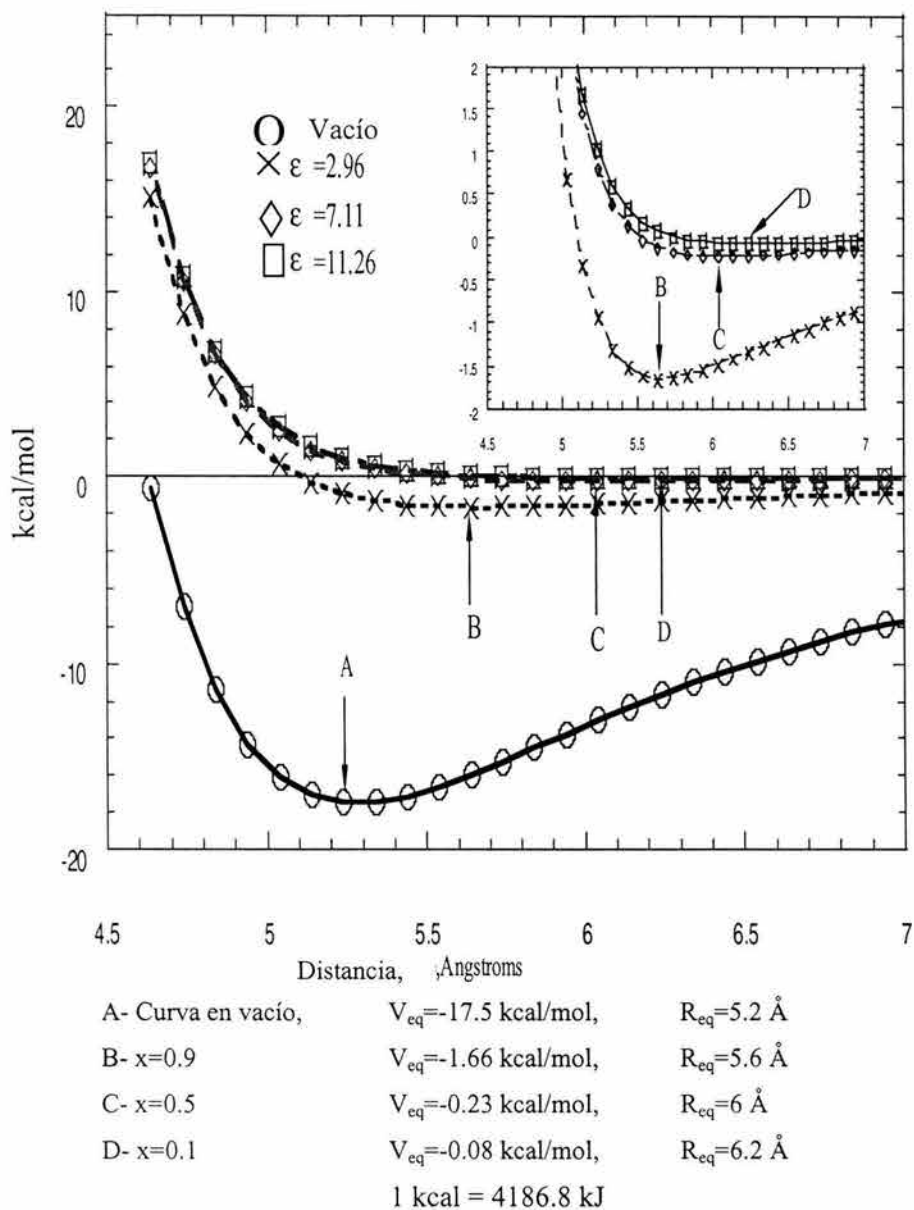
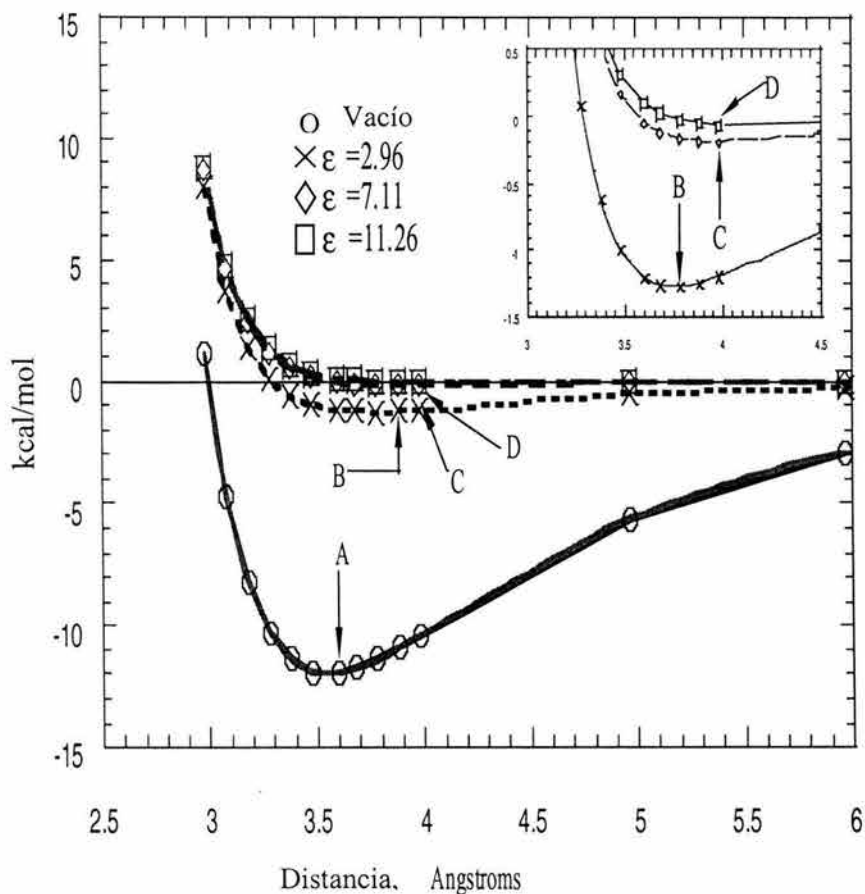


Figura 3.13 Energía de interacción para asfalteno- asfalteno inmersas en un intervalo de constantes dieléctricas, que va de características precipitantes(n-heptano) hasta muy dispersantes (piridina) para tres fracciones molares (x) de n-heptano. Las etiquetas A, B, C, D, indican la posición del mínimo de cada curva. En el recuadro se magnifica la región de los mínimos B, C, D.

Las figuras 3.13 y 3.14 muestran la energía de interacción escalada para los dímeros asfalteno – asfalteno y asfalteno – resina, utilizando el modelo molecular propuesto por Altamirano et al., 1986 para el caso del asfalteno, embebidas en un medio n-heptano + piridina y para 3 diferentes fracciones molares de n-heptano (0.1,0.5,0.9).



A- Curva en vacío	$V_{eq} = -12$ kcal/mol	$R_{eq} = 3.6$ Å
B- x=0.9	$V_{eq} = -1.28$ kcal/mol	$R_{eq} = 3.8$ Å
C- x=0.5	$V_{eq} = -0.19$ kcal/mol	$R_{eq} = 4$ Å
D- x=0.1	$V_{eq} = -0.07$ kcal/mol	$R_{eq} = 4$ Å
1 kcal = 4186.8 kJ		

Figura 3.14 Energía de interacción para asfalteno- resina inmersas en un intervalo de constantes dieléctricas, que va de características precipitantes(n-heptano) hasta muy dispersantes (piridina) para tres fracciones molares (x) de n-heptano. Las etiquetas A, B, C, D, indican la posición del mínimo de cada curva. En el recuadro se magnifica la región de los mínimos B, C, D.

Estos dos componentes se seleccionaron como ejemplos de un medio que contiene un agente precipitante (heptano, $\epsilon=1.92$) y un disolvente (piridina, $\epsilon = 12.3$). Estos valores de constante dieléctrica cubren un amplio intervalo de posibles combinaciones de otras composiciones, en las cuales posibles disolventes pueden ser localizados. El efecto del medio en la interacción está mostrado en las dos figuras. Cuando la concentración del medio precipitante (heptano) es reducida (0.1), la constante dieléctrica efectiva es semejante a un medio disolvente ($\epsilon = 11.26$) y disminuye el valor de la energía atractiva entre los asfaltenos y resinas (-0.08 kcal/mol para asfalteno - asfalteno; -0.07 kcal/mol para asfalteno - resina). Para concentraciones altas del medio precipitante (0.9), la constante dieléctrica efectiva asemeja a un medio precipitante ($\epsilon = 2.96$) y la profundidad del pozo aumenta (-1.66 kcal/mol para asfalteno - asfalteno, -1.28 kcal/mol para asfalteno - resina). Finalmente, la posición de equilibrio (indicado por las etiquetas A, B, C y D en las figuras 3.13 y 3.14) es recorrida a distancias más grandes, conforme la constante dieléctrica efectiva tiende a la de un disolvente. Estos resultados reflejan la habilidad del medio, dependiendo de su composición, para inducir un decremento en la energía de amarre de los dímeros formados y de ahí el incremento en su solubilidad.

A manera de resumen, en este capítulo se han empleado cálculos de Mecánica Molecular para obtener las interacciones entre parejas A-A, A-R y R-R, considerando a las estructuras moleculares como entidades rígidas y así, construir las curvas de interacción, de tal forma que son sólo función de su distancia relativa para una orientación dada. Por otro lado, el efecto de un medio sobre la interacción fue tomado en cuenta a través de una aproximación en donde las interacciones de Coulomb y London son escaladas en términos de la constante dieléctrica efectiva del medio. A pesar del uso de estas aproximaciones, algunas tendencias en las interacciones entre los pares asfalteno-asfalteno y asfalteno-resina pueden ser concluidas:

- 1) La estructura tridimensional del asfalteno propuesta por Altamirano et al., 1986, limita el número de posibles configuraciones de equilibrio para la formación de dímeros de asfaltenos, conforme a los resultados obtenidos para otros modelos (Murgich et al., 1996;

Zajac et al.,1994). Esta estructura grande, se cree que está compuesta por la unión de varias estructuras pequeñas de asfalto (Groenzin y Mullins, 2000).

2) Basados en los resultados de las interacciones para los dos modelos de asfaltos estudiados, puede inferirse una mayor agregación en el aceite de petróleo al cual pertenece la estructura promedio propuesta por Zajac et al., 1994.

3) No se llevó a cabo un análisis detallado de los potenciales de interacción para que dependieran de su orientación relativa, sin embargo, se hizo un muestreo de orientaciones específicas, de lo cual se encontró que la interacción más favorable se presenta cuando las regiones aromáticas se aproximan de forma paralela una con respecto a la otra.

4) Se obtuvo una apropiada parametrización para las curvas del potencial de interacción, que contiene un término de corte para las interacciones atractivas a distancias cortas e incorpora un término tipo Coulomb apantallado y Born-Mayer para distancias cortas e intermedias y un término para las contribuciones de London a distancias cortas, en contraste con el uso de una típica expresión Lennard-Jones.

5) Con el uso de términos dieléctricos escalados, el efecto del medio embebido ha sido estudiado, encontrándose una considerable disminución de las energías de amarre, conforme la constante dieléctrica se aproxima a la de un disolvente.

6) El uso de una aproximación de medio continuo puede ser cuestionable para distancias intermoleculares, en donde los detalles atómicos son importantes. Sin embargo, es valioso como estudio exploratorio considerar esta aproximación en el apantallamiento de las interacciones de van der Waals y Coulombicas para mediano y largo alcance. Además, considerando que en las etapas iniciales, el proceso de agregación de asfaltos este fuertemente correlacionado con este tipo de interacciones.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS*

4.1 INTRODUCCIÓN

El método más práctico para tratar con los problemas de la precipitación de asfaltenos en el campo, es el uso de disolventes químicos, que previenen la floculación cuando se inyectan en las líneas de producción (Aquino-Olivos et al., 2001). La elaboración de estos agentes químicos, se ha llevado a cabo por procedimientos semi empíricos, sin embargo, sería muy importante contar con un criterio predictivo para evaluar la acción de estos agentes. Por esta razón, en este capítulo se abordará el problema de la agregación de asfaltenos a través de un estudio teórico partiendo de las propiedades microscópicas estudiadas en el capítulo anterior. La presentación de este estudio se ha dividido en dos partes. La primera parte consiste en usar la Simulación de Dinámica Molecular, para estudiar el efecto del conjunto de las interacciones entre los asfaltenos y las resinas en la formación de agregados, tomando en cuenta dichos efectos colectivos en un medio con características similares a las del petróleo crudo. Los resultados de este estudio, permiten inferir la predicción del comportamiento macroscópico de la agregación de asfaltenos, visto desde sus características moleculares. La segunda parte, consiste en desarrollar un método para estudiar la estabilidad de dispersiones de asfaltenos a varios ordenes de agregación, utilizando la Teoría de Ecuaciones Integrales.

La utilidad de los estudios de simulación molecular y de la Teoría de Ecuaciones Integrales como el presentado aquí, puede verse a través de la información proporcionada para generar

*La parte de este capítulo referente a los cálculos de Simulación Molecular fueron publicados en: Ortega-Rodriguez, S.A. Cruz, A. Gil-Villegas, F. Guevara-Rodriguez, and C. Lira-Galeana. "Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-Resin Mixtures". *Energy&Fuels*, **17**, 1100-1108, (2003).

La parte de este capítulo referente a los cálculos de Ecuaciones Integrales ha sido aceptada en: A. Ortega-Rodriguez, Y. Duda, F. Guevara-Rodriguez and C- Lira-Galeana. "Stability and Aggregation of Asphaltenes in Asphaltene-Resin-Solvent Mixtures" *Energy&Fuels*. Accepted (2004)

ecuaciones de estado a partir del detalle de las interacciones intermoleculares para las especies de interés, así como de las propiedades estructurales (función de distribución radial) y propiedades termodinámicas (potencial de la fuerza promedio).

Como se verá más adelante, una cantidad importante proporcionada por la simulación molecular y por la Teoría de Ecuaciones Integrales, es el potencial de fuerza promedio (PFP). En este aspecto, es pertinente mencionar que recientemente se ha propuesto una metodología en donde se ha introducido el concepto de potencial de la fuerza promedio, para estudiar la precipitación del asfaltenos (Wu et al., 1998; 2000), cuyo desarrollo está basado en la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT, por sus siglas en inglés) (Chapman et al., 1989, 1990) y la teoría de McMillan-Mayer para soluciones electrolíticas (Lee, 1988). El centro de la teoría de McMillan, es el uso del PFP para determinar las propiedades termodinámicas de un sistema asfalteno - resina considerado como una solución, donde el disolvente esta formado por un medio continuo que representa a los alcanos de bajo peso molecular, principalmente.

De acuerdo con los resultados obtenidos el capítulo anterior, la información proveniente del uso de las orientaciones más favorables en la interacción para cada dímero, dio un conocimiento importante en la competencia energética entre ello en la posible formación de agregados. Por lo que se considera aquí un efecto competitivo de las interacciones más favorables entre las estructuras moleculares de asfaltenos y resinas en el proceso de agregación, tomando en cuenta que las interacciones mediana y fuertemente repulsivas se comportan como barreras repulsivas que evitan la asociación.

4.2 SIMULACIÓN DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS POR DINÁMICA MOLECULAR.

En la primera parte de este estudio de agregación de asfaltenos se usa un algoritmo de dinámica molecular (DM) que utiliza los potenciales intermoleculares descritos en el capítulo anterior, junto con la estructura de asfalteno propuesta por Zajac et al., 1994 y de resina propuesta por Murgich et al., 1999, (DM) para dispersiones asfalteno / resina en diferentes medios. El sistema en estudio consiste en un número de moléculas de asfalteno (N_{as}) y un número de moléculas de resina (N_{re}), contenidas en una caja cúbica y con

condiciones periódicas de frontera impuestas. Para los cálculos de simulación molecular fueron utilizados como ensamble, el NVT y como algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento, el algoritmo *velocity Verlet* (Allen y Tildesley, 1987; Tuckerman et al., 1992). Las simulaciones se llevaron a cabo considerando al medio como un continuo sin estructura, en donde el medio molecular fue aproximado por una constante dieléctrica efectiva, cuyo valor es equivalente al valor experimentalmente observado para los tres medios estudiados. De tal manera que, sólo se está considerando el efecto que tiene esta aproximación en las interacciones intermoleculares más favorables perturbadas por un medio representado por su constante dieléctrica. Este efecto no sólo tiene origen físico, si no depende también de su naturaleza química. Los tres medios que simulan a tres agentes químicos diferentes fueron, n-heptano (constante dieléctrica, $\epsilon = 1.92$), tolueno (constante dieléctrica, $\epsilon = 2.38$) y piridina (constante dieléctrica, $\epsilon = 12.3$).

Para introducir condiciones reales en algunos parámetros de entrada de la simulación de la agregación de asfaltenos por DM, las fracciones en peso de asfalteno (A), resina (R), aromáticos (a) e hidrocarburos saturados (S), se obtuvieron experimentalmente de una muestra de aceite crudo pesado de la zona marina de México (ver apéndice B), por medio de un análisis secuencial de separación. Los resultados obtenidos fueron de 10 % en peso para asfalteno, 20 % en peso para resina, 40 % en peso para los hidrocarburos aromáticos y 30 % en peso para los hidrocarburos saturados. Suponiendo que las estructuras moleculares para asfalteno (Zajac et al., 1994) y resina (Murgich et al., 1999) son aquellas descritas en la sección 3.2 del capítulo 3, sus pesos moleculares correspondientes son 794 g/mol y 198 g/mol, respectivamente. De acuerdo a las concentraciones determinadas anteriormente, la relación en número de moléculas de resina y de asfaltenos en la celda de simulación fue $\xi = 8:1$. La simulación fue realizada definiendo la celda unitaria como un cubo de lado $L = 79 \text{ \AA}$ con $N_{as} = 42$ asfaltenos y $N_{re} = 336$ resinas, respectivamente. Estos valores se ajustaron para conservar la misma relación en peso de asfaltenos y resinas obtenida experimentalmente.

De la misma manera, para probar la importancia de la concentración de resinas en su papel peptizante o estabilizante, se han considerado dos simulaciones adicionales independientes con proporciones en número representativas $\xi = (3:1)$ y $(27:1)$ para cada medio. En el caso $(3:1)$, la celda de simulación se ha mantenido con el mismo tamaño ($L = 79 \text{ \AA}$) como en el

primer estudio, con $N_{as} = 86$ y $N_{re} = 257$; mientras para el último la longitud fue de $L = 136\text{Å}$ con $N_{as} = 62$ y $N_{re} = 1666$.

En la tabla 4.1, se presentan la lista de parámetros requeridos en la simulación de la agregación de asfaltenos por Dinámica Molecular.

Tabla 4.1 Parámetros utilizados en la simulación de la agregación de asfaltenos por Dinámica Molecular.

Parámetro	Tipo
Potencial intermolecular	Ecuación E.3.4 (Barthelat et al., 1985 a,b)
Temperatura	273 K
Número de partículas	1728 (62 asf. + 1666 res.), 378 (42 asf. + 336 res.) y 343 (86 asf. + 257 res.)
Densidad	7.659×10^{-4} partículas / Å^3
Concentración de asfaltenos	0.035 fracción mol (1728), 0.125 fracción mol (378) y 0.25 fracción mol (343)
Configuración inicial	Arreglo cúbico simple
Velocidad inicial	Distribución Maxwell-Boltzmann
Intervalo de tiempo	10^{-15} segundos
Condiciones periódicas de frontera	Celda Cúbica
Tiempo de equilibración	≈ 5 ns
Número de configuraciones para alcanzar el equilibrio	$\approx 5 \times 10^6$
Tiempo de simulación	≈ 4 ns
Número de configuraciones para calcular las propiedades.	$\approx 4 \times 10^6$

En la figura 4.1, se muestra el arreglo cúbico regular empleado para cada medio, para la relación (3:1). Esta distribución inicial de las partículas, tiene el objetivo de no condicionar el sistema a conformaciones de agregación entre ellas. De tal manera, el sistema de partículas evoluciona en el tiempo con un potencial de interacción que es perturbado por un medio a través de una constante dieléctrica efectiva. El tiempo requerido para estabilizar el valor de la energía total de las partículas como función del tiempo de simulación, se produjo después $\sim 5 \times 10^6$ configuraciones (~ 5 nanosegundos).

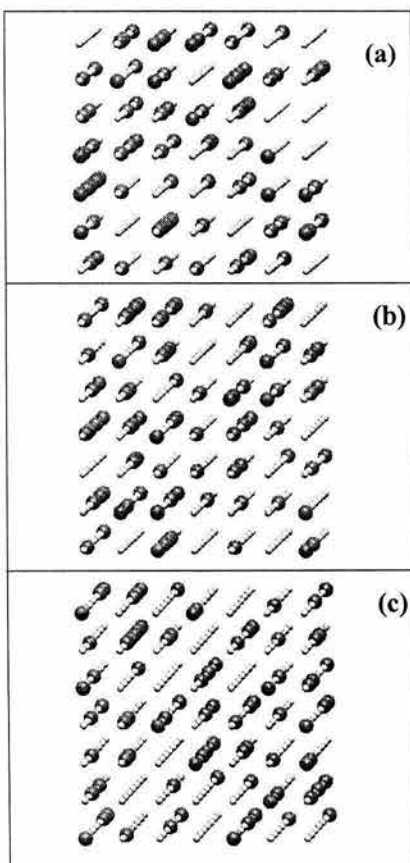


Figura 4.1 Configuraciones iniciales empleadas en la simulación de la DM para la relación en número de $\xi=(3:1)$ en (a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina.

En las figuras 4.2 a 4.4, se presentan las celdas de simulación con las configuraciones finales de la mezcla asfalto y resina, con las proporciones en número $\xi = (3:1)$, $(8:1)$ y $(27:1)$ respectivamente, en los tres medios continuos [(a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina]. En el medio n-heptano ($\epsilon=1.92$) que se caracteriza como un medio precipitante, los asfaltos tienden a unirse para formar cúmulos de asfalto grandes, mientras las resinas los estabilizan colocándose alrededor de estos agregados (Figura 4.2a, 4.3a y 4.4a). Debido a la baja concentración de asfaltos, se observa un número reducido de estos agregados, sin embargo, es de esperar que el mismo comportamiento suceda al incrementarse la concentración en número de asfaltos y por consiguiente, un mayor número de agregados o de tamaños de agregados, manteniendo la misma concentración relativa. Se puede observar de estas figuras que para todas las relaciones en número, el comportamiento principal de los asfaltos, es su autoasociación, mientras que para el caso de las resinas, su rol está basado en el efecto peptizante o estabilizante de los agregados ya formados. Nótese, que cualquier conclusión derivada a partir de estos resultados debe ser tomada con precaución, puesto que se han considerado sólo las interacciones favorables entre todos los componentes de la mezcla. Sin embargo, incluso en esta situación, se observa que la conducta competitiva de las diferentes interacciones, apunta a un efecto que induce a la formación de un fluido estructurado, en donde la afinidad asfalto-asfalto parece más fuerte que la afinidad asfalto-resina y mucho más fuerte que resina-resina. El medio a través de su constante dieléctrica, induce a un efecto débil en el apantallamiento de las interacciones de largo alcance y de aquí que, la afinidad de las especies va de la más alta a la más baja. Este efecto también puede observarse de los potenciales intermoleculares en vacío mostrados en las figuras 3.4, 3.8 y 3.12 del capítulo anterior.

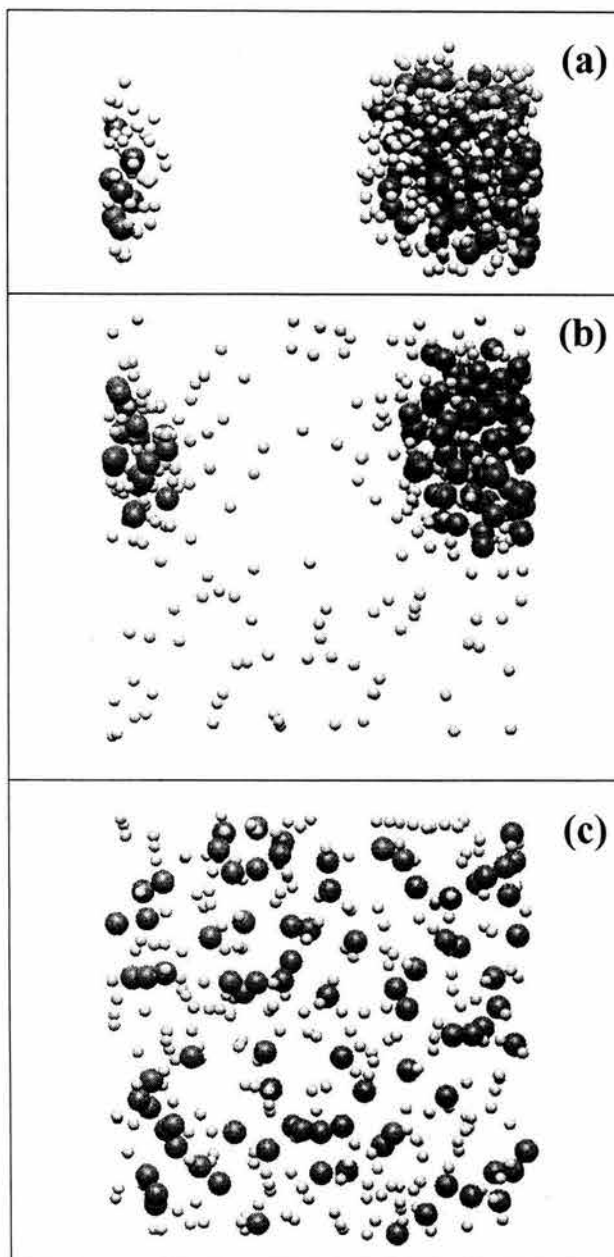


Figura 4.2 Configuración final obtenida de la DM para una relación en número, $\xi=(3:1)$ en (a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina. Las moléculas de asfalto están representadas por puntos oscuros y las resinas por puntos grises.

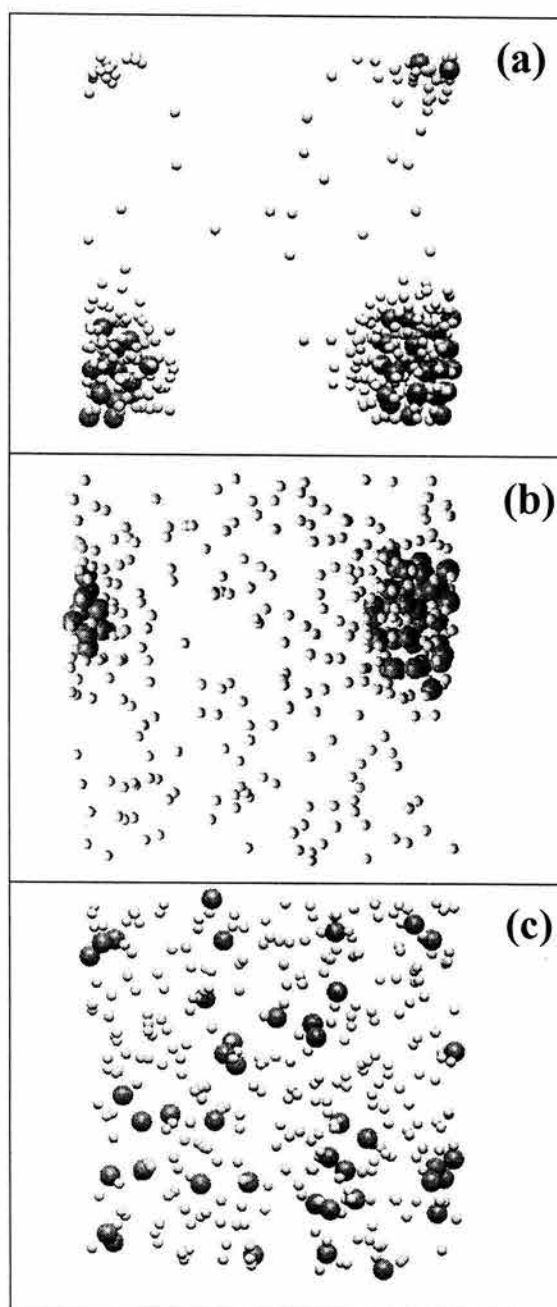


Figura 4.3 Configuración final obtenida de la DM para una relación en número, $\xi=(8:1)$ en (a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina. Las moléculas de asfalto están representadas por puntos oscuros y las resinas por puntos grises.

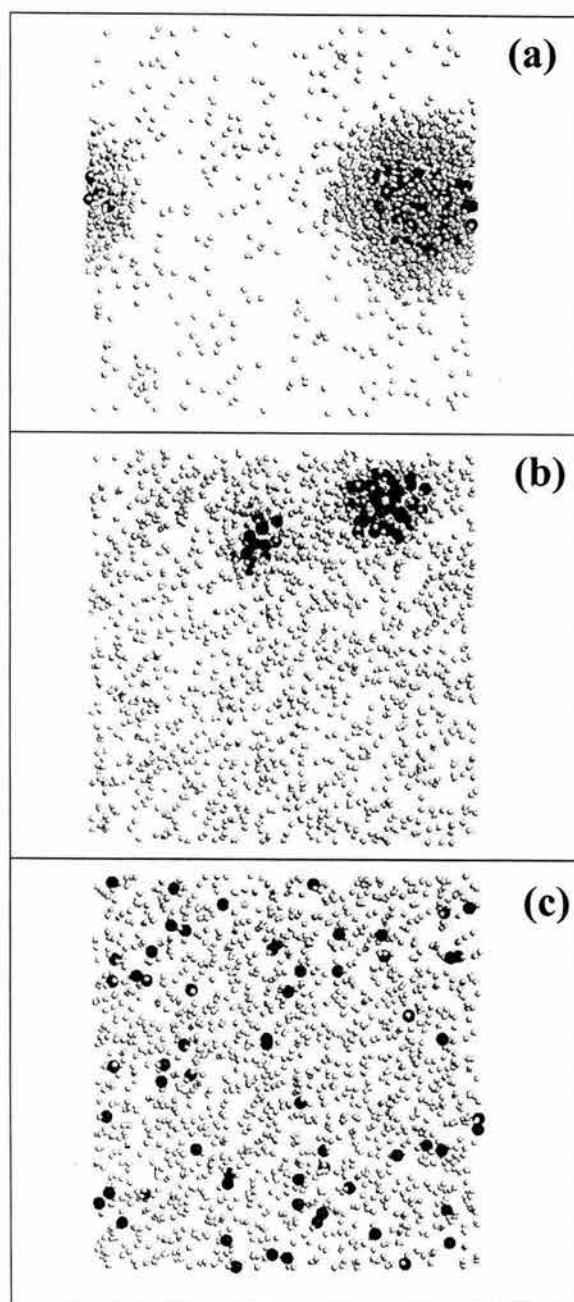


Figura 4.4 Configuración final obtenida de la DM para una relación en número, $\xi=(27:1)$ en (a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina. Las moléculas de asfalto están representadas por puntos oscuros y las resinas por puntos grises.

Para el caso del medio tolueno ($\epsilon = 2.38$), se observa aún una tendencia hacia la agregación de los asfaltenos, así como un efecto importante de estabilizantes por parte de las resinas (Figura 4.2b, 4.3b y 4.4b). En contraste con el caso de n-heptano, el uso de un medio dieléctrico más fuerte, provoca un mayor apantallamiento de las interacciones de largo alcance, tal que, las conformaciones de agregación de asfaltenos prevalecen menos que en el medio anteriormente estudiado. Es importante mencionar, que para la proporción resina/asfalteno más grande, $\xi = (27:1)$, se observa la aparición de pequeños agregados peptizados por las resinas (ver figura 4.4b). En este caso, la concentración tan grande de resinas podría corresponder a un comportamiento de co-disolvente. Para el medio piridina ($\epsilon = 12.3$) se observa una distribución casi homogénea de asfaltenos y resinas (Figura 4.2c, 4.3c y 4.4c). El fuerte apantallamiento en las interacciones intermoleculares de largo alcance, debido a un efecto de alta resistividad del medio, se refleja en este resultado de la simulación.

Con el fin de comparar estos resultados de DM con los que se obtendrían empleando un potencial promediado sobre orientaciones relativas, se llevó a cabo un ejercicio en el cual se encontró una similitud cuantitativa en los parámetros moleculares, σ (diámetro molecular) y ϵ (profundidad energética del potencial de interacción), así como una similitud cualitativa en los resultados de la simulación de la agregación de asfaltenos, utilizando los valores obtenidos de un potencial promedio sobre las 25 orientaciones relativas estudiadas y aquellos para la orientación que se usó en los cálculos denominada, orientación favorable. Para este ejercicio, se tomó como estructura molecular de asfalteno la propuesta por Zajac et al., (1994) y se consideró que el potencial de interacción estuviera perturbado por un medio a través de constante dieléctrica conocida. La expresión usada para calcular este promedio es la siguiente:

$$\sigma_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{i=1}^n e^{-\beta \epsilon_i}} \quad \text{E.4.1}$$

$$\varepsilon_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^n e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

E.4.2

Donde ε_i y σ_i , son los parámetros moleculares de cada una de las n - orientaciones relativas estudiadas, siendo $n = 25$. En la tabla 4.2, se presentan los valores de los parámetros moleculares obtenidos a partir del promedio de las 25 orientaciones, comparados con los obtenidos para la orientación favorable.

Tabla 4.2 Comparación de parámetros moleculares entre un promedio de orientaciones y la orientación utilizada en los cálculos de simulación molecular, utilizados en potenciales de interacción perturbados por un medio dieléctrico.

Parámetro molecular	Orientación Favorable	Promedio (25 orientaciones)	Sistema
σ (Å)	6.25	6.42	A-A (medio heptano)
ε (kcal/mol)	5.59	5.39	
σ (Å)	6.42	7.71	A-A (medio tolueno)
ε (kcal/mol)	3.19	2.43	
σ (Å)	7.68	13.02	A-A (medio piridina)
ε (kcal/mol)	0.04	0.02	
σ (Å)	4.98	4.97	A-R (medio heptano)
ε (kcal/mol)	2.76	3.34	
σ (Å)	5.19	5.72	A-R (medio tolueno)
ε (kcal/mol)	1.49	1.65	
σ (Å)	6.70	8.87	A-R (medio piridina)
ε (kcal/mol)	0.015	0.013	
σ (Å)	4.98	3.77	R-R

ϵ (kcal/mol)	.24	1.95	(medio heptano)
σ (Å)	5.23	4.42	R-R
ϵ (kcal/mol)	0.13	0.93	(medio tolueno)
σ (Å)	7.29	6.76	R-R
ϵ (kcal/mol)	0.001	0.007	(medio piridina)

Los resultados obtenidos al usar este potencial promedio son mostrados al final de la siguiente sección.

En la figura 4.5, se muestran las configuraciones finales del sistema asfalteno y resina utilizando los parámetros moleculares provenientes del potencial de interacción promediado de las 25 orientaciones relativas. Con los tres medios continuos [(a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina], la relación en número $\xi = 8:1$ y empleando los mismos datos de concentración de asfaltenos y resinas de la muestra de crudo de referencia (10% en peso asfalteno, 20% en peso resina), se llevó a cabo la simulación de la agregación de asfaltenos para estos sistemas. Se puede observar como la agregación de asfaltenos y el efecto peptizante de las resinas, se hace muy evidente para el medio n-heptano (Fig. 4.5a). Mientras que para el medio disolvente (tolueno) (Fig. 4.5b), se presenta aún una importante agregación de asfaltenos a pesar de que las resinas no cubren completamente al cúmulo de asfalteno. En el caso del medio muy dispersante (Fig. 4.5c), el sistema se comporta como un líquido simple, como en los casos del potencial proveniente de la orientación más favorable (Figuras 4.2c, 4.3c y 4.4c). Estos tres últimos resultados reflejan que el potencial promediado también genera sistemas con diferentes grados de agregación, cuando el medio apantalla a las interacciones entre las moléculas.

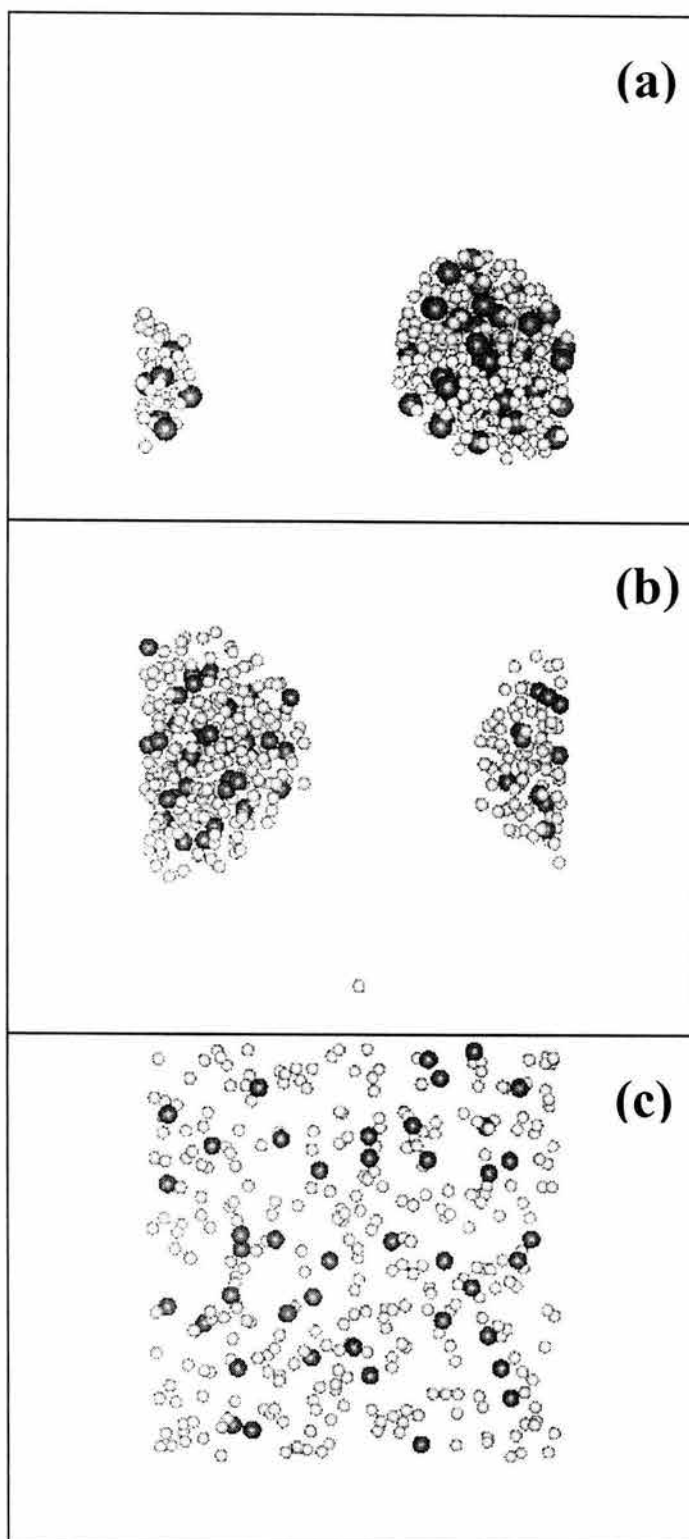


Figura 4.5 Configuración final obtenida de la DM para una relación en número, $\xi=(8:1)$ en (a) n-heptano, (b) tolueno y (c) piridina, utilizando los parámetros moleculares del potencial promedio. Las moléculas de asfalteno están representadas por puntos oscuros y las resinas por puntos grises.

4.2.1 Las funciones de Distribución Radial para los Asfaltenos y las Resinas.

En el campo de la mecánica estadística, la estructura de un líquido esta relacionada con definiciones probabilísticas, tales como, las funciones de distribución molecular (Lee, 1988). Estas funciones dan la configuración en el espacio de las moléculas de un líquido promediadas en el tiempo. Estas representaciones estadísticas son de utilidad, por que el problema original de muchos cuerpos ($>10^{23}$), es reducido a las coordenadas de unos cuantos (Hunter, 2001). Para esta parte del trabajo, sólo se usan las distribuciones espaciales promediadas en el tiempo de sistemas estadísticos en el equilibrio. En sistemas dependientes del tiempo es necesario introducir las denominadas funciones de distribución de momento (Hunter, 2001). Pero por los objetivos de este trabajo de tesis, este tipo de descripciones no se toma en cuenta.

Existen tres maneras de calcular las funciones de distribución: (i) por experimentos de difracción, (ii) por simulación molecular y (iii) de teorías de ecuaciones integrales (Lee, 1988).

Bajo las consideraciones de sistemas isotrópicos, las funciones de distribución dependerán de las distancias radiales (Lee, 1988).

$$g\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = g(r) \quad \text{E.4.3}$$

La ecuación E.4.3 representa la función de distribución de pares, pero como sólo es función de la distancia intermolecular, $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, se convierte en la conocida **función de distribución radial** y que puede ser obtenida también por técnicas experimentales. Esta función se puede interpretar como la probabilidad de encontrar otra molécula a una distancia r de una molécula dada.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por simulación molecular para el cálculo de la función de distribución radial de agregados de asfaltenos y resinas.

Se obtuvieron de la simulación de dinámica molecular, las funciones de distribución radial (FDR) para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) para los tres medios estudiados. En la figura 4.6, se muestran las FDR para el caso del medio n-heptano con las relaciones en número $\xi=(3:1)$, $(8:1)$ y $(27:1)$. La función de distribución radial $g_{AA}(r)$ exhibe tres picos bien distinguidos a distancias $r \sim 7 \text{ \AA}$, 10 \AA y entre $13 - 14 \text{ \AA}$, indicando una fuerte densidad local de asfalteno, que se evidencia en el proceso de agregación observado en las figuras 4.2a, 4.3a y 4.4a. Para el caso A-R, la función de la distribución presente para la relación $\xi=(3:1)$ y $(8:1)$ (Figura 4.6a y 4.6b) presenta dos picos bien definidos en la $g_{AR}(r)$ localizados a $r \sim 5.5 \text{ \AA}$ y 9.5 \AA y un tercer pico a $r \sim 12 \text{ \AA}$, mientras que para la relación $\xi=(27:1)$ (Figura 4.6c) sólo los primeros dos picos persisten. La aparición de los primeros dos picos para todas las relaciones en número de resina/asfalteno, puede explicarse como sigue:

Debido a que las resinas se concentran principalmente alrededor del agregado de asfalteno (ver Figura 4.2a, 4.3a y 4.4a), las posiciones radiales de los picos en $g_{AR}(r)$ pueden estar correlacionadas con aquellas correspondientes para la distribución A-A, indicando la tendencia de peptización de resinas alrededor del asfalteno. De hecho, si la constante dieléctrica para el n-heptano esta incluida en las interacciones intermoleculares correspondientes (Ortega-Rodriguez et al. 2001), la distancia de equilibrio A-R llega a ser $\sim 5 \text{ \AA}$, mientras que para A-A es $\sim 7 \text{ \AA}$. El primer pico en $g_{AR}(r)$ aparece en la posición de este mínimo, lo que indica una fuerte asociación asfalteno-resina. Además, la posición del segundo pico en $g_{AR}(r)$ - cuando se compara con la correspondiente en $g_{AA}(r)$ - indica una correlación espacial definida entre asfalteno-resina. Se observa aquí, que el primer pico en $g_{AA}(r)$ se correlaciona bien con la posición de equilibrio en la curva de interacción A-A, lo cual evidencia también la formación de un cúmulo de asfaltenos asociados. Por otro lado, el tercer pico que aparece en $g_{AR}(r)$ para valores bajos de la relación en número, coincide con el valor menor en la curva $g_{AA}(r)$, lo cual sugiere la penetración de resinas en los espacios vacíos entre asfaltenos. Esta observación puede estar de acuerdo a lo observado en reportes experimentales recientes de la adsorción y penetración de resinas en los microporos de agregados de asfaltenos (Leon et al., 2002) para bajas relaciones en número de resina/asfalteno, en donde existe un efecto competitivo entre la superficie de adsorción y los espacios vacíos de penetración (ver figuras 4.2a y 4.3a). Cuando esta relación en

número se incrementa, las capas de resina adsorbida formada alrededor del cúmulo de asfalteno, evitan el incremento de resinas ya atrapadas dentro de la estructura del agregado asfalteno-resina. En el mismo sentido, la función de distribución radial $g_{RR}(r)$ muestra dos picos a $r \sim 4.5 \text{ \AA}$ y $r \sim 8.5 \text{ \AA}$. Nuevamente, el primer pico se correlaciona muy bien con la distancia de equilibrio R-R en n-heptano ($\sim 4.5 \text{ \AA}$), que puede provenir de la asociación compacta de resinas alrededor y dentro del agregado. Sin embargo, el pequeño incremento en la amplitud de $g_{RR}(r)$ después de caer del primer pico para distancias radiales entre 8 y 10 \AA , indica un aumento relativo de vecinos R-R, lo cual es quizá reflejo del efecto de las resinas agrupándose alrededor de las partículas de asfalteno, de ahí que su densidad local se incremente comparada con el resto del sistema.

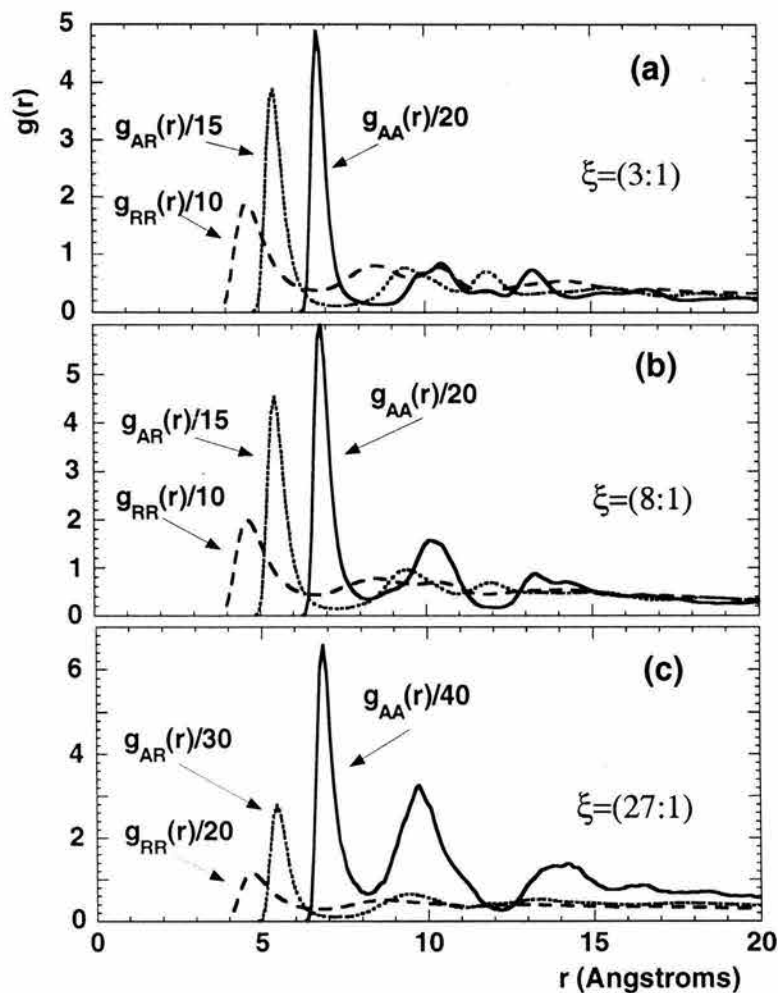


Figura 4.6 Función de distribución radial (FDR) para asfalteno-asfalteno $g_{AA}(r)$, asfalteno-resina $g_{AR}(r)$, y resina-resina $g_{RR}(r)$ en un medio n-heptano, para las relaciones en número $\xi =$ (a) 3:1, (b) 8:1 y (c) 27:1.

En la figura 4.7 se muestra las funciones de distribución radial $g_{AA}(r)$, $g_{AR}(r)$, y $g_{RR}(r)$ para el medio tolueno y las relaciones en número (ξ) discutidas anteriormente. Las curvas de FDR son muy similares en todos los casos, el primer pico se localiza en la posición de equilibrio de los correspondientes potenciales intermoleculares A-A, A-R y R-R, cuando son perturbados por una constante dieléctrica del medio en la ecuación E.3.4 (capítulo 3). Por ejemplo, la $g_{AA}(r)$ muestra sólo un pico importante a esta distancia, lo que sugiere la

formación de pequeñas cúmulos de asfalteno (ver figuras 4.2b, 4.3b y 4.4b). La estructura observada en $g_{AA}(r)$ para las distancias radiales entre 10 y 15 Å, se correlaciona con la $g_{AR}(r)$ a esas distancias. Esto es consistente con la formación de cúmulos de asfalteno de menor tamaño con las resinas que todavía se agrupan alrededor de ellos, como se discutió antes para el caso correspondiente a n-heptano. Se nota también, que cuando la relación en número resina/asfalteno aumenta (ξ), la curva de $g_{RR}(r)$ tiende a disminuir en una forma prácticamente monotónica después del primer pico, lo que indica que existe una muy baja tendencia a incrementar la densidad local de resinas en la región que rodea las partículas ya peptizadas o encubiertas con ellas. [Compare con la curva de $g_{AR}(r)$].

Finalmente, para el caso del medio piridina, el sistema se comporta como un líquido típico como es mostrado por las funciones de la distribución radiales $g_{AA}(r)$, $g_{AR}(r)$ y $g_{RR}(r)$ mostradas en la figura 4.8 para todos los casos. En general, se observa una gran dispersión en la $g_{AA}(r)$ y aumenta conforme se incrementan las relaciones en número. Este comportamiento apunta a la necesidad de una mejor estadística para este caso, es decir, un mayor número de configuraciones, debido a que el número de partículas del asfalteno usado para mantener la proporción asfalteno/resina es muy pequeño. Para probar la fiabilidad de los resultados para este caso, se obtuvo una predicción teórica para la relación $\xi=(27:1)$, resolviendo la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ.) (Lee, 1988), que usa la cerradura Reference Hypernetted Chain Equation (RHCN) (Lado, 1973; Lado et al., 1983; Gil-Villegas et al., 1995). En la sección 4.3.1, se explicará el método de las ecuaciones integrales, para calcular funciones de distribución radial de estas especies. En la figura 4.8c se presenta la comparación entre la teoría y los resultados de la simulación. La curva continua corresponde a la curva teórica, mientras que los símbolos "+" son los puntos obtenidos de la simulación. Similarmente, las curvas punteadas y semicontinuas representan a las curvas teóricas para $g_{AR}(r)$ y $g_{RR}(r)$ respectivamente, comparando con los resultados de la simulación correspondientes (cruces y círculos abiertos). Se observa un buen acuerdo entre todos los cálculos, donde la fluctuación de la simulación en $g_{AA}(r)$ se encuentra alrededor de la curva teórica correspondiente. Se puede resumir que la tendencia "promedio" de la FDR en piridina es tal, como la de un comportamiento de solución.

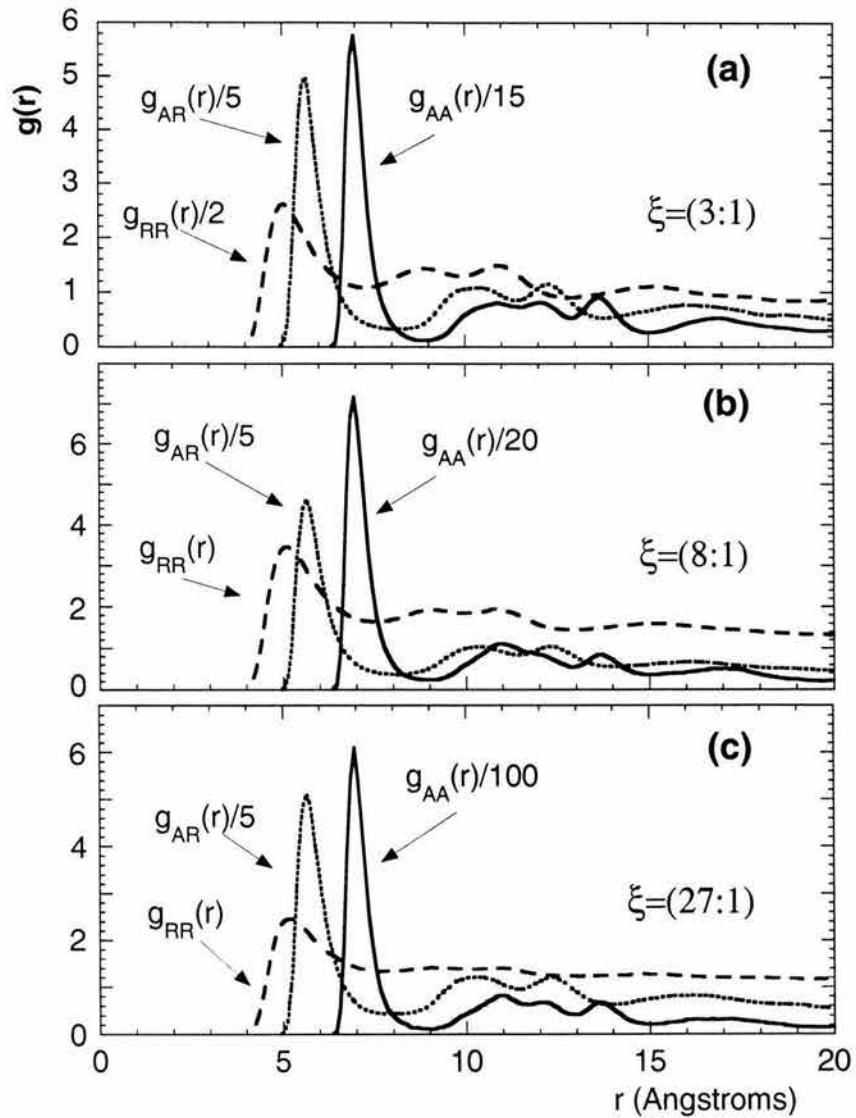


Figura 4.7 Función de distribución radial (FDR) para asfalteno-asfalteno $g_{AA}(r)$, asfalteno-resina $g_{AR}(r)$, y resina-resina $g_{RR}(r)$ en un medio tolueno, para las relaciones en número $\xi =$ (a) 3:1, (b) 8:1 y (c) 27:1.

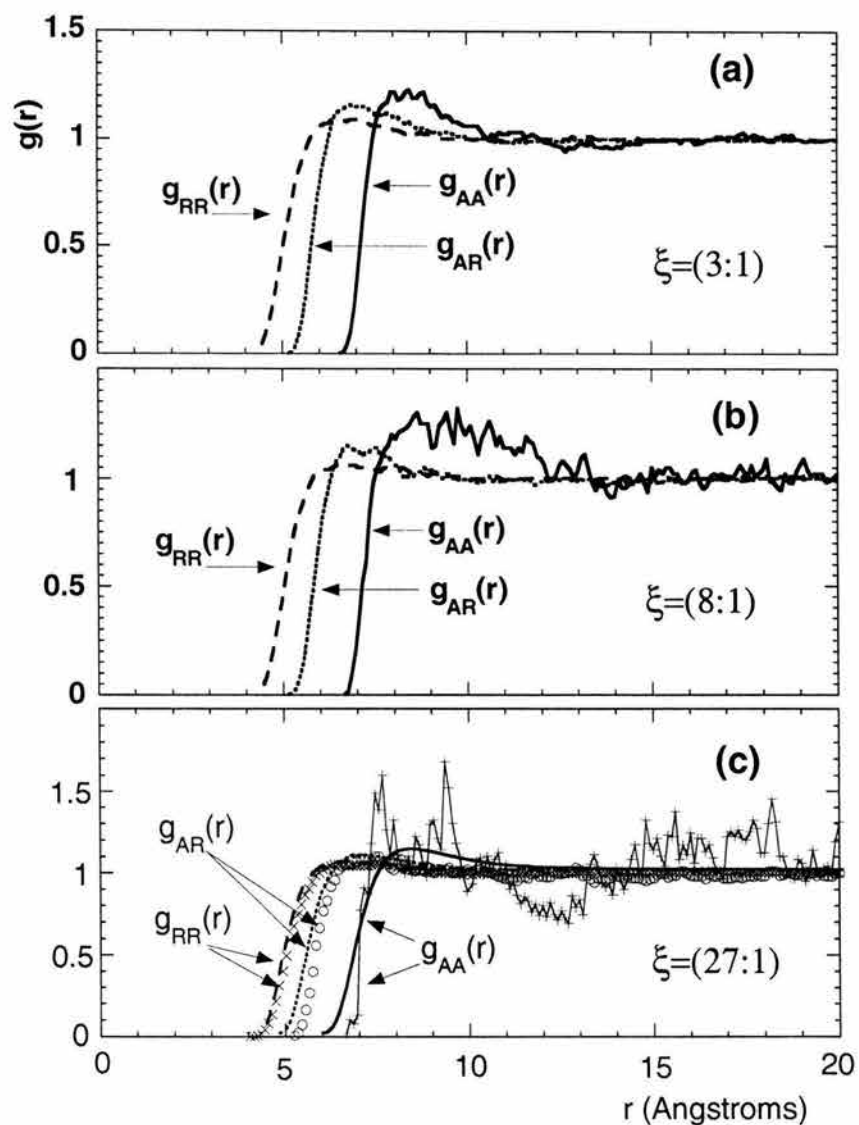


Figura 4.8 Función de distribución radial (FDR) para asfalteno-asfalteno $g_{AA}(r)$, asfalteno-resina $g_{AR}(r)$, y resina-resina $g_{RR}(r)$ en un medio piridina, para las relaciones en número $\xi=(a)$ 3:1, (b) 8:1 y (c) 27:1. En (c), las líneas continuas y semi-continuas corresponden a los resultados de la teoría de ecuaciones integrales y los símbolos a los resultados de Dinámica Molecular.

4.2.2 Potenciales de la Fuerza Promedio para asfaltenos y resinas.

Los resultados de la simulación de la agregación de asfaltenos por dinámica molecular presentados en la sección 4.2.1, proporcionan información para analizar las características de la distribución espacial de las diferentes especies, basado en la aproximación de considerar sólo las interacciones favorables entre los pares asfalteno-asfalteno, asfalteno-resina y resina-resina. Desde el punto de vista termodinámico, y por las necesidades de esta investigación, se requiere evaluar la utilidad de la información generada, para desarrollar ecuaciones de estado útiles para la predicción de la precipitación de asfaltenos, basadas en este tipo de información molecular. En este aspecto, se puede dirigir la investigación usando al potencial de la fuerza promedio (PFP), con el que se estiman las interacciones entre los pares de partículas dentro del campo efectivo creado por el resto de las partículas. Una aproximación básica usada en teorías de líquidos, es considerar al disolvente como un continuo con un efecto de apantallamiento en las interacciones de los solutos. Esta aproximación se ha usado con éxito, por ejemplo, en soluciones electrolíticas en modelos primitivos. En este sentido, el disolvente es descrito por parámetros continuos, como la constante dieléctrica. Un tratamiento teórico riguroso de esta aproximación está dada por la teoría de soluciones de McMillan-Mayer (Lee, 1988), en la cual demuestra que la mecánica estadística de soluciones puede estudiarse a través de la teoría de mezclas sin un disolvente si y sólo el potencial intermolecular entre los solutos ($V(r_i, r_j)$), es reemplazado por el correspondiente potencial de la fuerza promedio ($W(r_i, r_j)$). Ambos potenciales están relacionados por la siguiente relación exacta obtenida en el ensamble canónico (Lee, 1988):

$$-\nabla_{ij}W(r_i, r_j) = -\frac{\int dr^N \nabla_{ij}V(r_i, r_j) \exp[-\beta U(r^N)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r^N)]} \quad \text{E.4.4}$$

donde $U(r^N)$ es la energía potencial total del sistema, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Esta ecuación establece que, la fuerza entre partículas de soluto i y j en la presencia de otras $N-2$ partículas, esta dada por el promedio estadístico de la fuerza derivada de las interacciones intermoleculares binarias. El potencial de la fuerza promedio

esta relacionado exactamente por la función de distribución binaria (Lee, 1988; Hansen y McDonald, 1986),

$$\frac{W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{kT} = -\ln g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad \text{E.4.5}$$

En las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se muestran los PFP de los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) para los diferentes disolventes discutidos en la sección anterior y para las tres relaciones en número $\xi=(3:1)$ (8:1) y (27:1). En el caso de la relación $\xi=(3:1)$ en n-heptano, el PFP del par A-A (Figura 4.9a) tiene definido un mínimo separado por “hombros” de altura $\sim 1.5 kT$. La profundidad y posiciones de los mínimos sugieren la formación de cúmulos de asfaltenos dentro del agregado. La altura del “hombro” entre los cúmulos es lo suficientemente grande para prevenir la asociación, debido a una interacción repulsiva efectiva de resinas que rodean a cada cúmulo. El fuerte efecto peptizante de las resinas es evidente de la curva A-R en esta figura, en donde un mínimo bien definido se observa en la distancia de equilibrio A-R y un “hombro” de barrera alta previene la separación entre A-R. En el caso del PFP de R-R, hay indicación de asociación de resinas con una pequeña energía de activación para separarse. Es importante hacer notar que, el principal efecto obtenido de los cambios de disolvente, son observados en la interacción A-A, resultando en la disminución de las barreras repulsivas y en el fenómeno de agregación de las moléculas de asfalteno. Este comportamiento se puede observar en las figuras 4.9b y 4.9c para las relaciones en número más grandes. En el caso de tolueno (Figura 4.10), la curva A-A indica cúmulos de asfaltenos más estables, esto es, con una mayor energía de activación para separarse ($\sim 2.5 kT$). De aquí que, las partículas de asfalteno ya formadas permanecerán así, como en una suspensión. Además, el efecto peptizante de las resinas es evidente en esta curva, lo que significa que las partículas de asfalteno permanecerán peptizadas, sin acumulación de resinas adicionales. Nótese las diferencias entre las figuras 4.9b y 4.10b para la misma relación $\xi= (8:1)$, como las partículas de asfalteno ya formadas permanecerán en suspensión con mayor estabilidad energética. En el caso del medio piridina (Figura 4.11), el sistema se comporta como una solución perfecta (Figura 4.11a). El origen de las oscilaciones presentadas en el PFP para el

par A-A de las relaciones en número mayores, son como en el caso de sus respectivas funciones de distribución radial, causa de un poco estadística en el número de partículas de asfalteno, como se comentó en la sección anterior (Figura 4.8b y 4.8c). Cabe mencionar que, se han reportado comportamientos similares en otros sistemas, como ejemplo, la formación de agregados de jabón-espuma en partículas coloidales en la interfase aire / agua, lo cual ha sido explicado como la consecuencia de un potencial de interacción electrostático efectivo con una barrera repulsiva, el cual es también isotrópico (Ruiz-García y Ivlev, 1998; Mejía-Rosales, et al., 2002). Luego entonces, de estos resultados se puede esperar que una simple pero fiable aproximación para considerar la modelación teórica de mezclas asfalteno-resina, siguiendo el método de McMillan-Mayer, consista en usar potenciales de la fuerza promedio isotrópicos para las partículas de A-A, A-R y R-R, con las características básicas observadas en el estudio de simulación molecular expuesto en secciones anteriores.

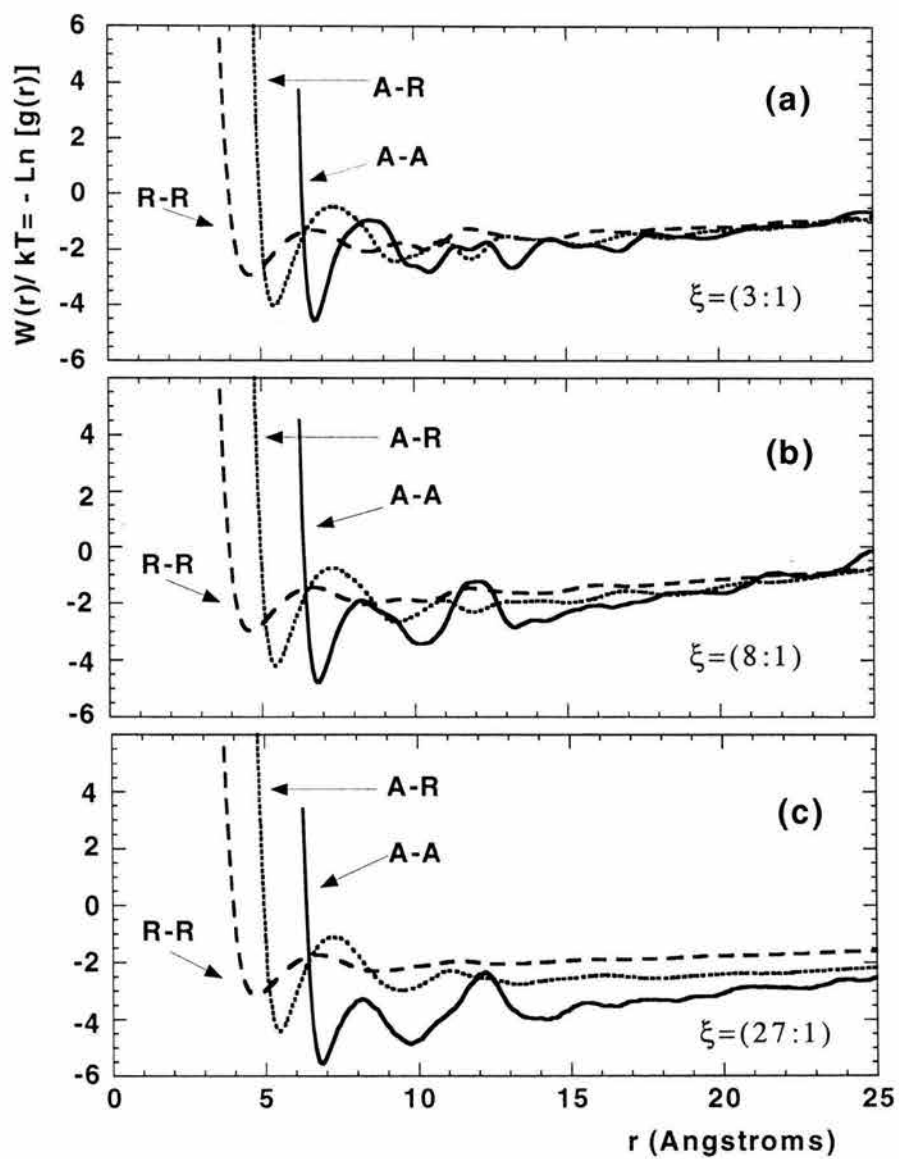


Figura 4.9 Potencial de la fuerza promedio de los pares(A-A), (A-R) y (R-R) en n-heptano, para las relaciones en número (a) $\xi = (3:1)$, (b) $\xi = (8:1)$ y (c) $\xi = (27:1)$.

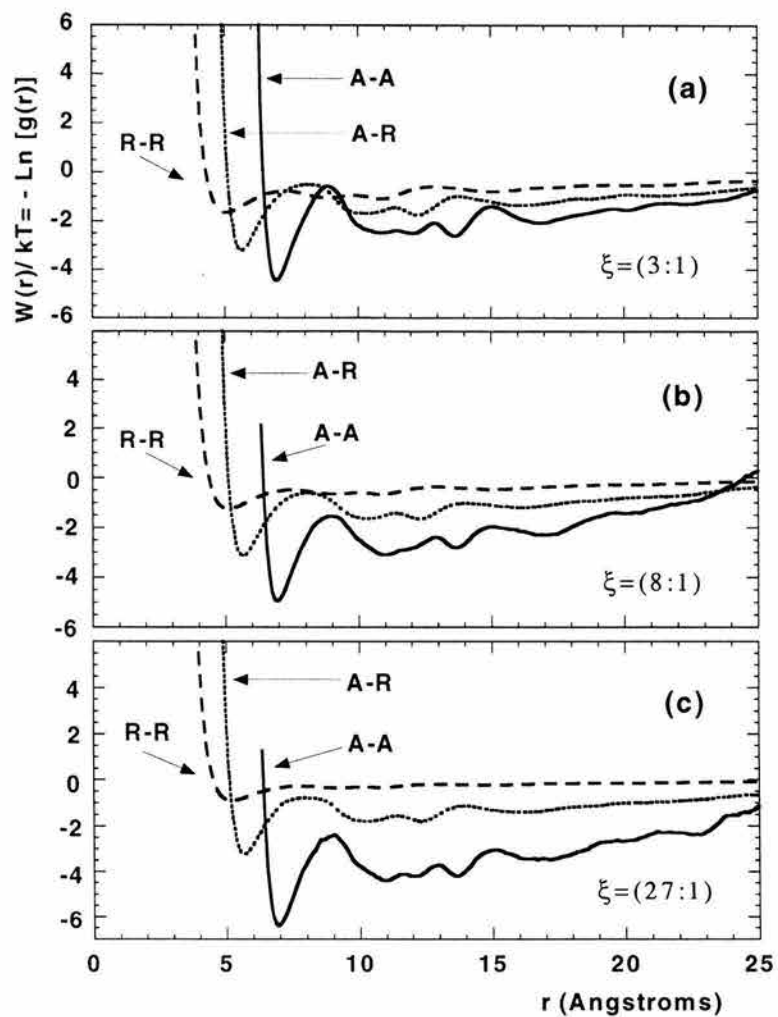


Figura 4.10 Potencial de la fuerza promedio de los pares(A-A), (A-R) y (R-R) en Tolueno, para las relaciones en número (a) $\xi = (3:1)$, (b) $\xi = (8:1)$ y (c) $\xi = (27:1)$.

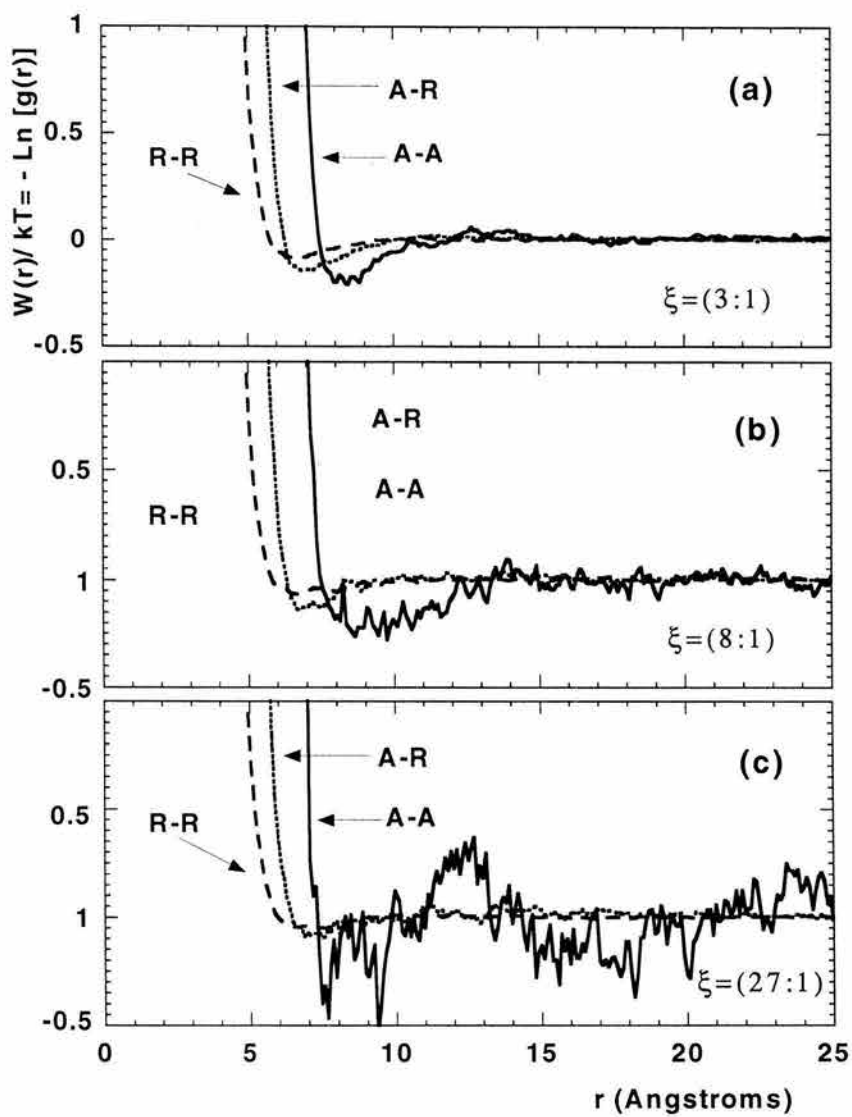


Figura 4.11 Potencial de la fuerza promedio de los pares(A-A), (A-R) y (R-R) en Piridina, para las relaciones en número (a) $\xi = (3:1)$, (b) $\xi = (8:1)$ y (c) $\xi = (27:1)$.

4.3 ANALISIS DE ESTABILIDAD DE SOLUCIONES DE ASFALTENOS USANDO ECUACIONES INTEGRALES.

En esta segunda y última parte del estudio de la agregación de asfaltenos, se presenta un procedimiento desarrollado para estudiar la estabilidad y agregación de asfaltenos en soluciones de asfaltenos y resinas en diferentes disolventes, usando la Teoría de Ecuaciones Integrales y simulaciones de dinámica molecular. Estas metodologías han permitido obtener información del comportamiento termodinámico de fluidos complejos a escalas coloidales (Rogel, 2002, 1997; Murgich et al., 1996). Así mismo, proveen una descripción del comportamiento termodinámico de un sistema a partir de consideraciones microscópicas, con lo cual el comportamiento global de fase de un fluido puede ser rastreado “desde sus raíces”. El procedimiento para describir la agregación y la estabilidad de fase de sistemas coloidales asfaltenos-resinas-disolvente, usa una aproximación molecular, en donde el modelo de potencial de interacción que representa las interacciones asfaleno-asfaleno (A-A), asfaleno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) es el calculado en el capítulo anterior. Este potencial se introduce en la aproximación OZ- HNC (Orstein Zernike Hypernetted Chain, por sus siglas en inglés) que resuelve el conjunto de ecuaciones integrales de la termodinámica estadística útiles en la descripción de propiedades de sistemas coloidales (Lee, 1988; McQuarrie, 1976), para calcular las funciones de distribución radial, los factores de estructura, los límites de estabilidad y los diagramas de fase de sistemas que contienen asfaltenos. Finalmente, se estudia el comportamiento peptizante de las resinas como función de la relación en número resinas-asfaltenos en cada medio disolvente. Los resultados obtenidos tanto por la aproximación OZ-HNC y por simulación de dinámica molecular confirman la buena precisión del método propuesto. Esto sugiere que este método de cálculo es adecuado en la predicción del comportamiento de fase de fluidos de petróleo que contienen asfaltenos.

4.3.1 El Método de Ecuaciones Integrales.

De los estudios de comportamiento de fase de fluidos puros y mezclas, se ha encontrado que existe una zona en la cual no tiene solución la ecuación integral (Caccamo y Malescio,

1989; Malescio, 1990a,b). El procedimiento para obtener esta solución presenta inestabilidades al aproximarse a un límite de estabilidad de fase. La teoría de ecuación integral HNC (Hypernetted-Chain theory) se ha usado, entre otras, para describir propiedades estructurales y de equilibrio y se ha encontrado que no tiene solución en un intervalo de concentración. Esta situación no sólo se debe a un problema de integración numérica, sino a la aparición de un fenómeno físico. Esta concentración límite es un punto muy próximo de la llamada *línea espinodal*, la cual es la frontera de una región inestable o separación de fase

De la función de distribución radial, definida en el capítulo anterior, se puede derivar *el número de coordinación* $N(L)$ (Hunter, 2001), que contabiliza el número de moléculas localizadas dentro de un volumen de espesor dr a la distancia L de una molécula central.

$$N(L) = \int_0^L \rho g(r) 4\pi r dr \quad \text{E.4.6}$$

En sólidos cristalinos, N es una cantidad conocida y se refiere al espaciado de la red. Por ejemplo, en un arreglo cúbico cristalino del tipo centrado en la cara, cada molécula central tiene 12 vecinos cercanos, en otras palabras, $N(L) = 12$. En líquidos, esta cantidad de primeros vecinos dependerá del intervalo de L , sin embargo, dará una importante información estadística. El binomio $\rho g(r)$ puede ser considerado como la densidad número local de moléculas dadas (Hunter, 2001). Las condiciones límites de esta relación son las siguientes:

$$g(r) \rightarrow 1 \text{ cuando } r \rightarrow \infty \quad \text{E.4.7}$$

Esto significa que a distancias grandes, los efectos de correlaciones de la molécula de referencia posicionada en el origen del sistema de ejes llegan a ser despreciables. Por otro lado, como resultado de la repulsión entre dos moléculas a distancias cortas, se tiene que

$$g(r) \rightarrow 0 \text{ cuando } r \rightarrow 0 \quad \text{E.4.8}$$

Esto se refiere a los efectos de volumen excluido que previenen que dos moléculas se encuentren en una misma posición.

Una manera de representar las correlaciones entre las moléculas de una mezcla de dos especies en un líquido, es mediante el uso de los efectos de correlaciones directas e indirectas. La función (Lee, 1988)

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad \text{E.4.9}$$

mide la correlación total entre dos moléculas i y j , cuando el potencial de interacción es diferente del gas ideal, ocasionando un cambio en la densidad de partículas colocadas alrededor de la partícula de referencia. El efecto de esta correlación es despreciable a grandes distancias de separación por la condición dada en la ecuación E.4.7. Si se define la función de correlación total como una suma de dos contribuciones, una *directa* dada por dos moléculas y una *indirecta* obtenida por el efecto de las restantes moléculas a la correlación directa de las primeras dos. Sumando estas dos contribuciones, se obtiene la conocida ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) para una mezcla binaria:

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_k^{A,R} \rho_k \int d\bar{r}' h_{ik}(|\bar{r} - \bar{r}'|) c_{kj}(\bar{r}') \quad \text{E.4.10}$$

donde ρ_k es la densidad número de la k -ésima especie. La ecuación E.4.10 es una ecuación integral de dos incógnitas, $c_{ij}(r)$ y $h_{ij}(r)$ y para resolverla se requiere una condición extra. Mediante el método diagramático (Lee, 1988), se puede obtener una expresión para la $g_{ij}(r)$ como sigue:

$$g_{ij}(r) = \exp^{-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + B_{ij}(r)} \quad \text{E.4.11}$$

en donde $\beta = (k_B T)^{-1}$ con k_B como la constante de Boltzmann y T

llamados diagramas puente (Lee, 1988). La ecuación E.4.10 y E.4.11 pueden resolverse conjuntamente para obtener las funciones $g_{ij}(r)$ y $h_{ij}(r)$ asociados a un potencial dado $u_{ij}(r)$ siempre y cuando se especifique $B_{ij}(r)$ de manera explícita o implícita, introduciendo una relación extra entre las funciones de correlación. Entre las teorías de ecuaciones integrales que asignan un valor explícito a la función puente, está la teoría HNC (Hypernetted Chain Equation), donde $B_{ij}(r)=0$. Esta condición cierra las ecuaciones E.4.10 y E.4.11 y permite encontrar soluciones numéricas para $c_{ij}(r)$, $g_{ij}(r)$ y $h_{ij}(r)$. Una variante importante de la teoría anterior es la teoría RHCN (Reference Hypernetted Chain Equation) (Lee, 1988) que supone una aproximación perturbativa haciendo que el puente asociado al potencial $u(r)$ sea la función puente de un fluido interaccionando con un potencial de referencia, por ejemplo, un potencial de esferas duras. Existe otra variedad de teorías de ecuaciones integrales donde la función puente queda referida implícitamente, al proponerse una cerradura entre las otras funciones de correlación. Caso importante es la teoría de Percus-Yevick (Lee, 1988), en donde se asume que,

$$c_{ij}(r) = g_{ij}(r) \left[1 - \exp^{\beta u_{ij}(r)} \right] \quad \text{E.4.12}$$

Para investigar la estabilidad de fase de la mezcla binaria asfalteno (A) – resina (R), el potencial isotrópico efectivo empleado con el que interactúan estas especies es el siguiente:

$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j}{r} \left[e^{-\beta u_{ij}(r)} \left(C_{1_{ij}} * r * e^{-\beta u_{ij}(r)} \right) \right] \frac{C_{2_{ij}} e^{-\beta u_{ij}(r)}}{2 r^6} \quad \text{con } i, j = A \text{ y } R$$

$$\begin{aligned}\rho_A &= x_A * \rho_{total} \\ \rho_R &= (1 - x_A) * \rho_{total}\end{aligned}$$

E.4.14

Para este trabajo se usó la cerradura HNC en la ecuación E.4.11. La cerradura de Percus-Yevick, no es aplicable para potenciales de interacción con fuerzas de largo alcance como en este caso; mientras que la cerradura MSA dio resultados sin significado físico en el cálculo de la $g(r)$. Para resolver las ecuaciones E.4.10 y E.4.11 a una densidad total de la solución dada ρ_{total} , fracción de asfalto x_A y medio continuo que perturba el potencial de interacción por medio de su constante dieléctrica efectiva ϵ , se empleó el siguiente algoritmo de solución.

1.- Las funciones que dependen de r (ecuaciones E.3.4, E.4.10 y E.4.11) son discretizadas en N_0 puntos espaciados regularmente $r_i = i \Delta r$ en donde Δr es el tamaño de paso. Para este trabajo, se usó $\Delta r = 0.01$ y un $N_0=4096$. Se llevaron a cabo algunas pruebas para calcular la estabilidad de fases usando $N_0=2048$ y $N_0=8192$ a varios Δr pero no hubo una variación significativa entre estos diferentes valores.

2.- Se evalúa una función auxiliar, $\theta_{ij}^0(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r)$, cuya convergencia es aceptable sobre todo para los casos cercanos a la línea espinodal. Para evaluar esta función se asume una $g_{ij}(r)^{supuesto} = 0.0$ ó se toma de un cálculo previo. Se calcula E.4.11 y se evalúa la función auxiliar.

3.- De la ecuación integral se obtiene $c_{ij}(r)$ y mediante una transformación en el espacio de Fourier, $\hat{c}_{ij}(k)$. La ecuación E.4.10 en k espacio resulta en $\theta_{ij}(k)$ en donde estas k -funciones son evaluadas en los puntos $k_j = j \Delta k$ con $\Delta k = 2\pi / (N_0 \Delta r)$. Finalmente una transformada inversa de Fourier da la función $\theta_{ij}^1(r)$.

4.- Si $\theta_{ij}^0 - \theta_{ij}^1 = 10^{-7}$ termina, en caso contrario regresa al punto 2, haciendo $g_{ij}(r)^{supuesto} = g_{ij}(r)^{actual}$

5.- Una vez calculada la $g_{ij}(r)$ se calcula la presión en unidades reducidas por la ecuación

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta \rho}{6} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \int_0^r 4\pi r^3 \frac{du_{ij}(r)}{dr} g_{ij}(r) dr \quad \text{E.4.15}$$

Donde $\frac{du_{ij}(r)}{dr}$ es la derivada del potencial de interacción para las especies i y j que se obtiene de la expresión E.3.4.

La expresión resultante de derivar el potencial de interacción con respecto a la distancia radial r es la siguiente:

$$\frac{du(r)}{dr} = \frac{6e^{-\gamma/r^4} * C_2}{\varepsilon^2 * r^7} + \frac{Z_1 Z_2 * \left[\left(e^{-\beta^* r} * \varepsilon * C_1 - e^{-\alpha^* r} * \alpha \right) - \left(e^{-\beta^* r} * \varepsilon * C_1 * \beta^* r \right) \right]}{\varepsilon * r} - \frac{4 * e^{-\gamma/r^4} * C_2 * \gamma}{\varepsilon^2 * r^{11}} - \frac{Z_1 Z_2 * \left(e^{-\alpha^* r} + e^{-\beta^* r} * \varepsilon * C_1 * r \right)}{\varepsilon * r^2} \quad \text{E.4.16}$$

6.- Para calcular el límite de estabilidad de fase de la mezcla asfalteno – resina en un medio, se obtiene el factor de estructura *concentración – concentración*, $S_{CC}(k)$ en el límite de longitud de onda infinito ($k \rightarrow 0$). Este factor de estructura que determina las fluctuaciones de la concentración, es descrito por los factores de estructura concentración – concentración parcial, es decir, de cada par asfalteno-asfalteno, asfalteno-resina y resina-resina. Se calcula de la forma siguiente (Malescio, 1990; Caccamo y Malescio, 1989):

$$S_{CC}(k) = x_A x_R \left(x_R S_{AA}(k) + x_A S_{RR}(k) - 2 \left(\sqrt{x_A x_R} S_{AR}(k) \right) \right) \quad \text{E.4.17}$$

La fracción de resina se obtiene de la ecuación E.4.13 haciendo $x_R = 1 - x_A$. Los factores de estructura de los pares se obtienen a partir del valor de la función de correlación total obtenida al resolver la ecuación de Ornstein-Zernike en k -espacio y evaluada a una densidad dada. De esta forma, se tienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
S_{AA} &= 1 + \rho_A h_{AA}(k) \\
S_{AR} &= \sqrt{\rho_A \rho_B} h_{AR}(k) \\
S_{RR} &= 1 + \rho_A h_{RR}(k)
\end{aligned}
\tag{E.4.18}$$

El límite de longitud de onda $k \rightarrow 0$ del factor de estructura concentración – concentración $S_{CC}(k)$, $S_{CC}(0)$ esta relacionado con la energía libre de Gibbs de mezcla G_M a través de la siguiente relación:

$$S_{CC}(0) = NkT / \left[\frac{\partial^2 G_M}{\partial x^2} \right]_{\rho}
\tag{E.4.19}$$

Donde N , es el número total de partículas en la mezcla, k_B , es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Cuando existen fluctuaciones grandes locales la energía libre de Gibbs diverge, lo que implica que:

$$\left[\frac{\partial^2 G_M}{\partial x^2} \right]_{\rho} = 0
\tag{E.4.20}$$

4.3.2 Resultados.

Para localizar la concentración a la cuál se presenta una separación de una dispersión asfalteno-resina, se hace una búsqueda de las singularidades del factor de estructura concentración-concentración en el límite de longitud de onda $S_{CC}(0)$, resolviendo la ecuación integral a una densidad total fija del fluido, ρ , para una serie de concentraciones de asfalteno desde $x_A=0$. Considerando una mezcla asfalteno-resina disuelta en tolueno ($\epsilon=2.38$), se resuelve la ecuación integral como función de la concentración de asfalteno, obteniéndose una curva suave ($\rho=0.0126$) como se muestra en la figura 4.12. Se observa que tiene un valor de cero en el límite de concentración en donde hay sólo resinas (extremo izquierdo) y un máximo a una concentración, $x_A=0.04$. Conforme la densidad aumenta, el límite espínodal es alcanzado, incrementándose $S_{CC}(0)$ rápidamente para cada valor de concentración. La convergencia numérica llega a ser más lenta, hasta que la ecuación integral OZ-HNC no tiene solución.

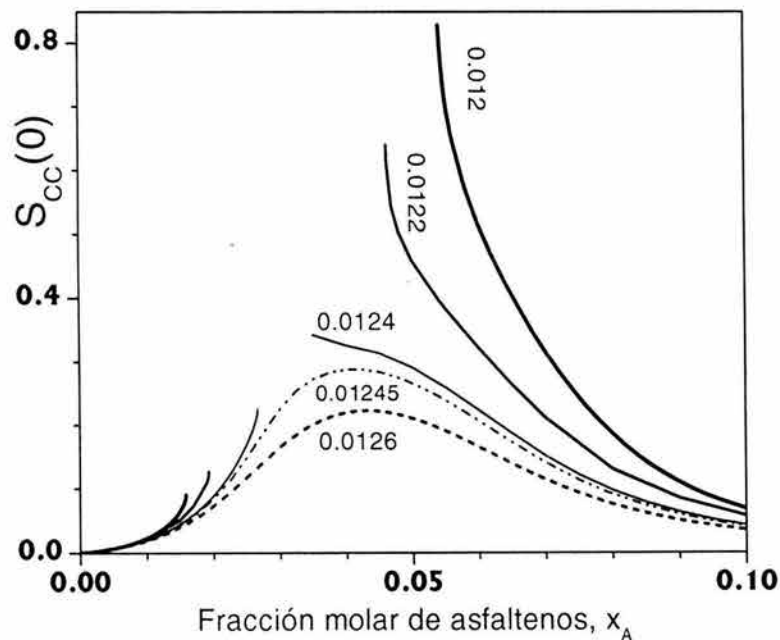


Figura 4.12 $S_{CC}(0)$ en medio tolueno a varias densidades de la mezcla ($\rho=0.0126$ a $\rho=0.012$).

Para una densidad $\rho=0.0124$, la ecuación OZ-HNC no tiene solución en un intervalo de concentraciones localizado aproximadamente a $x_A=0.03$. Esta región crece conforme la densidad aumenta, sin embargo, no se llevó a cabo un análisis asintótico de este comportamiento, el cuál posiblemente hubiera llevado a suponer que $S_{CC}(0)$ diverge de acuerdo a una ley de potencias. Este estudio detallado para determinar el exponente crítico, requeriría de un gran número de soluciones de la ecuación integral para obtener aquellos puntos cercanos del límite de estabilidad. Por consiguiente, se iría más allá de los objetivos de este trabajo de tesis.

Las curvas espinoles obtenidas como límite de la solución de la ecuación OZ-HNC para los medios n-heptano y tolueno en función de la concentración de asfalteno y en términos de la presión osmótica, son presentadas en las figuras 4.13 a 4.16.

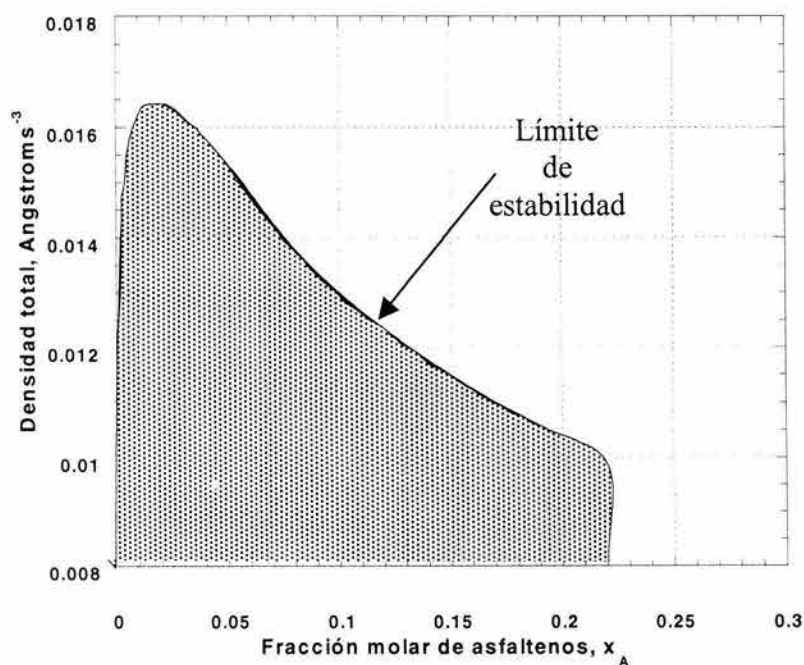


Figura 4.13 Curva espinoles para la mezcla modelo asfalteno-resina en un medio precipitante (n-heptano, $\epsilon=1.92$). El área sombreada corresponde a la zona en donde se presenta la agregación y no se obtiene la solución de la ecuación integral OZ-HNC.

En la figura 4.14, se presenta el límite de estabilidad de la mezcla asfalteno – resina en términos de la presión calculada por ecuación E.4.15.

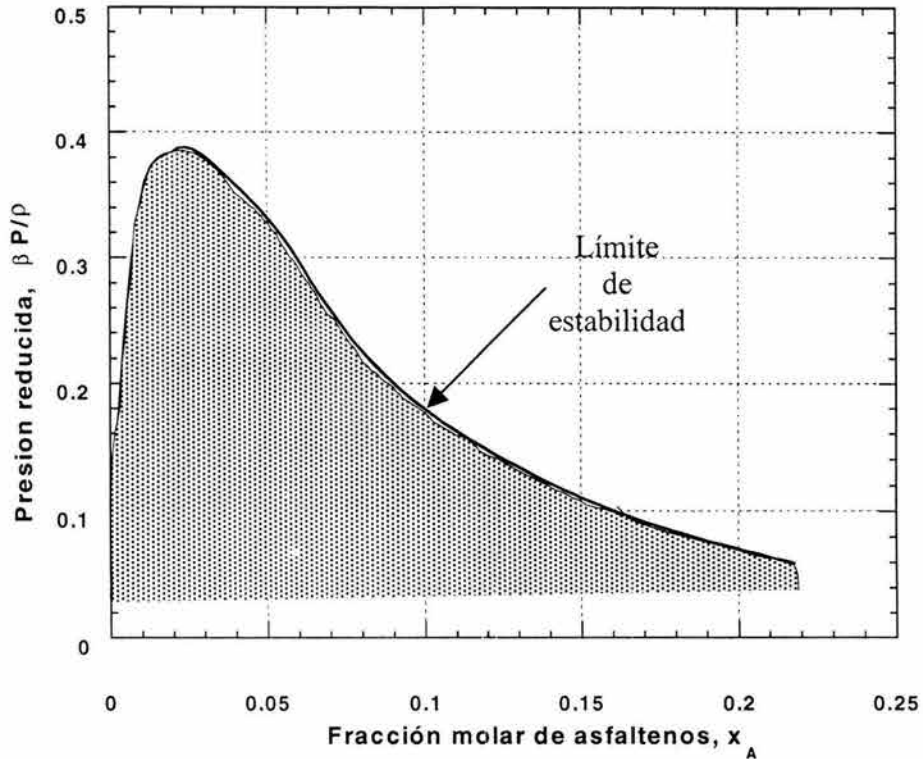


Figura 4.14 Curva de límite de estabilidad para la mezcla modelo asfalteno-resina en términos de la presión osmótica como función de la concentración de asfalteno para un medio precipitante (n-heptano, $\epsilon=1.92$). El área sombreada corresponde a la zona en donde se presenta la agregación y no se obtiene la solución de la ecuación integral OZ-HNC.

Un estudio similar se llevó a cabo para un medio disolvente (tolueno, $\epsilon=2.38$), en donde existe una mayor solubilidad que en el medio n-heptano, como se observa en los experimentos (Buenrostro-González et al., 2002). En las figuras 4.15 y 4.16, se muestran las zonas en donde la ecuación integral no tiene solución en términos de la densidad total de la mezcla y de la presión reducida, respectivamente.

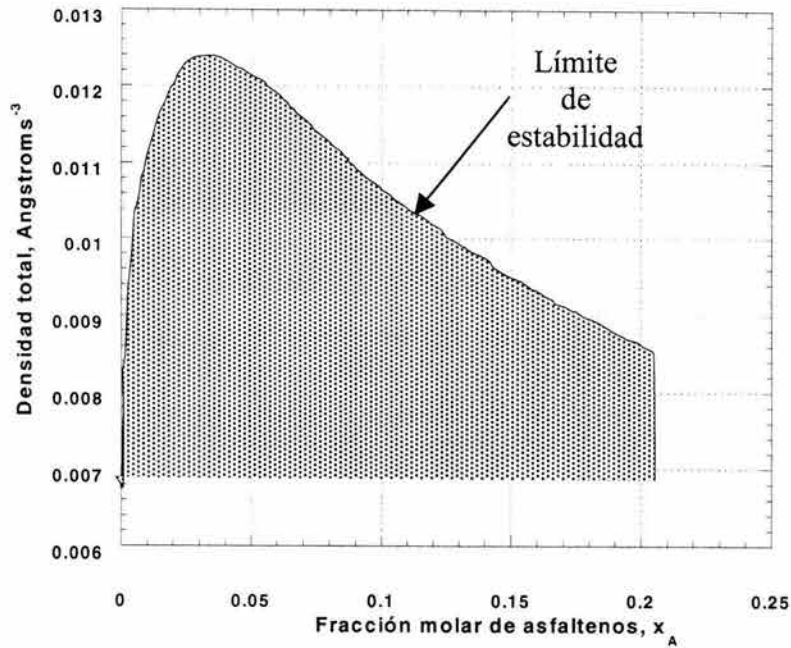


Figura 4.15 Curva espinodal para la mezcla modelo asfalteno-resina en un medio disolvente, Tolueno ($\epsilon=2.38$). El área sombreada corresponde a la zona en donde se presenta la agregación y no se obtiene la solución de la ecuación integral OZ-HNC.

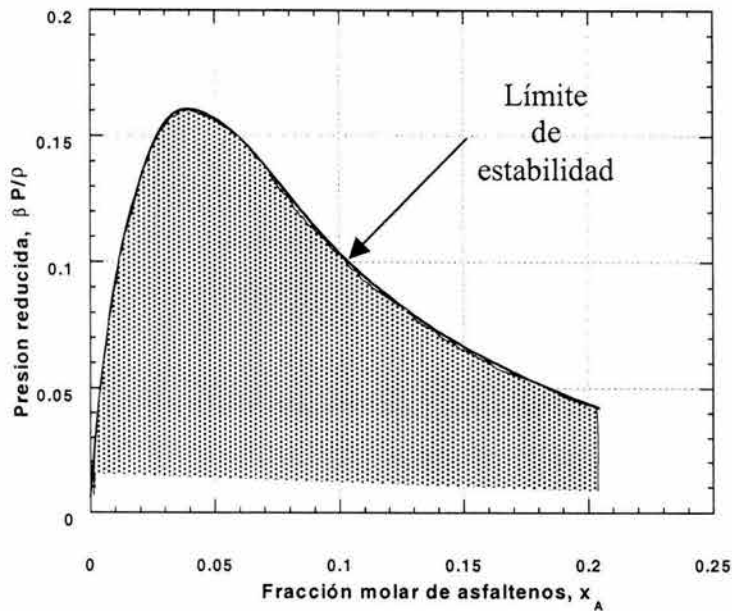


Figura 4.16 Curva de estabilidad de la presión como función de la concentración de asfalteno para un medio disolvente, Tolueno ($\epsilon=2.38$). El área sombreada corresponde a la zona en donde se presenta la agregación y no se obtiene la solución de la ecuación integral OZ-HNC.

Para el medio disolvente (tolueno), se realizaron tres estudios del comportamiento de la agregación de asfaltenos, el primero como función de la fracción de asfalteno presente en la solución y los dos últimos como función de la densidad total de la mezcla. Para el caso en donde se varió la concentración de asfaltenos a densidad total constante, se estudio desde una concentración menor (punto A, $x_A=0.05$) hasta una mayor concentración (punto F, $x_A=0.22$). Se observaron diferentes grados de agregación con relación a la zona límite de homogeneidad calculada al resolver la ecuación integral. Para determinar directamente los límites de estabilidad de sistemas como la mezcla asfalteno-resina, se pueden llevar a cabo simulaciones Monte Carlo con el ensamble de Gibbs o Gran Canónico (Frenkel y Smit, 1996). Sin embargo, en este trabajo las simulaciones de dinámica molecular sirvieron como un método indirecto que confirma los resultados obtenidos por la ecuación integral OZ-HNC. Además de estudiar el comportamiento del factor de estructura como una medida general de la desviación de la estabilidad termodinámica del sistema, la información de la estructura local de la mezcla a través de la función de distribución radial, provee una mejor comprensión del comportamiento del sistema cerca de la separación de fase o cerca de los límites de estabilidad. Todos los resultados de la función de distribución radial obtenidos por este método fueron corroborados por simulación de la dinámica molecular. En la figura 4.17, se muestra la trayectoria de cálculo a un valor de densidad y concentración fija. Para los cálculos de distribución de tamaños de agregados de asfaltenos, se usó un criterio que permita decidir si dos partículas están “conectadas” o no. El criterio se llama el de esferas extendidas (Sevick et al., 1988; Lee y Torquato, 1988) y consiste en rodear a cada partícula con una cierta capa efectiva de ancho δ , la cual ayuda para definir si un par de partículas se encuentran “conectadas” o no. Si las capas extendidas de dos partículas se traslapan se considera que las partículas se encuentran directamente “conectadas”; en el caso contrario se dice que las partículas no están directamente “conectadas”. Así, aún sin haber algún contacto directo entre las esferas, dos partículas pueden “conectarse” indirectamente en un mismo cúmulo, a través de una trayectoria de partículas “conectadas” directamente. En cada cálculo de simulación de la dinámica molecular, se generaron dos millones de configuraciones para obtener el promedio de las propiedades de interés, en este caso, tamaño de cúmulos y fracción de monómeros. Para calcular el tamaño promedio de los cúmulos, se usó la definición convencional en la literatura referida como el tamaño

promedio de los cúmulos a segundo momento, normalizado por el primer momento (Sevick et al., 1988; Lee y Torquato, 1988)

$$\text{Tamaño promedio del agregado o cúmulo (Mclst)} = \frac{\sum_i^N S^2 * n_s}{\sum_i^N S * n_s} \quad \text{E.4.21}$$

En donde S es el tamaño del cúmulo, es decir, el número de partículas que lo conforman y n_s es el número de cúmulos de tamaño S . Otra propiedad calculada en este trabajo es la fracción de monómeros que se define como la cantidad de monómeros en el sistema, es decir, partículas que no participan en algún cúmulo, dividido por el número total de partículas de asfaltenos. En las figuras 4.18 y 4.19, se muestran los comportamientos de la mezcla asfalteno-resina a diferentes grados de agregación de asfaltenos, desde el punto de baja fracción molar de asfalteno en donde se observa una mayor tamaño de cúmulo formado y un reducido número de monómeros libres (punto A=0.05), pasando por un intervalo de concentración (puntos C, D, E y F) en donde el sistema no presenta una formación de cúmulos grandes de asfaltenos.

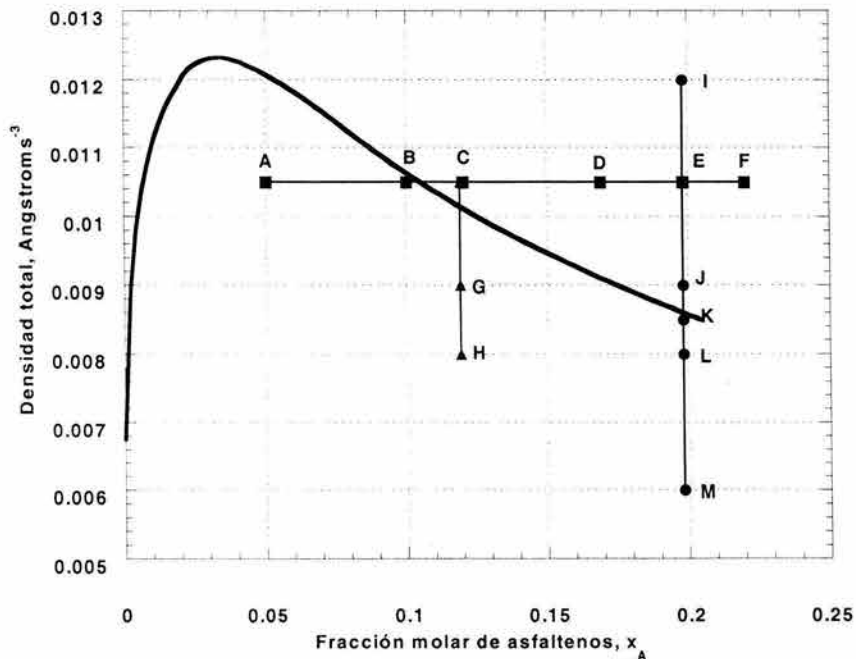


Figura 4.17 Estudio del efecto de la concentración y densidad total de la mezcla modelo asfalteno-resina a la agregación de asfaltenos para el medio Tolueno ($\epsilon=2.38$).

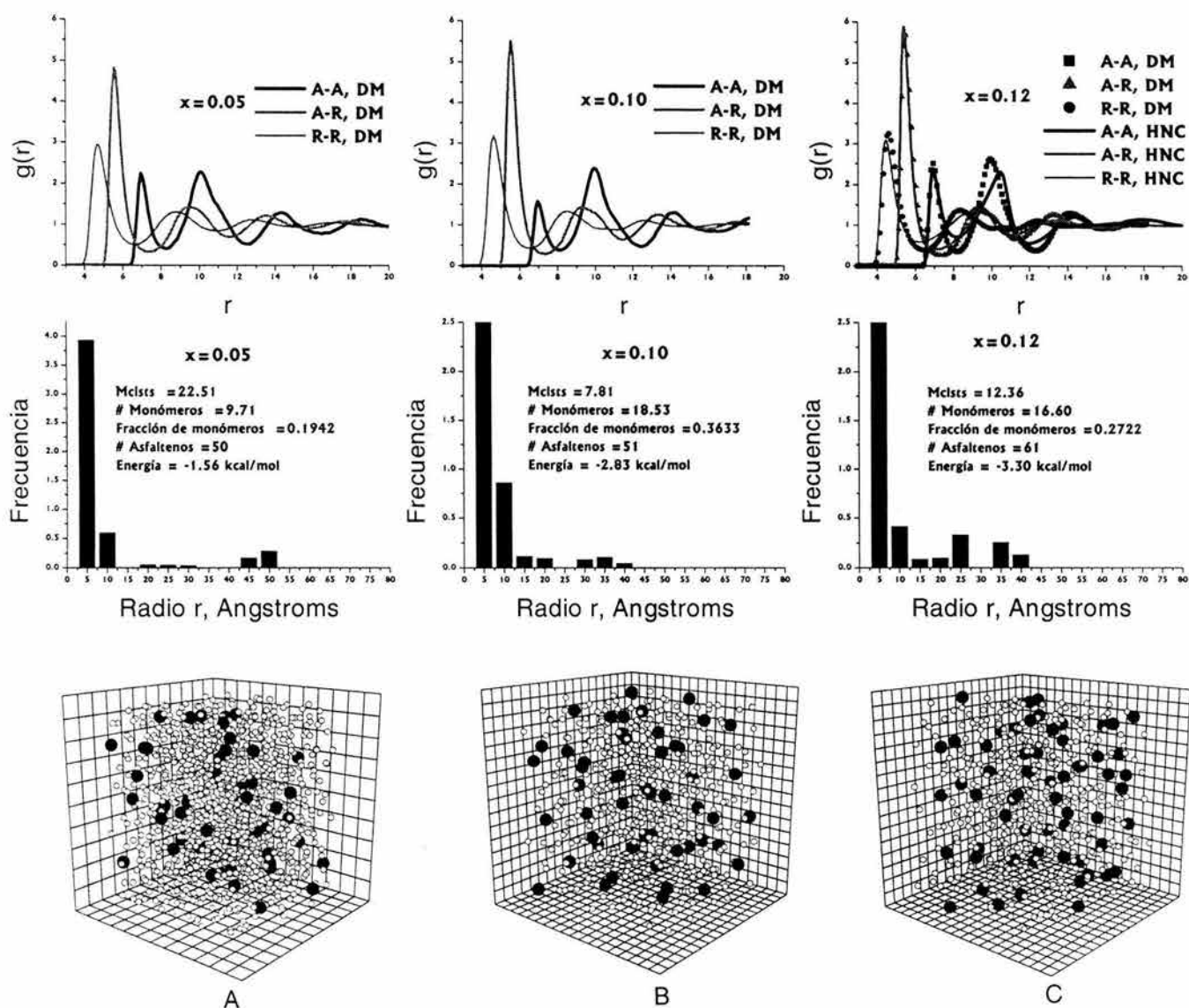


Figura 4.18 Estudio de agregación de asfaltenos en la mezcla modelo asfalteno-resina a diferentes grados de concentración de asfaltenos x_A , ($A=0.05$, $B=0.1$ y $C=0.12$) a una densidad total de la mezcla constante ($\rho=0.0105$). 1er. renglón: Funciones de distribución radial calculadas por DM y por ecuaciones integrales. 2o. renglón: Distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos con una distancia de conexión δ , de 6.5. 3er. renglón: Configuración final obtenida de cálculos de DM. ● Asfaltenos, ○ Resinas.

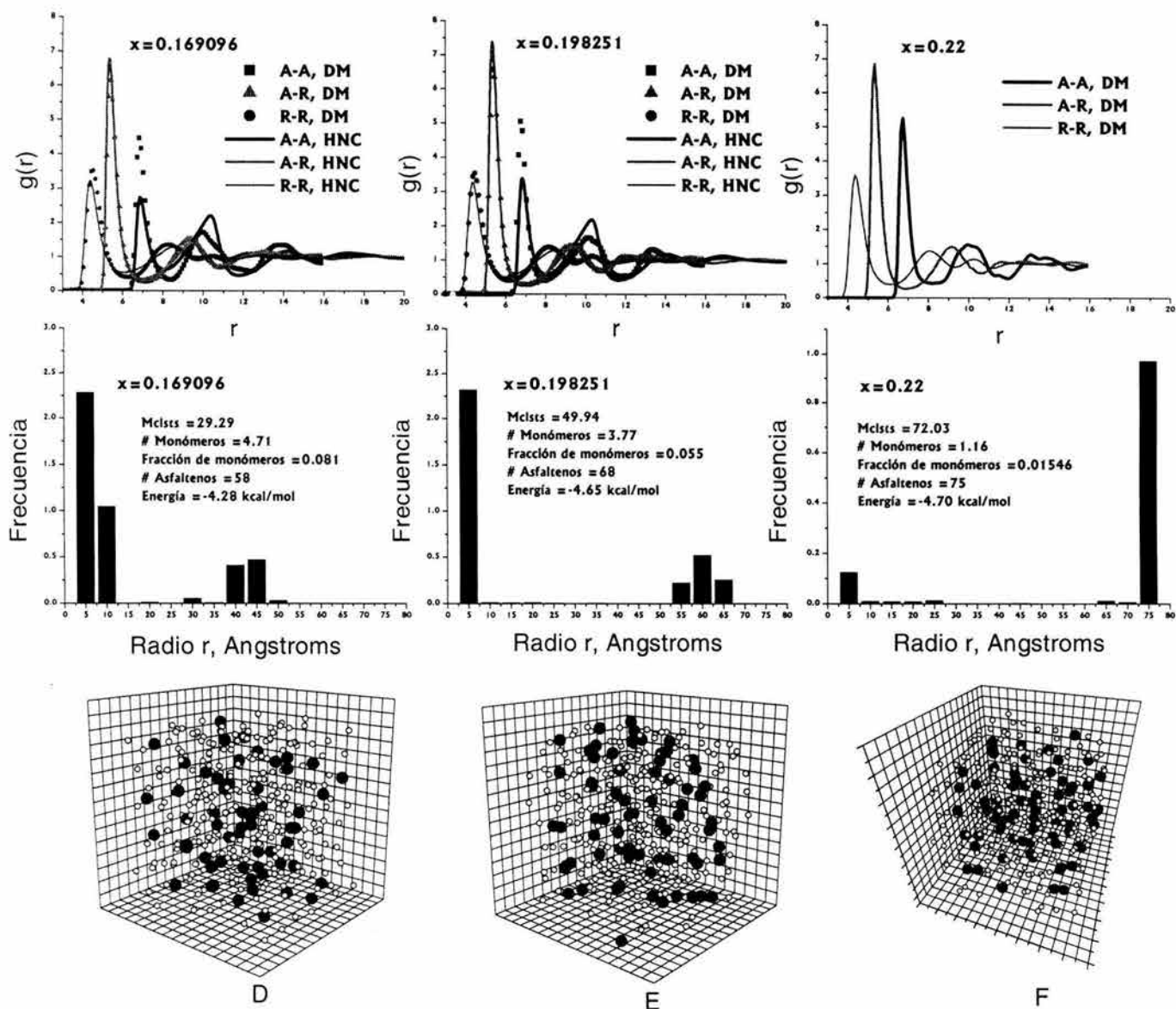


Figura 4.19 Estudio de agregación de asfaltenos en la mezcla modelo asfalteno-resina a diferentes grados de concentración de asfaltenos x_A , (D=0.169096, E=0.198251 y F=0.22) a una densidad total de la mezcla constante ($\rho=0.0105$). 1er. renglón: Funciones de distribución radial calculadas por DM y por ecuaciones integrales. 2o. renglón: Distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos con una distancia de conexión δ , de 6.5. 3er. renglón: Configuración final obtenida de cálculos de DM. ● Asfaltenos, ○ Resinas

Para los puntos C, D y E, se compararon los resultados del cálculo de la función de distribución radial por simulación de la dinámica molecular con la solución de la ecuación integral y ambos resultados concuerdan bien. Se observa que la energía total del sistema obtenida por simulación molecular se incrementa conforme aumenta la concentración de asfaltenos. No hubo un cambio significativo en las propiedades estructurales del punto A al C. Para mayores concentraciones el sistema presenta un incremento en la densidad local de asfaltenos (puntos D, E y F, figura 4.19). La distribución de agregados para los puntos D, E y F muestra un incremento en los tamaños con respecto a la probabilidad de encontrar monómeros, dímeros, trímeros.

En la figura 4.20, se muestra la primera parte del estudio de la agregación a una fracción de asfaltenos constante ($x_A=0.12$), variando el valor de la densidad total de la mezcla. En esta figura se observa el aumento en la densidad local para el sistema asfalteno-asfalteno de su función de distribución radial desde una densidad en el exterior de la curva espinodal (punto C) hasta una densidad total que se localiza dentro de la zona de separación de fase (punto H). Otra característica importante, es la distribución de tamaños de cúmulos para los puntos C, G y H. En ella se muestra un incremento de agregados de mayor tamaño para el mismo número de asfaltenos en la mezcla hasta el punto H con una densidad total de 0.008. Como se observa en las configuraciones finales de la simulación molecular de la agregación de asfaltenos, una evidente agregación de las moléculas de asfaltenos para el caso en el que la densidad total de la mezcla se localiza dentro de esta zona de separación de fase o inhomogeneidad de la solución modelo. La energía total del sistema presenta una variación en los límites de estabilidad de la mezcla como se nota en los valores de los puntos C y G. De la misma forma, las propiedades estructurales tienen cambios significativos en este límite, ya que los asfaltenos tienden a formar agregados de mayor tamaño, como se observa en la gráfica de su distribución para el punto H ($\rho=0.008$) en donde una separación de la fase de asfaltenos es evidente.

En la figura 4.21, se presenta la segunda parte del estudio de agregación a una mayor fracción de asfalto constante ($x_A=0.198251$), variando la densidad total de la solución. Se muestra un comportamiento similar de cambio en las propiedades en el límite de estabilidad como el discutido para la figura 5.9. Para el punto I, localizado dentro de la segunda zona de inhomogeneidad ($\rho=0.012$), se observa de su función de distribución radial una alta densidad para los asfaltenos. La distribución de tamaños de cúmulos para el punto E, presenta una menor proporción de cúmulos de gran tamaño como en el punto I. Sin embargo, para el punto J, la tendencia indica que la fracción de monómeros libres aumenta conforme se disminuye la densidad, así también la energía total del sistema tiene un valor máximo en este punto J.

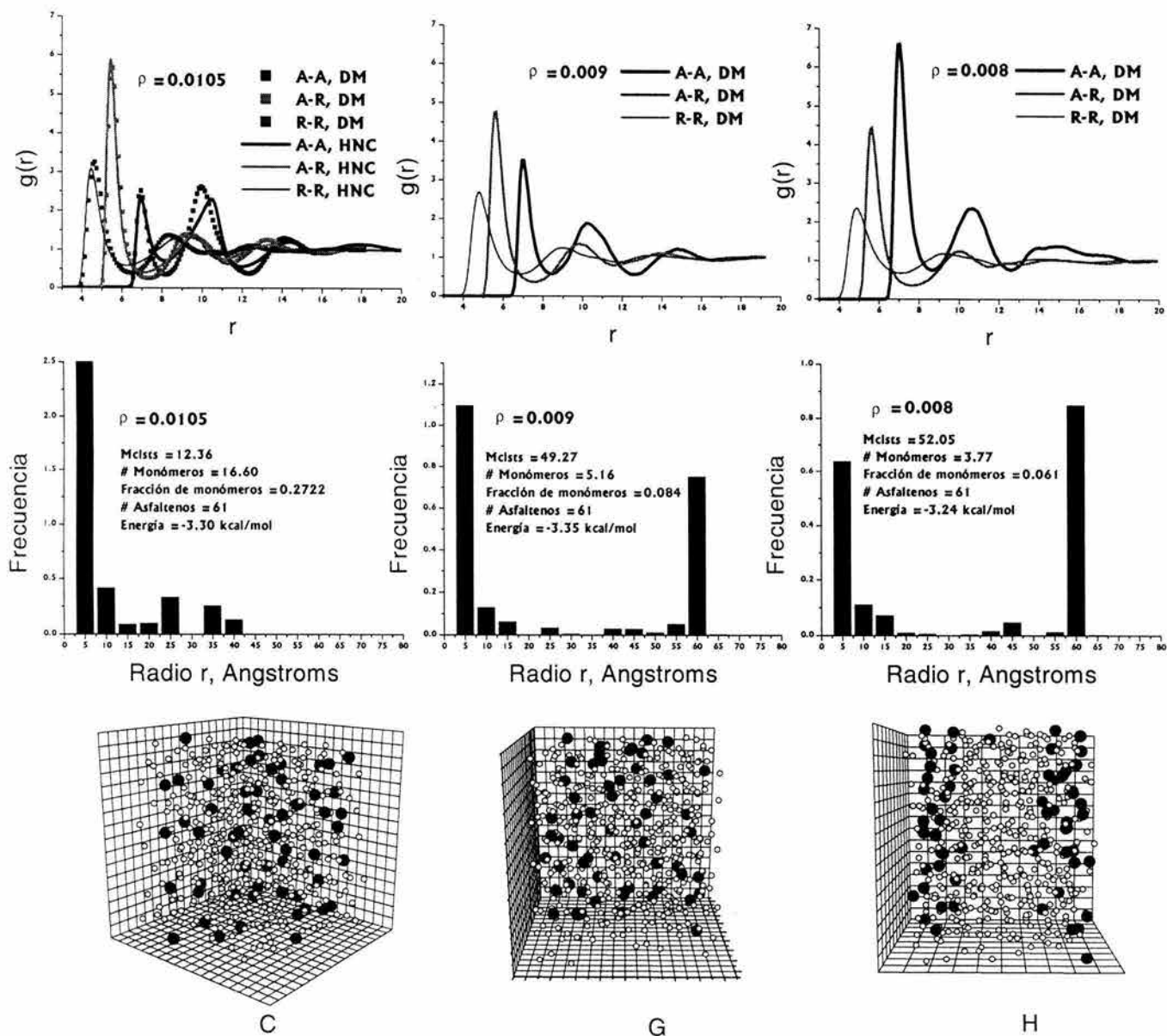


Figura 4.20 Estudio de agregación de asfaltenos en la mezcla modelo asfalteno-resina a diferentes grados de densidad total ρ , (C=0.0105, G=0.009 y H=0.008) a una fracción de asfaltenos ($x_A = 0.12$). 1er. renglón: Funciones de distribución radial calculadas por DM y por ecuaciones integrales. 2o. renglón: Distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos con una distancia de conexión δ , de 6.5. 3er. renglón: Configuración final obtenida de cálculos de DM. ● Asfaltenos, ○ Resinas

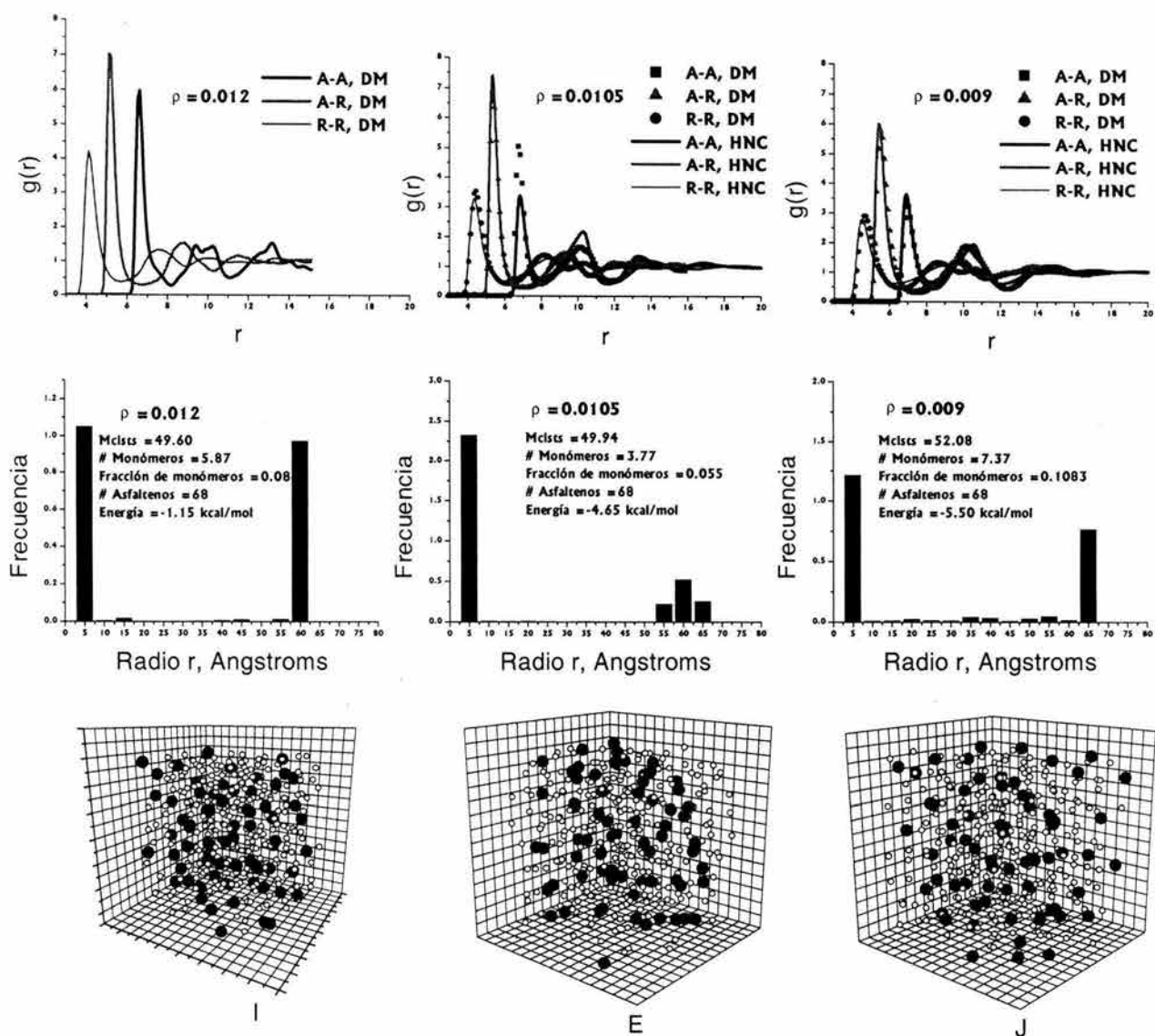


Figura 4.21 Estudio de agregación de asfaltenos en la mezcla modelo asfalteno-resina a diferentes grados de densidad total ρ , (I=0.012, E=0.0105 y J=0.009) a una fracción de asfaltenos ($x_A = 0.198251$). 1er. renglón: Funciones de distribución radial calculadas por DM y por ecuaciones integrales. 2o. renglón: Distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos con una distancia de conexión δ , de 6.5. 3er. renglón: Configuración final obtenida de cálculos de DM. ● Asfaltenos, ○ Resinas

En la figura 4.22, se observan los tres últimos puntos a diferentes valores de densidad total, manteniendo la fracción de asfalto constante ($x_A=0.198251$). La formación de agregados se ve reflejada en la distribución de cúmulos para los tres casos (puntos K, L y M), en donde los agregados de mayor tamaño pertenecen al sistema en donde la densidad total es menor (punto M, con $\rho=0.006$) y que se localiza en una zona alejada del límite de estabilidad. Además, conforme se reduce la densidad total de la solución, disminuye la fracción de monómeros libres que no pertenecen a grupos de dímeros, trímeros, etc. Por otro lado, la energía total del sistema disminuye proporcionalmente a la reducción de la densidad total.

A diferencia del medio disolvente, no se llevó a cabo un estudio detallado del comportamiento del sistema como función del cambio de densidad total a composición de asfalto constante, o de concentración de asfalto a densidad total constante para este medio precipitante. Sin embargo, se espera que los tamaños de agregados sean mayores, la distribución de esos cúmulos de asfaltos se incrementen y la densidad local calculada por sus funciones de distribución muestre sistemas fuertemente estructurados, como se obtuvieron en los cálculos por dinámica molecular en la sección 4.2 para tres medios, uno precipitante (n-heptano), uno disolvente (tolueno) y uno fuertemente dispersivo (piridina).

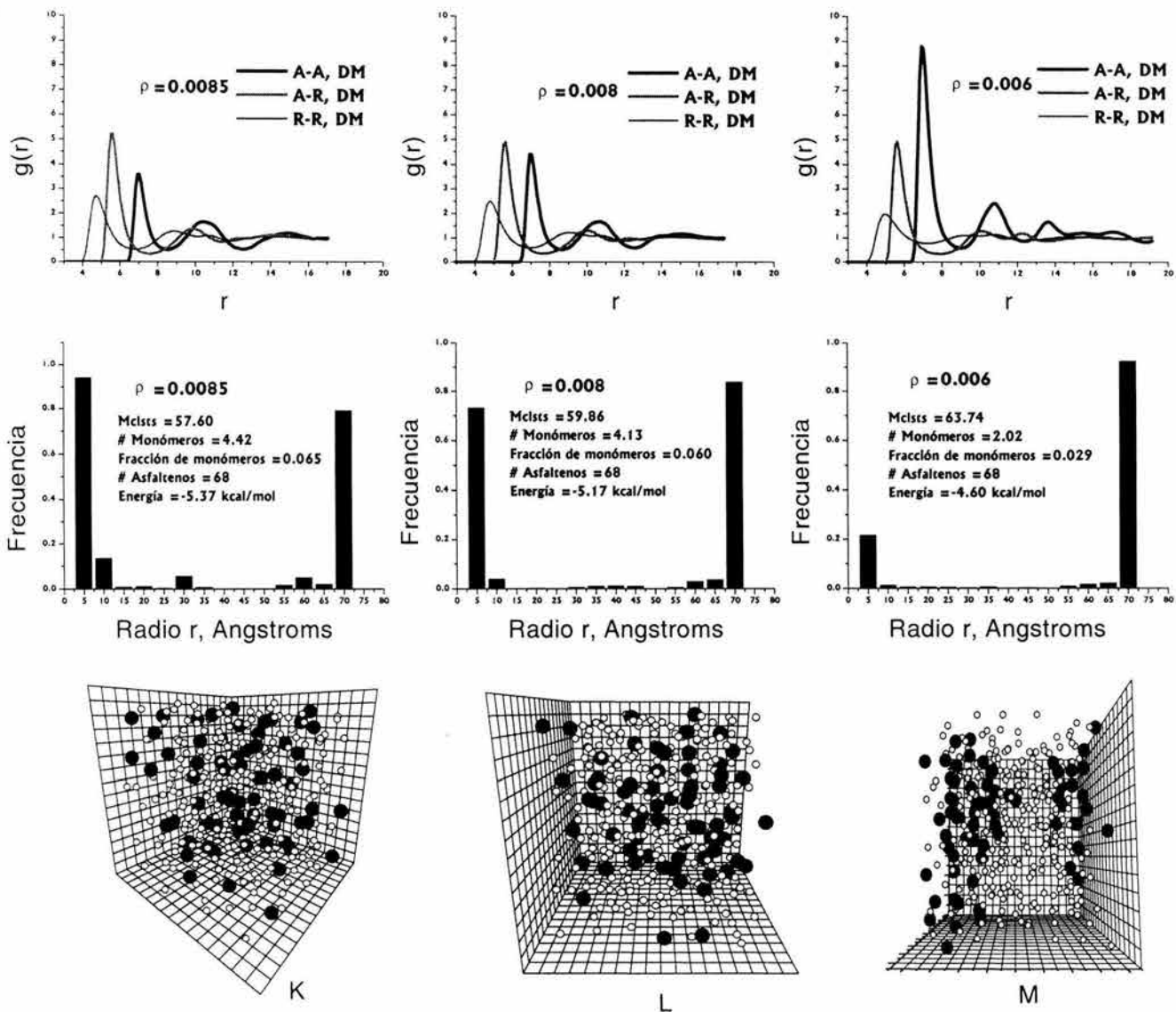


Figura 4.22 Estudio de agregación de asfaltenos en la mezcla modelo asfalteno-resina a diferentes grados de densidad total ρ , (K=0.0085, L=0.008 y M=0.006) a una fracción de asfaltenos ($x_A = 0.198251$). 1er. renglón: Funciones de distribución radial calculadas por DM y por ecuaciones integrales. 2o. renglón: Distribución de tamaños de cúmulos de asfaltenos con una distancia de conexión δ , de 6.5. 3er. renglón: Configuración final obtenida de cálculos de DM. ● Asfaltenos, ○ Resinas

Para el medio fuertemente dispersivo (piridina, $\epsilon=12.3$) que apantalló grandemente al potencial de interacción de las especies, no se encontró evidencia de límite de estabilidad para la mezcla modelo asfalteno-resina. Se exploraron diferentes condiciones de densidad total y concentración de asfalteno, pero no se halló una zona de inhomogeneidad para este sistema estudiado.

En la figura 4.23, se resumen las zonas de inhomogeneidad como función de los dos medios (precipitante, n-heptano; disolvente, tolueno) en los que se encontró esta zona de agregación en la mezcla modelo asfalteno-resina en todo el intervalo de densidad total y concentración de asfaltenos estudiados.

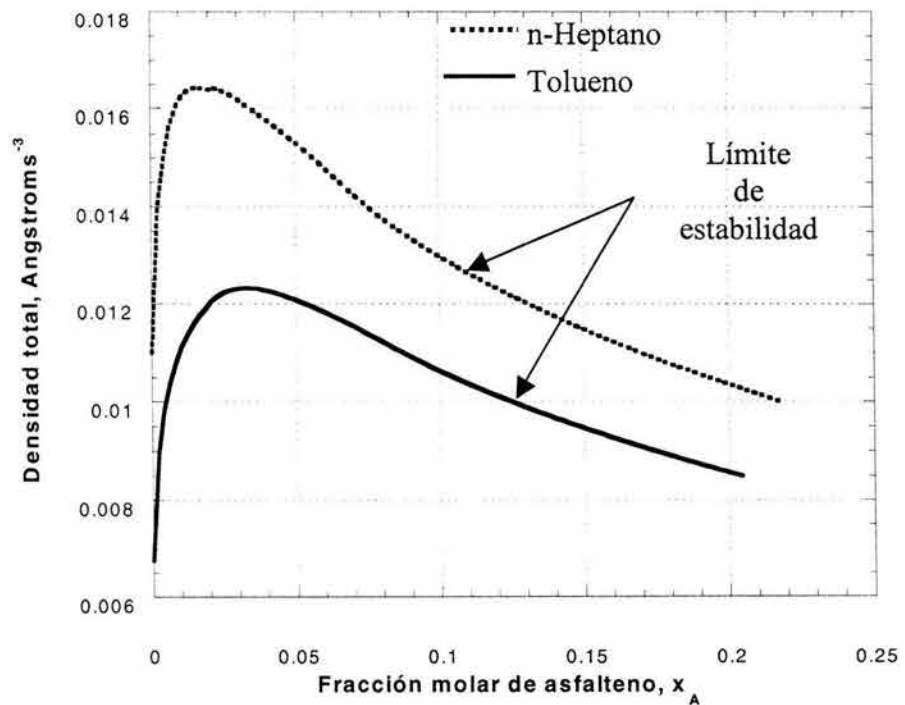


Figura 4.23 Límites de estabilidad de la mezcla modelo asfaltenos resina para los dos medios con agregación. n-heptano ($\epsilon=1.92$) y tolueno ($\epsilon=2.38$).

Un método de cálculo adicional para estudiar el fenómeno de agregación de los asfaltenos, consistió en obtener su perfil de autodifusión para los diferentes intervalos de densidad total y concentración de asfaltenos estudiados anteriormente obtenido durante la simulación de Dinámica Molecular, cuya ruta de cálculo está especificada en la figura 4.17. La expresión empleada para calcular el coeficiente de autodifusión de asfalto en la solución modelo asfalto-resina es la siguiente (Allen y Tildesley, 1987):

$$\text{Coeficiente de autodifusion} = \frac{\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad \text{E.4.22}$$

Donde $r_i(t)$ es la posición de la molécula i para cada tiempo de cálculo en la simulación de dinámica molecular y $r_i(0)$ es la posición de la molécula en el tiempo $t=0$.

En la figura 4.24, se muestra el comportamiento de difusión de los asfaltenos como función de su concentración a una densidad total constante. Para la concentración del punto A ($x_A=0.05$), se observa un aumento en la resistencia que le ofrecen las demás partículas de asfalto a aquella tomada como referencia, este comportamiento puede ser asociado al mecanismo de agregación de las partículas de asfalto. El valor de concentración al cuál se observa esta asociación, se localiza dentro del área de inhomogeneidad determinada por la no-solución de la ecuación integral (punto A, $x_A = 0.05$) (ver figura 4.17). Mientras que para el punto F ($x_A=0.22$), que se encuentra muy alejado de este límite de estabilidad, las partículas de asfalto no presentan una gran resistencia al movimiento dentro del sistema.

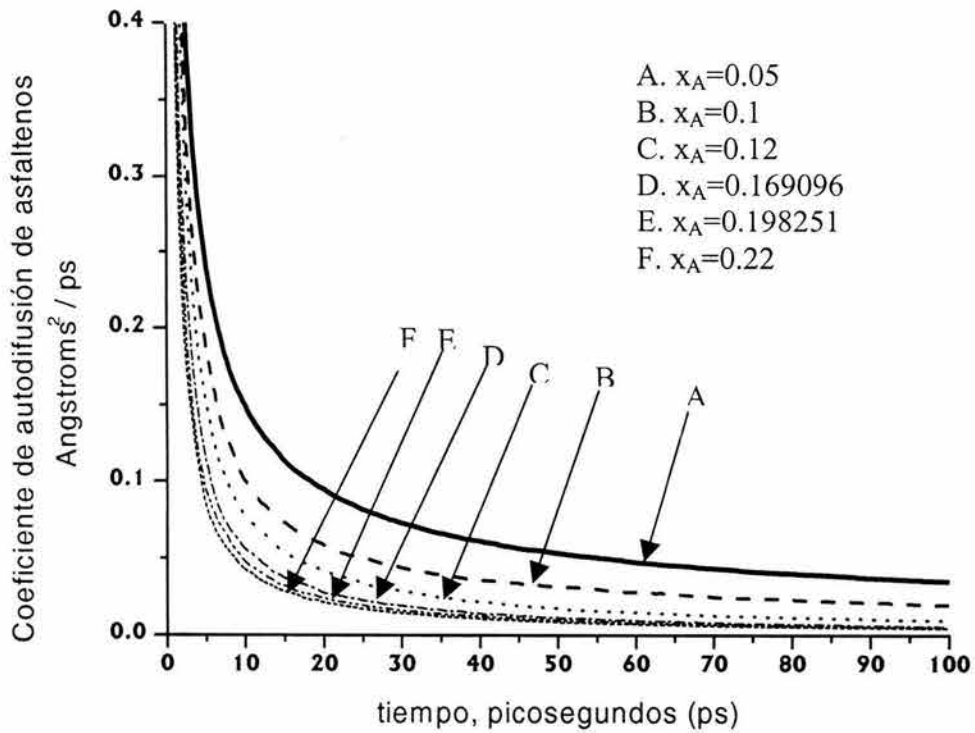


Figura 4.24 Coeficiente de autodifusión de asfaltenos disueltos en tolueno ($\epsilon=2.38$) a una densidad total de $\rho=0.0105$ como una función de la concentración de asfaltenos en la mezcla. Los valores de concentración están indicados en el gráfico.

De manera análoga, se estudió el efecto de la difusión como función de la densidad total de la mezcla a los dos valores de concentración estudiados, referidos al mismo trayecto de cálculo de la figura 4.17

En la figura 4.25, se muestra que a una concentración de asfalteno de $x_A=0.12$, la resistencia a su difusión es mayor para el punto H ($\rho=0.008$) y G ($\rho=0.009$), que se encuentran localizados dentro de la zona de inestabilidad termodinámica calculada por ecuaciones integrales, como sucede con el punto A ($x_A=0.05$) de la figura anterior. Este aumento en su resistencia al movimiento indica una mayor agregación de asfaltenos puesta que se encuentran en una región más alejada de la curva espinodal.

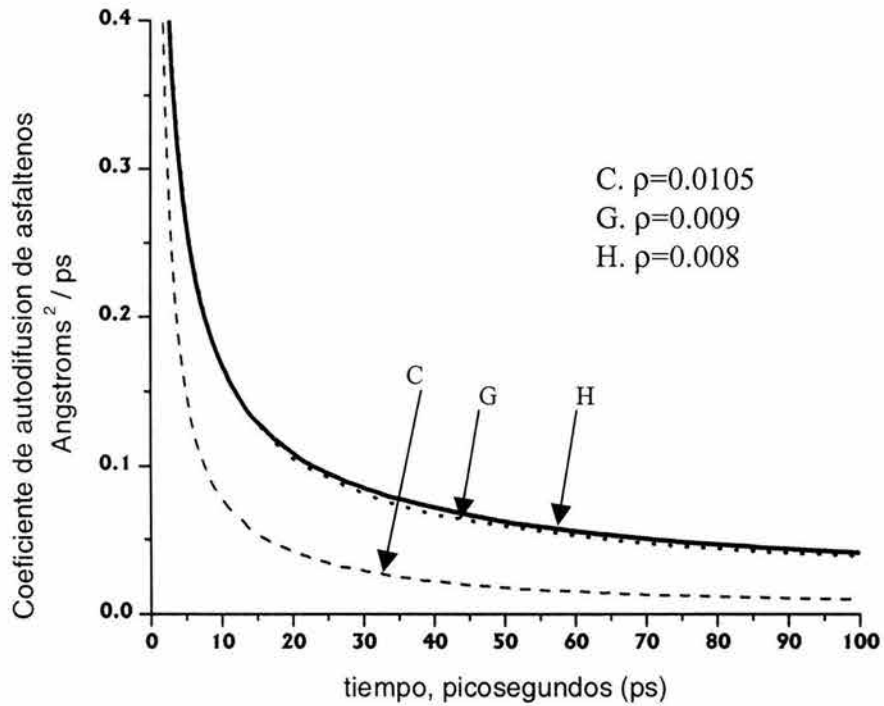


Figura 4.25 Coeficiente de autodifusión de asfaltenos disueltos en tolueno ($\epsilon=2.38$) a una concentración de asfalteno $x_A=0.12$ como una función de la densidad total de la mezcla. Los valores de densidad total están indicados en el gráfico.

En la figura 4.26, se muestran los coeficientes de autodifusión de asfaltenos como función de la densidad total a la concentración más alta que se estudió ($x_A=0.198251$). Se observa nuevamente que para la densidad del punto M ($\rho=0.006$) y la del punto L ($\rho=0.008$) la resistencia al movimiento libre de las partículas es mayor que para los otros valores de densidad. Esto corrobora el hecho de encontrar una fuerte agregación en esta zona, que concuerda con los límites calculados de homogeneidad de la mezcla lejos del área donde hay agregación.

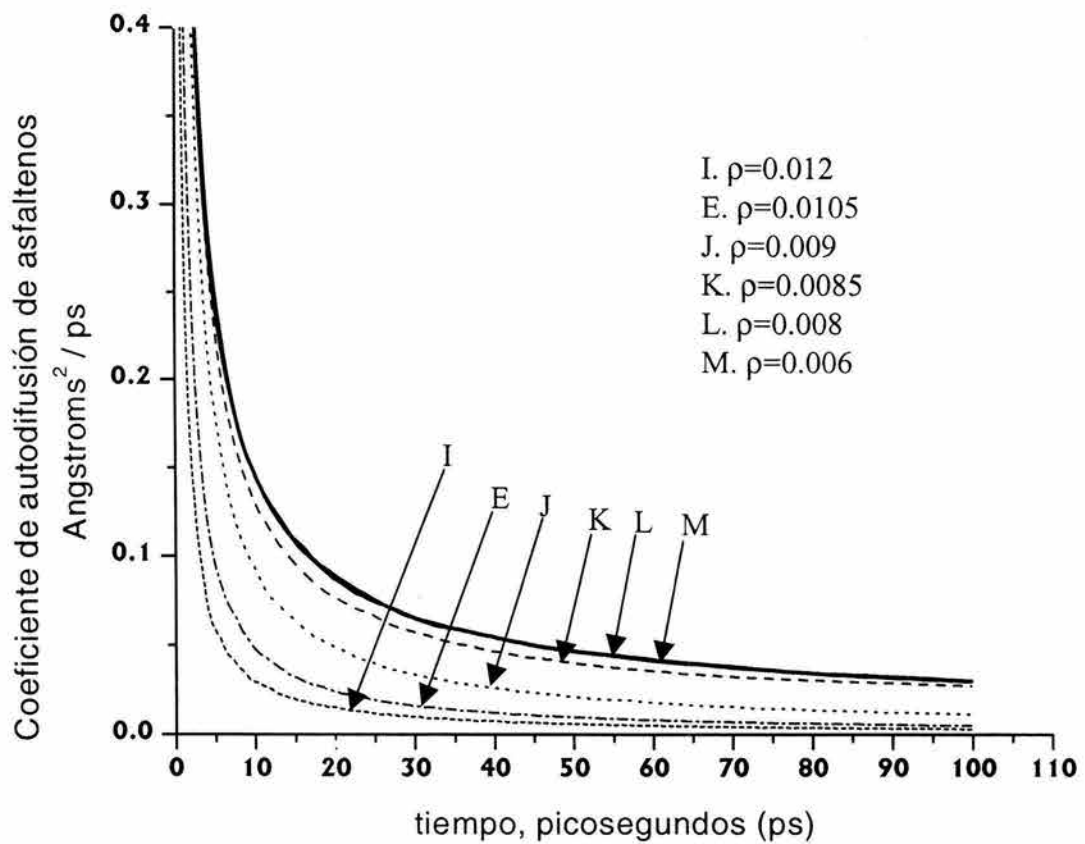


Figura 4.26 Coeficiente de autodifusión de asfaltenos disueltos en tolueno ($\epsilon=2.38$) a una concentración de asfalteno $x_A=0.198251$ como una función de la densidad total de la mezcla. Los valores de densidad total están indicados en el gráfico.

Se estudió la agregación de asfaltenos en mezclas que contienen concentraciones reales determinadas experimentalmente, de asfalto-resina en un medio apantallado por una constante dieléctrica efectiva. Se usaron técnicas de simulación molecular y de la teoría de ecuaciones integrales OZ-HNC a partir de las interacciones intermoleculares A-A, A-R y R-R más favorables provenientes de cálculos de mecánica molecular y representadas por un potencial analítico esférico. A pesar de estas simplificaciones empleadas como primera aproximación, los resultados revelan un aspecto importante con respecto a la competencia relativa entre los participantes de esta clase de agregados. Se observó que los asfaltenos tienen la más grande afinidad para formar agregados y que las resinas muestran un comportamiento peptizante o estabilizante. Además, el apantallamiento en las interacciones de largo alcance debido a esta aproximación de campo medio, representado por una constante dieléctrica efectiva, disminuye el efecto de agregación de estas especies. Se esperaría que la introducción de un potencial intermolecular totalmente anisotrópico o con información de otro tipo de interacciones menos atractivas, cambie el tiempo de equilibración de la energía para formar agregados debido a las interacciones repulsivas. Las propiedades estructurales ($g(r)$) y termodinámicas (potencial de la fuerza promedio, $W(r)$) obtenidas por simulación molecular, resultantes del uso de potenciales con información de diversas orientaciones, dan resultados que pueden variar a los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, las características cualitativas del fenómeno de agregación y el efecto de un medio que apantalla las fuerzas que lo dominan, están siendo representadas por el potencial de interacción proveniente de la orientación más favorable para ambos enfoques de cálculo. Además, estas interacciones favorables competirán para llevar al sistema a esquemas como los mostrados aquí, puesto que la infinita gama de orientaciones relativas que generen potenciales promedio, resultaría en una diferencia numérica en los valores de las propiedades a querer determinar. De esta manera, el uso de modelos simples de interacción ha mostrado que los rasgos generales de los potenciales de la fuerza promedio, son consistentes con los reportes de formación de agregados en otras clases de sistemas. Los resultados obtenidos de la simulación molecular muestran también un acuerdo al comportamiento observado experimentalmente, en donde la agregación se induce en medios precipitantes, como en n-heptano y evita su asociación en medios disolventes como piridina.

En la segunda parte de este estudio de agregación, se ha presentado por vez primera un análisis teórico de la estabilidad de fases y del fenómeno de agregación de mezclas asfalteno-resina-aplicado la teoría de ecuaciones integrales OZ-HNC y simulaciones de dinámica molecular. Este método es aplicado a modelos de agregación de asfaltenos en mezclas de petróleo o modelos de suspensiones a escala coloidal, donde los datos estructurales de experimentos SAXS o SANS pueden ser llevados a cabo eventualmente. El método requiere de datos de caracterización aproximada de estructuras moleculares de asfaltenos y resinas como parámetros de entrada del modelo, resultando en un conjunto de propiedades que predicen el comportamiento de agregación de los asfaltenos como función del medio disolvente, de la densidad total y de la concentración de asfaltenos. La confiabilidad de esta metodología predictiva del onset de la agregación de asfaltenos en sistemas modelo como el presentado aquí, está sustentado por el razonable acuerdo de estos resultados con los obtenidos por dinámica molecular. El uso de esta clase de teoría de ecuación integral, permitió dependiendo de las condiciones de densidad de la mezcla y de concentraciones de asfaltenos en la solución, acotar las regiones en donde se genera el fenómeno de agregación. Además, para estudiar como afecta al sistema en estudio y coexistir en el mismo medio con las resinas, se llevó a cabo un estudio en donde por cambios de la concentración de asfaltenos a densidad total constante y otro en donde se varió la densidad total a una concentración de asfaltenos dada, se observaron diferentes grados de formación de cúmulos de asfaltenos. Se encontró que a densidades muy por debajo del límite de estabilidad para el medio tolueno, los tamaños de cúmulos agregados crecían, mientras que fuera de esa zona de inhomogeneidad el sistema no representa a un fluido muy estructurado. Además, se observó un cambio en el valor de la energía total del sistema en este límite de estabilidad mediante los cálculos de dinámica molecular de la agregación de asfaltenos que corroboraron una variación junto con las otras propiedades estudiadas, como son, la distribución de tamaños de cúmulos formados a diferentes densidades y la cantidad de monómeros de asfaltenos que no formaron algún cúmulo. Por otro lado, el cálculo del coeficiente de autodifusión de asfaltenos para algunos puntos de concentración y densidad de estudio, corroboraron el efecto de agregación de los asfaltenos dentro de estas zonas de no-solución de la ecuación integral. De tal manera, los resultados estructurales ($g(r)$), S_{cc} , de autodifusión de las partículas, y los límites termodinámicos

obtenidos al resolver la ecuación de Orstein-Zernike, señalan las zonas en donde los asfaltenos forman agregados, como función de las condiciones del medio y de su concentración en la solución modelo asfalteno + resina. Por lo tanto, esta metodología que usa la teoría de fluidos de ecuaciones integrales, aprovecha la disponibilidad de los recursos computacionales en el Instituto Mexicano del Petróleo (Computadora Origin 3000 con 44 procesadores RS14000 con 44 GB RAM), al resolver los sistemas de ecuaciones no lineales de manera relativamente rápida y con resultados aceptables comparados con los obtenidos por simulación molecular (dinámica molecular). De esta manera, conociendo las regiones de inhomogeneidad, se esta en posición de predecir de acuerdo a las condiciones de concentración de asfalteno y densidad total, la formación de grandes cúmulos de asfaltenos, que inducirán el fenómeno de agregación y finalmente, depositación de esta materia orgánica. Aún cuando el modelo de mezcla asfalteno-resina parte de simplificaciones y suposiciones que permiten el manejo de las variables a un orden de partículas tratable desde el punto de vista de los recursos actuales de computo, los resultados cualitativos reflejan un acuerdo con el comportamiento fenomenológico del problema de la precipitación de asfaltenos.

Finalmente, en consecuencia de una suposición básica usada en teorías moleculares para la descripción termodinámica de mezclas de asfalteno-resina, se puede simplificar el papel jugado por el disolvente y tenerlo en cuenta como un medio continuo, en el espíritu de la teoría de McMillan para los electrólitos, en donde es necesario trabajar con los potenciales de la fuerza promedio (PFP). De acuerdo a los resultados de simulación, una característica importante observada en los PFP de sistemas agregados, es la presencia de barreras repulsivas. Estos resultados sugieren una teoría basada en el método McMillan-Mayer y que podrían incluir el efecto de estas barreras repulsivas para desarrollar ecuaciones de estado. Esta clase de trabajo y su posible aplicación a la predicción de la precipitación en aceites reales, se describirá en el capítulo 5.

CAPÍTULO 5

ECUACIÓN DE ESTADO PARA SOLUCIONES ASFALTENO-RESINA

5.1 INTRODUCCIÓN.

Como se mencionó en el capítulo 1, la ecuación de estado (EOS) a desarrollar en este capítulo, y que recoge la mayoría de los resultados de los capítulos anteriores, se enfoca en la descripción molecular-coloidal de las ecuaciones de estado desarrolladas, dado que en esta tesis se propone una ecuación de estado con un enfoque de este tipo. Para una descripción detallada de los diferentes modelos, véase Buenrostro-González (2002).

Modelos moleculares-coloidales. En el modelo propuesto por Wu et al (Wu et al., 1998; 2000), los asfaltenos se representan como monómeros o como agregados y las resinas juegan un papel condicionante en su proceso de agregación. Tanto asfaltenos como resinas, son considerados pseudo componentes puros y el resto del crudo se considera un medio continuo que afecta a las interacciones entre ese par de especies. La fuerza de la asociación en las moléculas determina la estabilidad en la suspensión y para ello se aplica la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT) (Chapman et al., 1989; 1990), en donde las moléculas interactúan vía fuerzas de van der Waals dentro del marco de la aproximación de campo medio y la información estructural es la de esferas duras. Esta teoría permite dar una buena descripción del comportamiento de fase del sistema asfalteno-resina-medio. La precipitación se modela como un equilibrio líquido-líquido y tiene la ventaja de unificar el criterio coloidal y de solución verdadera al fenómeno de la precipitación, que depende de la magnitud de las interacciones moleculares, el tamaño de los monómeros y/o agregados y del apantallamiento del medio continuo.

En el modelo propuesto por Buenrostro-González et al., (2002), se aplicó la aproximación SAFT para potenciales de alcance variable (SAFT-VR, por sus siglas en inglés) (Gil-

Villegas et al., 1997) a la precipitación de asfaltenos. En esta aproximación se mejora la descripción de las fuerzas de dispersión introduciendo términos perturbativos para la energía libre atractiva promedio y para la función de distribución binaria del sistema de referencia. Los resultados de este modelo mejoran sustancialmente la reproducción y predicción de la cantidad de asfalteno precipitado, observado experimentalmente en estudios de titulación de muestras de crudo mexicano con diferentes disolventes.

Finalmente, el modelo propuesto por Ting et al., (2003) usa una modificación de la teoría SAFT sin tomar en cuenta los sitios de asociación en las moléculas, ya que la suposición básica de esta teoría es que las interacciones de van der Waals dominan el comportamiento de fase de los asfaltenos, junto con su tamaño molecular que depende de la temperatura. Este modelo predice correctamente la densidad de muestras de petróleo como función de la presión.

Para la EOS propuesta en este trabajo, la teoría termodinámica utilizada se apega formalmente al modelo de solución propuesto por McMillan - Mayer. En esta teoría, se supone que el disolvente se trata como un continuo, simplificando la descripción del diagrama de fases de la solución. McMillan y Mayer demostraron que la mecánica estadística de este tipo de modelos simplificados es igual a la descripción de solutos en una solución, si se reemplaza el potencial intermolecular de ellos por el potencial de la fuerza promedio. En los dos trabajos mencionados anteriormente, no se distingue bien el uso del potencial de interacción con el del potencial de la fuerza promedio. De ahí que, basados en los resultados de simulación molecular y de la teoría de ecuaciones integrales (capítulo 4), se pueden calcular de manera exacta los potenciales de la fuerza promedio (ver ecuación E.4.5, capítulo 4) y que permiten desarrollar una nueva ecuación de estado molecular – coloidal que se describe en la sección 5.4.

5.2 MODELO SIMPLIFICADO DEL SISTEMA ASFALTENO - RESINA - ACEITE.

Debido a la complejidad del fenómeno de precipitación, a la gran cantidad de componentes que integran al petróleo crudo y que interactúan juntos con las resinas y los asfaltenos, es necesario simplificar la descripción para considerar sus más importantes características. En diversas teorías de soluciones multicomponentes se transforma el sistema real en una solución con un número menor de componentes. Ejemplo clásico es la teoría de McMillan-Mayer. En el formalismo de esta teoría termodinámica empleada, una serie de simplificaciones y suposiciones son usadas para el desarrollo del modelo termodinámico de ecuación de estado mostrado más adelante.

A continuación se describen los puntos necesarios para llevar a cabo estas simplificaciones y suposiciones.

1) Análogamente como en las teorías de solución, el disolvente se trata como un continuo sin estructura, es decir, no se considera su constitución molecular. Esta aproximación se ha usado en modelos primitivos de electrolitos (Debye-Huckel) y recientemente en los modelos de precipitación de asfaltenos (Wu et al., 2000; Buenrostro-González et al., 2002; Ting et al., 2003), en donde el disolvente (aceite), es tratado como un continuo que sólo afecta la interacción entre las partículas del soluto. De esta manera, se tiene la ventaja de describir con mayor simplicidad el diagrama de fases, ya que el efecto del disolvente se introduce como un parámetro continuo, como una constante dieléctrica efectiva o la constante de Hamaker.

2) Para la descripción de la mezcla de solutos que componen la solución en ausencia de disolvente, la teoría de McMillan-Mayer permite emplear esta aproximación si y solo si, **el potencial intermolecular es reemplazado por el potencial de la fuerza promedio entre los solutos**, y así las propiedades del disolvente entran de manera indirecta en este potencial efectivo. De tal modo para esta situación, los asfaltenos y resinas son los solutos, y los hidrocarburos saturados y aromáticos son el medio continuo sin estructura.

3) Las estructuras moleculares modelo que han sido propuestas para el caso de los asfaltenos, tienen una forma más parecida a discos o esferoides (ver capítulo 3, sección 3.2). Sin embargo, los agregados que estos forman, tienen una forma esférica (ver sección

4.2, capítulo 4). Las ecuaciones de estado con fundamento en la termodinámica molecular se han desarrollado extensamente para geometrías esféricas con interacciones isotrópicas, y se pueden usar para modelar a los asfaltenos representados como esferas duras.

4) Para el caso de los modelos de resina, la diversa variedad de formas y tamaños, hace difícil su representación exacta. Por tanto y como una diferencia en el formalismo empleado por Wu et al., 1998, 2000 y Buenrostro-González, 2002, los modelos propuestos y empleados para resinas en este trabajo, son representados también como monómeros de esferas duras, cuyo diámetro es menor al de los asfaltenos y el alcance de su potencial determinado por una variable que puede ser ajustable o fija.

5) Los potenciales de la fuerza promedio, derivados de los cálculos moleculares (ver capítulo 4, sección 4.2.2) fueron usados para describir las interacciones asfalto – asfalto, asfalto – resina y resina – resina, en un medio característico, como análogamente, se usa en la teoría coloidal de McMillan-Mayer. En el modelo usado por Wu et al., 1998; 2000 y Buenrostro-González, 2002, el efecto del medio está relacionado con una constante de Hamaker de los solutos (asfaltenos y resinas) y del medio (disolvente). Para este trabajo, se desarrolló una metodología que toma en cuenta las características de un medio y que puede ser modificada a través de su constante dieléctrica efectiva.

6) A diferencia de los modelos de Wu et al., 1998, 2000 y Buenrostro-González, 2002, en este trabajo se estudió el efecto que tienen los hombros repulsivos y los pozos atractivos en los potenciales de la fuerza promedio. Se han observado fenómenos de agregación en otros sistemas al usar potenciales de similares características y que han permitido también representar la coexistencia líquido - líquido, como los empleados en estudios de modelación de agua sub-enfriada (Debenedetti et al., 1991; Mishima y Stanley, 1998; Malescio et al., 2002), sistemas coloidales (Ruiz-García y Ivlev, 1998; Mejía-Rosales, et al., 2002) y teorías de perturbaciones para potenciales discretos (Benavides y Gil-Villegas, 1999).

7) La termodinámica de este sistema con dos pseudo componentes es modelada por una teoría de perturbaciones que usa la discretización del potencial de la fuerza promedio. Esta discretización de los potenciales ha sido estudiada desde hace varias décadas y los resultados han sido satisfactorios con propiedades obtenidas a partir de potenciales continuos (Vidales et al., 2001; Benavides y Gil-Villegas, 1999; Cernuschi-Frías, et al.,

1998; Chapela et al., 1989; Chapela et al., 1984). En este trabajo, la teoría de perturbaciones usa un fluido de esferas de centro suave como fluido de referencia y las fuerzas atractivas de los pozos cuadrados como una perturbación de la energía libre de Helmholtz a primer y segundo orden (Gil-Villegas et al., 1996; Benavides y Gil-Villegas, 1999).

8) La fase precipitada se considera una segunda fase líquida en el equilibrio de fases, que contiene asfaltenos, resinas y medio. Esta misma aproximación fue la usada en los trabajos de Wu y Buenrostro-González. Resultados experimentales (Lira-Galeana et al., 1997; Kokal et al., 1992; Hammami et al., 2000; Hirschberg et al., 1984) han determinado que el fenómeno de la precipitación es un proceso reversible, con lo cual se justifica la aplicación de un modelo termodinámico como un fenómeno de equilibrio flash de fases.

5.3 POTENCIALES DE LA FUERZA PROMEDIO OBTENIDOS POR LA TEORÍA DE ECUACIONES INTEGRALES.

Como se mencionó en la sección anterior, el potencial de la fuerza promedio es una medida de la interacción molecular entre dos partículas de soluto influenciada por el resto de las partículas en el sistema, incluyendo al medio. Estos potenciales generan modelos que se denominan “primitivos”, en donde la estructura del medio es irrelevante y sólo es necesario conocer algunas propiedades promedio del sistema, como su densidad y constante dieléctrica para describirlo.

En el capítulo 4, sección 4.2.2, se mostró que existe una relación directa entre el potencial intermolecular y el potencial de la fuerza promedio y que éste se puede obtener a partir de la información estructural que da la función de distribución radial. El elevado costo computacional para obtener la función de distribución radial de sistemas asfalteno - resina, a diferentes condiciones de temperatura, densidad y concentración por simulación molecular, influyó en la decisión de obtener esta propiedad por otra metodología. De tal manera y apoyado en la fiabilidad de los resultados obtenidos al resolver la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ.) (Lee, 1988), que usa la cerradura Hypernetted Chain Equation (HNC) (Lado, 1973; Lado et al., 1982) y cuyas predicciones concuerdan bien en precisión

con los resultados de Dinámica Molecular (ver capítulo anterior), se llevó a cabo la solución de la ecuación OZ-HNC para obtener las funciones de distribución radial a una condición dada de temperatura, densidad y concentración para esta parte del trabajo (Figuras 5.1-5.3).

Así, para una temperatura de 25°C, una densidad (1.12 gr/cm³) y concentración de asfalto (10 % en peso) como las usadas en el capítulo 4, sección 4.2 que son determinadas a partir de datos experimentales, se calcularon las funciones de distribución radial para asfaltos y resinas en tres medios característicos, n-heptano ($\epsilon= 1.92$) (Figura 6.1), tolueno ($\epsilon= 2.38$) (Figura 6.2) y piridina ($\epsilon= 12.3$) (Figura 6.3).

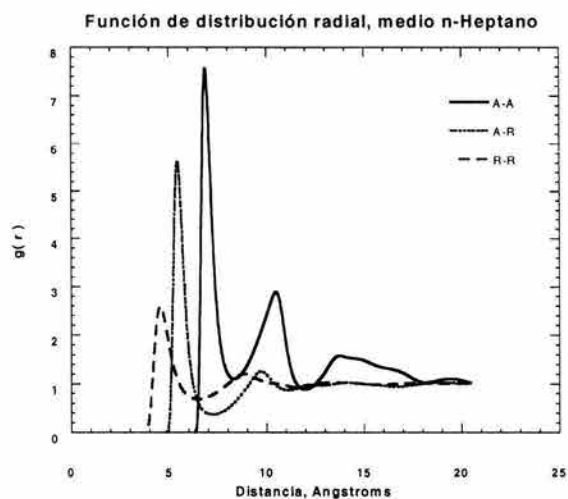


Figura 5.1. Función de distribución radial para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio precipitante (n-Heptano, $\epsilon = 1.92$).

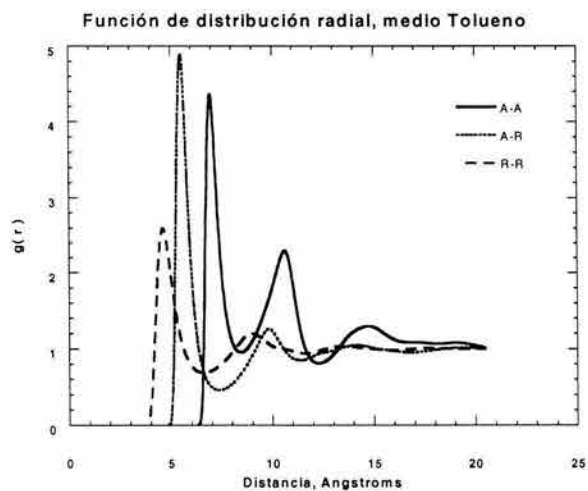


Figura 5.2. Función de distribución radial para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio disolvente (Tolueno, $\epsilon = 2.38$).

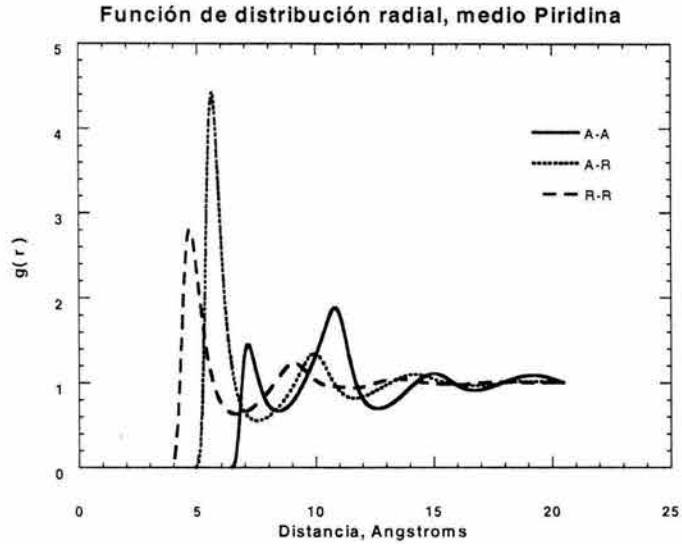


Figura 5.3. Función de distribución radial para los pares asfalto-asfalto (A-A), asfalto-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio muy dispersante (Piridina, $\epsilon = 12.3$).

Como se discutió en el capítulo 4, sección 4.2.2, el potencial de la fuerza promedio se relaciona exactamente con la función de distribución radial por la ecuación E.4.5 (Lee, 1988; Hansen y McDonald, 1986). De esta forma, se calcularon los potenciales de la fuerza promedio para los pares A-A, A-R y R-R, de esta ecuación (Figuras 5.4 – 5.6).

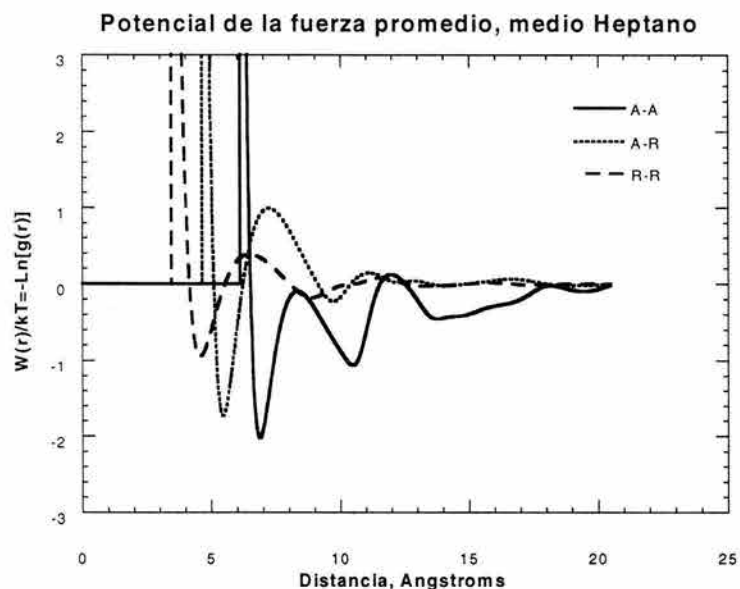


Figura 5.4. Potencial de la fuerza promedio para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio precipitante (n-Heptano, $\epsilon = 1.92$).

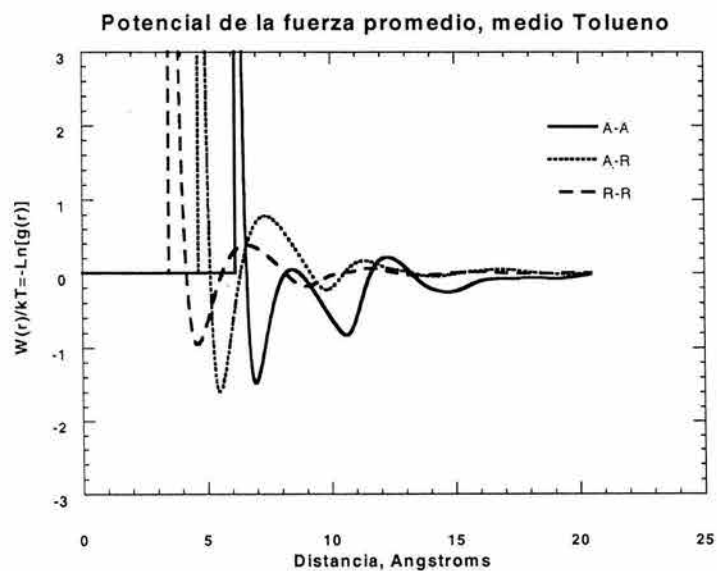


Figura 5.5. Potencial de la fuerza promedio para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio disolvente (Tolueno, $\epsilon = 2.38$).

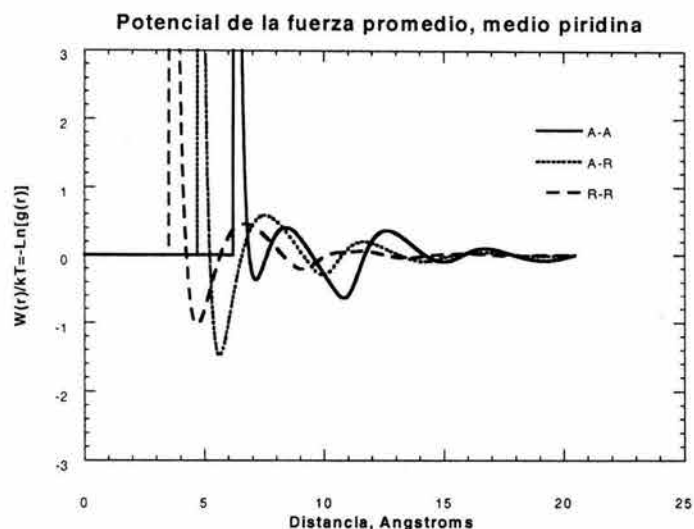


Figura 5.6. Potencial de la fuerza promedio para los pares asfalteno-asfalteno (A-A), asfalteno-resina (A-R) y resina-resina (R-R) a 25°C en un medio muy dispersante (Piridina, $\epsilon = 12.3$).

Discretización de los potenciales de la fuerza promedio. En el contexto de la teoría de McMillan-Mayer, se puede usar la teoría de perturbaciones de potenciales discretos (Vidales et al., 2001; Benavides y Gil-Villegas, 1999), discretizando el potencial de la fuerza promedio. Las propiedades termodinámicas y de transporte con moléculas que interactúan vía un potencial continuo (Lennard-Jones), se han podido representar satisfactoriamente con potenciales discretos (Cernuschi-Frías, et al., 1998; Chapela et al., 1989; Chapela et al., 1984). La esencia de este tipo de teoría perturbativa, es el de poder representar el comportamiento de fluidos complejos a partir de modelos primitivos, que son una secuencia de pozos y hombros cuadrados, cuyas propiedades termodinámicas son conocidas con precisión (Vidales et al., 2001) (Figura 5.7).

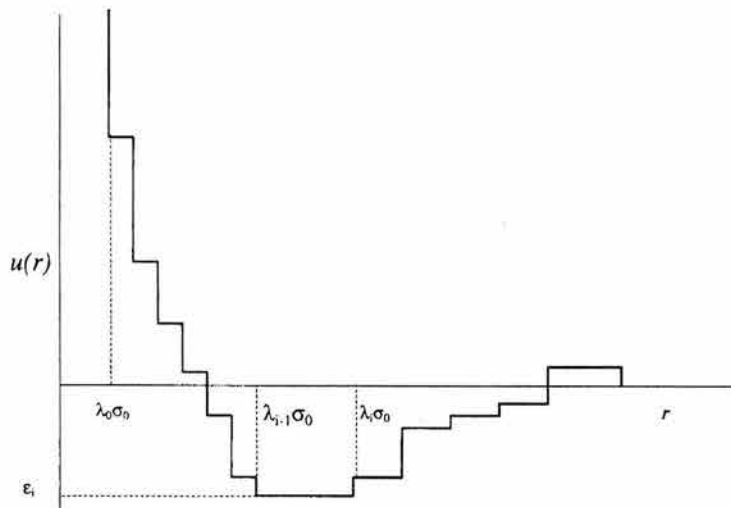


Figura 5.7. Potencial discretizado (Benavides y Gil-Villegas, 1999).

5.4 DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO.

El potencial de pozo cuadrado (SW) más el de hombro cuadrado (SS), puede ser estudiado con una teoría de perturbaciones para fluidos con potenciales discretos (Benavides y Gil-Villegas, 1999) (Figura 5.8). Este tipo de potencial ha sido usado para el modelamiento de agua sub-enfriada y coloides, en donde se observa que genera sistemas con agregación e induce cálculos de equilibrio líquido-líquido (Debenedetti et al., 1991; Cernuschi-Frías et al., 1998; Mejía-Rosales et al., 2002). Por su relativa simplicidad, pero buena capacidad predictiva para calcular propiedades termodinámicas, este modelo fue usado para el desarrollo de la nueva ecuación de estado que calcule la precipitación de asfaltenos, basada en las suposiciones y simplificaciones mencionadas en la sección 5.2.

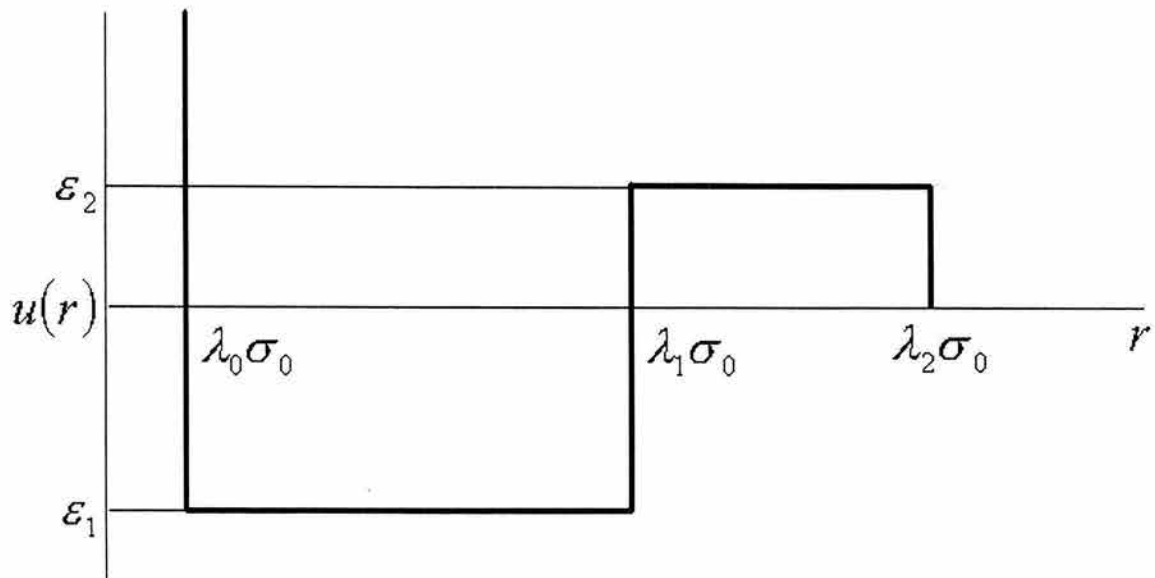


Figura 5.8. Potencial con un pozo atractivo y una barrera repulsiva.

Estimación de la energía atractiva del pozo cuadrado en el modelo de potencial de la fuerza promedio discretizado.

La energía de interacción atractiva de las moléculas de asfalto y de resina en el potencial descrito anteriormente, viene dada por el parámetro energético, ϵ_1 , que determina la profundidad del pozo cuadrado. Esta energía es función del medio y temperatura en el que estén inmersas las moléculas, como puede observarse en los resultados del potencial de la fuerza promedio del capítulo 4. Para estimar esta profundidad energética del pozo cuadrado, se desarrolló una metodología que describe y permite modificar esta energía como función de variables definidas como una constante dieléctrica efectiva para un medio y la temperatura. A continuación se plantea este desarrollo.

En el capítulo 4, se mostró que existe una relación exacta entre la estructura de un fluido y las fuerzas entre moléculas y vienen dada por la siguiente expresión (Lee, 1988):

$$g(r) = e^{-\beta W} \tag{E.5.1}$$

Donde $g(r)$ es la función de distribución binaria, W es el potencial de la fuerza promedio y $\beta=1 / k_B T$

Este potencial de la fuerza promedio, en realidad es una suma del potencial directo y un potencial indirecto de la siguiente forma:

$$W(r, \rho_s, T, D) = u(r, \sigma, \epsilon, D) + \phi(r, \rho_s, T, D) \quad \text{E.5.2}$$

En donde $u(r, \sigma, \epsilon, D)$ es el potencial directo o intermolecular (Barthelat et al., 1985, ver ecuación E.3.4, capítulo 3) que depende de la distancia radial intermolecular r , de los parámetros moleculares σ y ϵ y de las propiedades dieléctricas del medio D y $\phi(r, \rho_s, T)$, es el potencial indirecto o de fondo (ϕ) que es función de la densidad número total del sistema asfáltico – resina, ρ_s , de la temperatura T y también de las propiedades dieléctricas del medio D .

Para el caso del potencial directo (u) se consideró que los parámetros moleculares σ y ϵ son perturbados por las propiedades dieléctricas del medio que apantalla las fuerzas de van der Waals y Coulombicas entre las moléculas. Para tomar en cuenta las características similares de titulación de muestras de petróleo crudo, se modelaron 5 medios dieléctricos que simulan condiciones que van desde un medio precipitante (n-pentano) hasta un medio disolvente (tolueno). En la tabla 5.1 se presentan los parámetros moleculares σ y ϵ obtenidos al modificar el potencial de interacción binario, asfáltico – asfáltico (A-A), asfáltico-resina (A-R) y resina – resina (R-R) a través de una constante dieléctrica efectiva dada

Tabla 5.1 Parámetros moleculares del potencial directo como función de una constante dieléctrica efectiva de un medio característico.

Constante dieléctrica efectiva, D	A-A		A-R		R-R	
	σ , Å	ϵ , kcal/mol	σ , Å	ϵ , kcal/mol	σ , Å	ϵ , kcal/mol
1.873 (n - pentano)	6.23	-5.96	4.96	-2.96	4.27	-0.67
1.92 (n - heptano)	6.25	-5.58	4.98	-2.76	4.32	-0.61
1.972 (n - nonano)	6.27	-5.21	5.01	-2.56	4.37	-0.55
2.012 (n - dodecano)	6.29	-4.94	5.03	-2.41	4.40	-0.51
2.38 (tolueno)	6.42	-3.19	5.19	-1.49	4.71	-0.26

Al graficar estos parámetros como función del medio dieléctrico, su tendencia se puede correlacionar y ser ajustada con un polinomio de segundo grado ($y = Ax^2 + Bx + C$), donde x es el valor de una constante dieléctrica efectiva y y es el parámetro molecular ajustado (σ o ϵ). Las constantes obtenidas son mostradas en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Constantes obtenidas del polinomio de segundo grado ($y = Ax^2 + Bx + C$) a partir del ajuste de los parámetros moleculares del potencial directo como función de 5 diferentes medio dieléctricos.

		A	B	C
A-A	σ	-0.0920728	0.759754	5.13672
	ϵ	5.0658	-27.0038	38.7671
A-R	σ	-0.108261	0.906297	3.64644
	ϵ	2.91005	-15.2838	21.3852
R-R	σ	-0.275354	2.03817	1.42166
	ϵ	1.08306	-5.41103	7.01181

De esta forma, se pudieron calcular los parámetros moleculares σ y ε para el potencial directo (u) como función de una constante dieléctrica efectiva de un medio dado, D .

Para el caso del potencial indirecto o de fondo (ϕ), se hicieron algunas suposiciones para obtener una expresión analítica que calcule este potencial.

Primera suposición: El potencial indirecto no es función de las propiedades dieléctricas del medio, D . De tal forma, la ecuación E.5.2 queda como:

$$W(r, \rho_s, T, D) = u(r, D, \{\sigma, \varepsilon\}) + \phi(r, \rho_s, T) \quad \text{E.5.3}$$

Además, si se evalúan el potencial directo y el potencial de fondo a la distancia de contacto de las esferas, esto es que $r = r_0$ y a una temperatura característica, $T = T_0$, la ecuación E.5.3 se simplifica a:

$$W_0(\rho_s, D) = u_0(D, \{\sigma, \varepsilon\}) + \phi_0(\rho_s) \quad \text{E.5.4}$$

Donde $W_0 = W(r_0, T_0, \dots)$

Sustituyendo la ecuación E.5.4 en E.5.1, se obtiene que

$$g_0(\rho_s, D) = e^{-\beta[u_0(D, \{\sigma, \varepsilon\})]} e^{-\beta[\phi_0(\rho_s)]} \quad \text{E.5.5}$$

Pero $e^{-\beta[\phi_0(\rho_s)]} = y_0(\rho_s)$, en donde y_0 es la función de correlación de fondo (Lee, 1988) y ésta se puede calcular a partir de una segunda suposición.

Segunda suposición. La función de correlación de fondo se aproxima a la función de correlación de fondo de esferas duras, para obtener una expresión que permita calcular esta función analíticamente. De tal manera, $y_0(\rho_s) = y_{ED}(\sigma)$ y se puede obtener por la ecuación de Boublik, 1986 (Gil-Villegas et al., 1996):

$$y_{ED}(x) = e^{\mu_0 + \mu_1 x + \mu_2 x^2 + \mu_3 x^3} \quad \text{E.5.6}$$

Donde $x = r/\sigma$, pero como se evalúan en $r = r_0 = \sigma$, entonces $x = 1$ y los coeficientes μ_i son función de la fracción de empaquetamiento η que se calculan como sigue (Gil-Villegas et al., 1996):

$$\begin{aligned} \mu_0 &= -\ln(1-\eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1-\eta)^3} \\ \mu_1 &= \frac{\eta^4 + 6\eta^2 - 12\eta}{2(1-\eta)^3} \\ \mu_2 &= \frac{-3\eta^2}{8(1-\eta)^2} \\ \mu_3 &= \frac{-\eta^4 + 3\eta^2 + 3\eta}{6(1-\eta)^3} \end{aligned} \quad \text{E.5.7}$$

Este modelo de potencial incluye una característica importante en el comportamiento de moléculas reales, la repulsión “suave”. En el límite de temperatura cero las moléculas tienen un diámetro de colisión σ . Sin embargo, al incrementar la temperatura el diámetro resultante de colisión es menor. De acuerdo a la teoría de perturbación de Barker y Henderson (Barker and Henderson, 1967a,b), la energía libre aún se puede expresar como una expansión a alta temperatura, en donde el primer y segundo término son evaluados con una fracción de empaquetamiento efectiva como sigue (Gil-Villegas et al., 1997):

$$\eta_{BH}(T) = \rho_S \pi \sigma_{BH}^3 / 6 \quad \text{E.5.8}$$

El diámetro de esfera dura ahora es un diámetro que depende de la temperatura (σ_{BH}). Formalmente, la única diferencia entre sistemas de esferas de centro duro y suave, es el uso de una fracción de empaquetamiento como función de la temperatura en la evaluación de las propiedades termodinámicas. De esta forma, aplicando la parametrización a un fluido de Lennard-Jones para obtener el diámetro de esfera de centro suave, se tiene la siguiente ecuación (Gil-Villegas et al., 1997):

$$\frac{\sigma_{BH,i,j}}{\sigma_{AA}} = 0.995438 - 0.259917(T^*) + 0.00392254(T^{*2}) - 0.000289398(T^{*3}) \quad E.5.9$$

$$T^* = kT / \varepsilon_{AA}$$

En donde σ_{AA} y ε_{AA} son el diámetro de esfera dura y la profundidad del mínimo de energía para el sistema asfalteno-asfalteno obtenidos del conjunto de parámetros ajustados del potencial directo (u) como función de un medio característico (ver tabla 5.2). De tal forma, sustituyendo E.5.9 en E.5.8 y esta ecuación en E.5.7, se obtiene la función de correlación de fondo para un fluido de esferas de centro suave y por consiguiente se calcula el potencial de indirecto o de fondo.

De acuerdo a la teoría de perturbación de Barker y Henderson, la interacción entre moléculas puede ser dividida en una parte repulsiva y una contribución de la parte atractiva del potencial de la fuerza promedio discretizado.

Para la parte repulsiva la interacción viene dada por:

$$W^{rep} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma_{BH} \\ 0 & \text{si } r > \sigma_{BH} \end{cases} \quad E.5.10$$

Mientras que para la parte atractiva, el potencial de la fuerza promedio discretizado queda como sigue:

$$W^{DIS} = \begin{cases} -\varepsilon_1, & \text{si } \sigma_{BH} < r < \lambda_1 \sigma_{BH} \\ +\varepsilon_2, & \text{si } \lambda_1 \sigma_{BH} < r < \lambda_2 \sigma_{BH} \\ 0, & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad E.5.11$$

Para describir la repulsión suave de las moléculas, se tiene un fluido de referencia con repulsión rígida y un diámetro de segmento que depende de la temperatura. Mientras que la parte atractiva es tratado como una perturbación del sistema de referencia. De esta manera,

Barker y Henderson expresaron a la energía libre de Helmholtz, como una serie de expansión alrededor del inverso de la temperatura, $\beta=1/kT$.

Para el sistema de la mezcla asfaltenos y resinas, la expresión de la energía libre obtenida del potencial de la fuerza promedio discretizado es la siguiente:

$$m \frac{A^{DISC}}{NkT} = a^{disc} = a^{ref} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad E.5.12$$

En donde m es el número de esferas que componen un agregado; a^{ref} , es la energía libre del sistema de referencia de la mezcla de esferas de centro suave; a_1 , es la energía promedio de la mezcla de pozos y hombros cuadrados y a_2 es el primer término de fluctuación de la energía atractiva promedio que viene de los pozos cuadrados.

Por tanto, la energía libre total de Helmholtz que origina esta ecuación de estado está dada por:

$$\frac{A}{MkT} = \frac{A^{ideal}}{MkT} + \frac{A^{DISC}}{MkT} = \frac{A^{ideal}}{MkT} + a^{ref} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 \quad E.5.13$$

A continuación se describen las contribuciones a la energía libre total.

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

$$\frac{A^{ideal}}{MkT} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln(\rho_i \Lambda_i^3) \right) - 1 \quad E.5.14$$

donde ρ_i es la densidad del número de moléculas esféricas, x_i es la fracción molar del componente i , k es la constante de Boltzmann 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 la masa molecular.

Contribución del sistema de referencia. Es la energía libre del sistema de la mezcla de esferas de centro suave, y que se toma como sistema de referencia. Se utiliza la expresión propuesta por Boublik (1970) y Mansoori et al. (1971).

$$\frac{A^{ed}}{NkT} = a^{ed} = \frac{6}{\pi\rho_s} \left[\left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1\xi_2}{(1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_3(1 - \xi_3)^2} \right] \quad \text{E.5.15}$$

Donde ρ_s es la densidad número de la mezcla de moléculas en términos del número de segmentos esféricos.

$$\rho_s = \rho \left(\sum_i^n x_i m_i \right) \quad \text{E.5.16}$$

ρ , es la densidad número molecular total de la mezcla; x_i es la fracción molar del componente i ; m_i es el número de segmentos esféricos del componente i . Las densidades reducidas, ξ_l se definen como sigue,

$$\xi_l = \frac{\pi}{6} \rho_s \left[\sum_{i=1}^n x_{s,i} (\sigma_{BH,i})^l \right] \quad \text{E.5.17}$$

Donde $\sigma_{BH,i}$ es el diámetro de Barker y Henderson (ver ecuación E.5.9) y $x_{s,i}$ es la fracción de segmentos de tipo i en la mezcla.

La fracción de segmentos esféricos viene dada por la siguiente expresión:

$$x_{s,i} = \frac{m_i x_i}{\sum_{i=1}^n x_i m_i} \quad \text{E.5.18}$$

Contribución del primer término de la energía libre perturbada. Esta contribución de la energía perturbada de la mezcla, es igual a la sumatoria del término correspondiente para cada interacción binaria entre asfaltenos y resinas para cada pozo y hombro cuadrado.

$$\beta a_1 = \beta \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_{s,i} x_{s,j} m_i m_j a_1^{ij} = \beta (x_{s,1}^2 m_1^2 a_1^{11} + 2x_{s,1} x_{s,2} m_1 m_2 a_1^{12} + x_{s,2}^2 m_2^2 a_1^{22}) \quad \text{E.5.19}$$

En donde $x_{s,i}$ y $x_{s,j}$ es la fracción de segmentos de la especie i y de la especie j (asfalto y resina) y a_1^{ij} es la energía libre de la interacción binaria i y j , la cual se calcula como sigue,

$$a_1^{ij} = \rho_s \left[\varepsilon_1^{ij} a_1(\lambda_1^{ij}, \xi_{eff}) + \varepsilon_2^{ij} a_1(\lambda_2^{ij}, \xi_{eff}) - \varepsilon_2^{ij} a_1(\lambda_1^{ij}, \xi_{eff}) \right] \quad \text{E.5.20}$$

ρ_s es la densidad número de la mezcla, ε_1^{ij} es la profundidad energética del pozo cuadrado para la interacción binaria i y j , ε_2^{ij} es la altura energética del hombro cuadrado para la interacción binaria i y j , $a_1(\lambda_1^{ij}, \xi_{eff})$ es la contribución a la energía libre de la interacción binaria que depende del alcance del potencial de pozo cuadrado (λ_1^{ij}) o del hombro cuadrado (λ_2^{ij}) y de la fracción de empaquetamiento efectiva de la mezcla, ξ_{eff} . De tal forma que esta energía libre se expresa como,

$$a_1(\lambda, \xi_{eff}) = \frac{2\pi\sigma_{BH,i}^3}{3} (\lambda_{ij}^3 - 1) g_0(\xi_{eff}) \quad \text{E.5.21}$$

Esta energía depende de la función de distribución radial de una mezcla de esferas de centro suave evaluada en su contacto, es decir, cuando $r_{ij} = \sigma_{BH,i}$ a una densidad o factor de empaquetamiento efectivo de la mezcla y a una temperatura T . El valor en el contacto de la expresión $g_0(\xi_{eff})$ se evalúa con la expresión de Boublik (Boublik, 1970).

$$g_0(\xi_{eff}) = \frac{1}{1 - \xi_{eff}} \frac{3D_{ij,eff}}{(1 - \xi_3)^2} \frac{2(D_{ij}\xi_{eff})^2}{(1 - \xi_{eff})^3}$$

$$D_{ij} = \frac{\sigma_{BH,ii}\sigma_{BH,jj} \sum_{i=1}^2 x_{s,i} m_i \sigma_{BH,ii}^2}{(\sigma_{BH,ii} + \sigma_{BH,jj}) \sum_{i=1}^2 x_{s,i} m_i \sigma_{BH,ii}^3} \quad \text{E.5.23}$$

La fracción de empaquetamiento efectiva ξ_{eff} se obtiene a partir de la correspondiente fracción de empaquetamiento global de la mezcla ξ_x definida como sigue:

$$\xi_x = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_{s,i} x_{s,j} m_i m_j \sigma_{BH,ij}^3 \quad \text{E.5.24}$$

Mediante una parametrización polinomial se obtiene la fracción de empaquetamiento efectiva,

$$\xi_{\text{eff}} = \alpha_1 \xi_x + \alpha_2 \xi_x^2 + \alpha_3 \xi_x^3 \quad \text{E.5.25}$$

Las constantes α_1 , α_2 , α_3 , se tomaron de las parametrizaciones correspondientes a potenciales de pozo cuadrado obtenidas por Gil-Villegas (Gil-Villegas et al., 1997).

El valor de estos coeficientes está dado por la matriz,

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.66927 & 1.10049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} X \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_{ij} \\ \lambda_{ij}^2 \end{pmatrix} \quad \text{E.5.26}$$

La deducción de la ecuación E.5.20 se muestra paso a paso en el apéndice 2.

Contribución del segundo término de la energía libre perturbada. Describe la fluctuación de la energía atractiva promedio producto de los pozos cuadrados y se correlaciona con el número de partículas dentro del pozo atractivo, esto provoca una compresión y expansión del fluido, que se puede ver como una variación local de la densidad del sistema.

$$\beta^2 a_2 = \beta \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_{s,i} x_{s,j} m_i m_j a_2^{ij} = \beta (x_{s,1}^2 m_1^2 a_2^{11} + 2x_{s,1} x_{s,2} m_1 m_2 a_2^{12} + x_{s,2}^2 m_2^2 a_2^{22}) \quad \text{E.5.27}$$

Para calcular el término a_2^{ij} se usó el desarrollo propuesto por Gil-Villegas (Gil-Villegas et al., 1996),

$$a_2^{ij}(\lambda_{ij}, \xi_x) = -\xi_x (\lambda_{ij} - 1) \left\{ 2K_{ed}^2 - \frac{\xi_x \Omega(\lambda)}{(1 - \xi_x)^3} e^{\alpha_1 \xi_x + \alpha_2 \xi_x^2 + \alpha_3 \xi_x^3} \right\} \quad \text{E.5.28}$$

La fracción de empaquetamiento global de la mezcla ζ_x , es la empleada en la ecuación E.5.25. El parámetro de alcance del potencial de pozo y hombro cuadrado (λ^{ij}), es el de cada especie i y j . El término $\Omega(\lambda)$ esta dado por,

$$\Omega(\lambda) = \frac{-5\lambda_{ij}^5 - 5\lambda_{ij}^4 + 85\lambda_{ij}^3 - 75\lambda_{ij}^2 - 111\lambda - 111}{2(\lambda_{ij}^2 + \lambda_{ij} + 1)} \quad \text{E.5.29}$$

Para el polinomio exponencial los valores de las constantes α_1 , α_2 y α_3 , son tomados de la parametrización de las constantes obtenidas en el desarrollo de Gil-Villegas (Gil-Villegas et al., 1996). El valor de los coeficientes esta dado en la tabla 5.3:

Tabla 5.3 Valores de los coeficientes para calcular la expresión E.5.28

m	α_{1m}	α_{2m}	α_{3m}
0	187.1418	1833.196	-6185.698
1	-335.6845	-5284.99	16431.21
2	185.8558	5488.597	-16084.08
3	-34.8731	-2453.347	6886.400
4	0	402.468	-1091.004

Reglas de mezclado y reglas de combinación. Para el desarrollo de una ecuación de estado de sistemas multicomponentes, es necesario emplear reglas de mezclado para la energía

libre de mezclas y reglas de combinación para los parámetros de interacción cruzados ($i, j, i \neq j$) la ecuación. En estas reglas, se incluye la dependencia de la concentración o composición de las especies presentes en el modelo de ecuación de estado. De esta manera, se obtuvieron expresiones como la ecuación E.5.17, E.5.19 y E.5.27, para el primer y segundo término perturbado de la energía total de la mezcla, la ecuación E.5.24 para obtener la fracción de empaquetamiento de la mezcla y la ecuación E.5.22 y E.5.23 para la función de distribución radial en el contacto de la mezcla de esferas de centro suave.

Para evaluar los parámetros de las interacciones entre especies diferentes, se utilizaron las siguientes reglas de combinación. Para el diámetro de esfera de centro suave se usaron las reglas de combinación convencionales Berthelot-Lorentz (Gross y Sadowski, 2001)

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \text{E.5.30}$$

Para la energía del pozo cuadrado,

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad \text{E.5.31}$$

Para el alcance del pozo u hombro cuadrado,

$$\lambda_{12} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \quad \text{E.5.32}$$

5.5 PARÁMETROS MOLECULARES DEL MODELO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS.

La mayoría de los parámetros moleculares fueron determinados de los cálculos de mecánica y dinámica molecular (capítulos 3 y 4) y el resto fueron obtenidos de datos experimentales de titulación de una muestra de petróleo crudo pesado mexicano, KU-HM.

Los parámetros usados en este modelo son:

- **Alcance de las interacciones del pozo atractivo y del hombro repulsivo:** λ_{AA}^+ , λ_{AA}^- , λ_{AR}^+ , λ_{AR}^- , λ_{RR}^+ y λ_{RR}^- .
- **Densidad másica de asfaltenos y resinas:** d_A y d_R . En este caso se usó el valor determinado experimentalmente (1.07 gr / cm³) para el asfalteno (Ver apéndice A) y para la resina se tomo el de 0.9 gr / cm³ de acuerdo al reportado por Peramanu et al., (1999) y Speight, (1999).
- **Masa molecular del asfalteno y de la resina:** MM_A y MM_R . Puesto que existe una enorme polidispersidad de la masa molecular de estos sólidos del petróleo, sería imposible tener una masa específica para cada caso. De tal forma, para tener un valor promedio, se supone que la masa molecular de los monómeros de asfaltenos y resinas en estos sistemas viene dada por los valores experimentales reportados de sus masas moleculares: asfalteno (794 gr/mol) y resina (198 gr/mol) (Figura 1.2b y 1.3b, capítulo 1).
- **Constante dieléctrica efectiva del medio.** En el cálculo de la precipitación de asfaltenos, a partir de datos de concentración de asfaltenos y resinas de una muestra de crudo, se requiere estimar la constante dieléctrica efectiva del medio. Partiendo del caso que la precipitación de asfaltenos se origina por el incremento en la concentración del titulante o precipitante en un medio inicialmente disperso o disuelto, el medio es una mezcla de dos componentes puros. De esta manera, se utilizó una regla de mezclado basada en la fracción peso de cada componentes en la mezcla para estimar el valor de una constante dieléctrica efectiva del medio D , como se muestra a continuación

$$D = x_{disol}\epsilon_{disol} + x_{prec}\epsilon_{prec} \quad \text{E.5.33}$$

En donde, ϵ_{disol} es la constante dieléctrica efectiva del medio en que inicialmente se encuentran disueltos los asfaltenos y resinas en el modelo de solución. En este caso, se aproximó el medio disolvente con la constante dieléctrica efectiva de tolueno ($\epsilon_{disol}=2.38$) y x_{disol} es su respectiva fracción peso en la mezcla ($0 < x_{disol} < 1$). Análogamente, el componente precipitante, ϵ_{prec} es la constante dieléctrica efectiva de n-heptano ($\epsilon_{prec}=1.92$) y x

precipitante (x_{prec}), se puede obtener de la masa de n-heptano agregado al aceite, a partir de su volumen añadido en la técnica de titulación de aceites con precipitantes. Este aceite que inicialmente contiene a los asfaltenos disueltos, se puede aproximar como el medio disolvente, cuya masa y fracción peso (x_{disol}) con respecto a la masa total (aceite + precipitante) son conocidas.

5.6 EQUILIBRIO DE FASES Y BALANCE DE MATERIA.

Para resolver el equilibrio de fases y simultáneamente el balance de materia se requieren hacer algunas consideraciones. Para el primer caso, el calculo se basa en la aproximación de McMillan-Mayer, en donde los asfaltenos y las resinas se consideran pseudo componentes puros y el medio como un continuo sin estructura. Esto permite que la ecuación de estado tome en cuenta sólo las composiciones de los puros en la mezcla, así como su densidad y el resto de sus parámetros moleculares. Por otro lado, para resolver el balance de materia se debe incluir la información del medio disolvente o precipitante, ya que forma parte de la masa total que se reparte en las diferentes fases. La solución simultánea de estos sistemas de ecuaciones no lineales si bien, permite una aproximación razonable al disminuir un gran número de variables de los componentes no considerados, complica la rápida solución de las ecuaciones establecidas. Para ello, una técnica conocida como el *análisis de estabilidad de fases* (Michelsen, 1982a,b), permite obtener un estimado inicial de las composiciones de la fase formada que generarán valores de inicio para el proceso iterativo de solución. Esta técnica ha probado ser confiable para este tipo de algoritmos de solución (Buenrostro-González, 2002).

Para calcular el equilibrio de fases, se requiere que las siguientes condiciones se cumplan:

$$\mu'_A = \mu''_A \quad \text{E.5.34}$$

$$\mu'_R = \mu''_R \quad \text{E.5.35}$$

$$P' = P'' \quad \text{E.5.36}$$

$$T' = T'' \quad \text{E.5.37}$$

El equilibrio de las presiones osmóticas se refiere a la disminución de la actividad del medio por la presencia de los solutos (asfaltenos y resinas) e implícitamente corresponde a la igualdad de los potenciales químicos del medio en las dos fases, como se verá más adelante.

El potencial químico de los asfaltenos y resinas se obtienen de la energía libre total del Helmholtz como sigue,

$$\mu_A = \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_R} \quad \text{E.5.38}$$

$$\mu_R = \left(\frac{\partial A}{\partial N_R} \right)_{T,V,N_A} \quad \text{E.5.39}$$

Donde N_A y N_R , representan al número de moléculas de asfalteno y resina, respectivamente. La presión se puede calcular a partir de la energía libre o mediante el factor de compresibilidad Z .

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N_R,N_A} \quad \text{E.5.40}$$

$$Z = \frac{PV}{NkT} = \sum_{i=1}^2 x_i \frac{\mu_i}{kT} - \frac{A}{NkT} \quad \text{E.5.41}$$

Donde V es el volumen total de cada fase en equilibrio (asfaltenos + resinas + medio), x_i es la fracción molar de los solutos y N es el número de moléculas totales, $N = N_A + N_R$.

Usando la aproximación empleada por Buenrostro-González (2002) para facilitar la convergencia del sistema de ecuaciones, se supone lo siguiente. Los asfaltenos, las resinas y el medio son básicamente hidrocarburos, cuyo cambio de volumen debido a su proceso de mezclado es muy pequeño. Esto permite suponer que el volumen molar parcial de estos tres componentes es igual al volumen molar de componente puro. De esta manera se tiene lo siguiente:

$$v = \sum_{i=1}^n x_i v_i \quad \text{E.5.42}$$

Donde v_i es el volumen molar parcial y x_i es la fracción molar del componente i . Pero como $v_i \approx v_i^0$ se sustituye en la ecuación E.5.42 y queda como

$$v' \approx x'_A v_A^0 + x'_R v_R^0 + x'_m v_m^0 \quad \text{E.5.43}$$

$$v'' \approx x''_A v_A^0 + x''_R v_R^0 + x''_m v_m^0 \quad \text{E.5.44}$$

Para calcular los volúmenes molares de componente puro para asfalteno, resina y medio, se usan los valores de densidad másica y peso molecular de cada especie, determinadas experimentalmente.

Las fracciones molares, \hat{x} , de estas tres especies para cada fase, se calculan como sigue:

$$\hat{x}'_i = \frac{N'_i}{N'_A + N'_R + N'_m} \quad \text{E.5.45}$$

$$\hat{x}''_i = \frac{N''_i}{N''_A + N''_R + N''_m} \quad \text{E.5.46}$$

para $i = \text{Asfalteno (A), Resina (R) y } m(\text{medio})$

De esta forma las ecuaciones del balance de materia por componente permiten saber como están repartidos en las fases formadas. Las expresiones que calculan este balance son:

$$N_A^0 = N_A' + N_A'' \quad \text{E.5.47}$$

$$N_R^0 = N_R' + N_R'' \quad \text{E.5.48}$$

$$N_m^0 = N_m' + N_m'' \quad \text{E.5.49}$$

De las ecuaciones E.5.45, E.5.46 y E.5.47 - E.5.49 se calcula la densidad número de asfaltenos y resinas, previa conversión de los volúmenes molares a volúmenes número por la relación de Avogadro.

$$\rho_i' = \frac{x_i'}{v'} \quad \text{E.5.50}$$

$$\rho_i'' = \frac{x_i''}{v''} \quad \text{E.5.51}$$

con $i = A, R$

En el calculo del equilibrio se considera una densidad y composición efectiva, esto es, se toma en cuenta el modelo de solución de sólo dos componentes (asfalteno y resina). Así,

$$\rho^i = \rho_A^i + \rho_R^i \quad \text{E.5.52}$$

$$\rho'' = \rho_A'' + \rho_R'' \quad \text{E.5.53}$$

$$x_i^i = \frac{\rho_i^i}{\rho^i} \quad \text{E.5.54}$$

$$x_i'' = \frac{\rho_i''}{\rho''}$$

E.5.55

con $i = A, R$

Estas expresiones son usadas para calcular las contribuciones a la energía libre de la ecuación E.5.13 y que permiten obtener el potencial químico y la presión por las ecuaciones E.5.38 y E.5.39. Las variables a fijar son T , N_m^0 , N_A^0 y N_R^0 teniendo 6 incógnitas a encontrar y 6 ecuaciones a resolver que son: N_A^1 , N_R^1 , N_m^1 , N_A^2 , N_R^2 y N_m^2 y las ecuaciones E.5.34 a E.5.37 y E.5.47 a E.5.49. Este sistema de ecuaciones no lineales es resuelto por el método numérico de Broyden (Burden y Faires, 1987).

Método de la distancia del plano tangente a la superficie de la energía libre de Gibbs.

Este método usado para analizar la estabilidad de fases de mezclas líquidas multicomponentes y multifásicas ha sido empleado con éxito en los cálculos de equilibrio multifásico (Wasykiewicz et al., 1996; Michelsen, 1982a,b; Wu et al., 1998, 2000; Buenrostro-González, 2002). Los estimados de la composición de las fases en coexistencia obtenidos por este método, han permitido mejorar en rapidez y precisión la solución de sistemas de ecuaciones altamente no lineales, por la buena aproximación a la composición de la fase incipiente. Este criterio se define como sigue:

$$DPT(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n x_i [\mu_i(\bar{x}) - \mu_i(\bar{z})] \quad \text{E.5.56}$$

Donde $DPT(\bar{x})$ es la función de la distancia entre la superficie de la energía libre de Gibbs y el plano tangente a la composición global \bar{z} . El valor optimizado de DPT da el criterio de estabilidad de la mezcla a la composición global \bar{z} y se obtiene cuando esta función se minimiza con respecto a la composición x_i para $i = A, R$ y m con la restricción de que

$\sum_{i=1}^n x_i = 1$ y $0 \leq x_i \leq 1$ para $i = A, R$ y m . De esta manera, si $DPT \geq 0$ el sistema es absolutamente estable, pero si $DPT < 0$ es sistema es inestable, indicando la formación de fases y por lo tanto, la composición optimizada \bar{x} es un buen valor inicial para el cálculo del equilibrio de fases. El proceso de optimización utiliza el algoritmo de recocido simulado (Pan y Firoozabadi, 1998) que ha sido usado con éxito para encontrar el mínimo global en cálculos de este tipo (Wu et al., 1998, 2000; Buenrostro-González, 2002).

Para determinar el potencial químico del medio, éste está incluido explícitamente en el análisis de estabilidad, puesto que su fracción molar afecta la densidad de los asfaltenos y resinas en el balance de materia. Entonces, una manera recurrente de evaluar esta propiedad es por la definición de fugacidad y coeficiente de actividad (Prausnitz et al., 2000) siguiente:

$$RT \ln(x_m \gamma_m) = \mu_m - \mu_m^0 \quad \text{E.5.57}$$

Combinando la anterior ecuación con la ecuación de la presión osmótica (Prausnitz et al., 2000) se tiene la siguiente expresión:

$$- \ln a_m = \frac{P^{osm} v_m^0}{RT} \quad \text{E.5.58}$$

De la expresión de actividad del medio $a_m = x_m \gamma_m$, se puede obtener la expresión para calcular el potencial químico del medio:

$$\mu_m = \mu_m^0 - P^{osm} v_m^0 \quad \text{E.5.59}$$

donde v_m^0 es el volumen molar del medio puro y puesto que el potencial químico en el estado estándar μ_m^0 tiene un valor independiente de la composición, este parámetro se elimina al calcular la diferencia en la ecuación E.5.56.

A continuación se presenta el algoritmo de solución del equilibrio de fases junto con el balance de materia para el cálculo de la precipitación de asfaltenos.

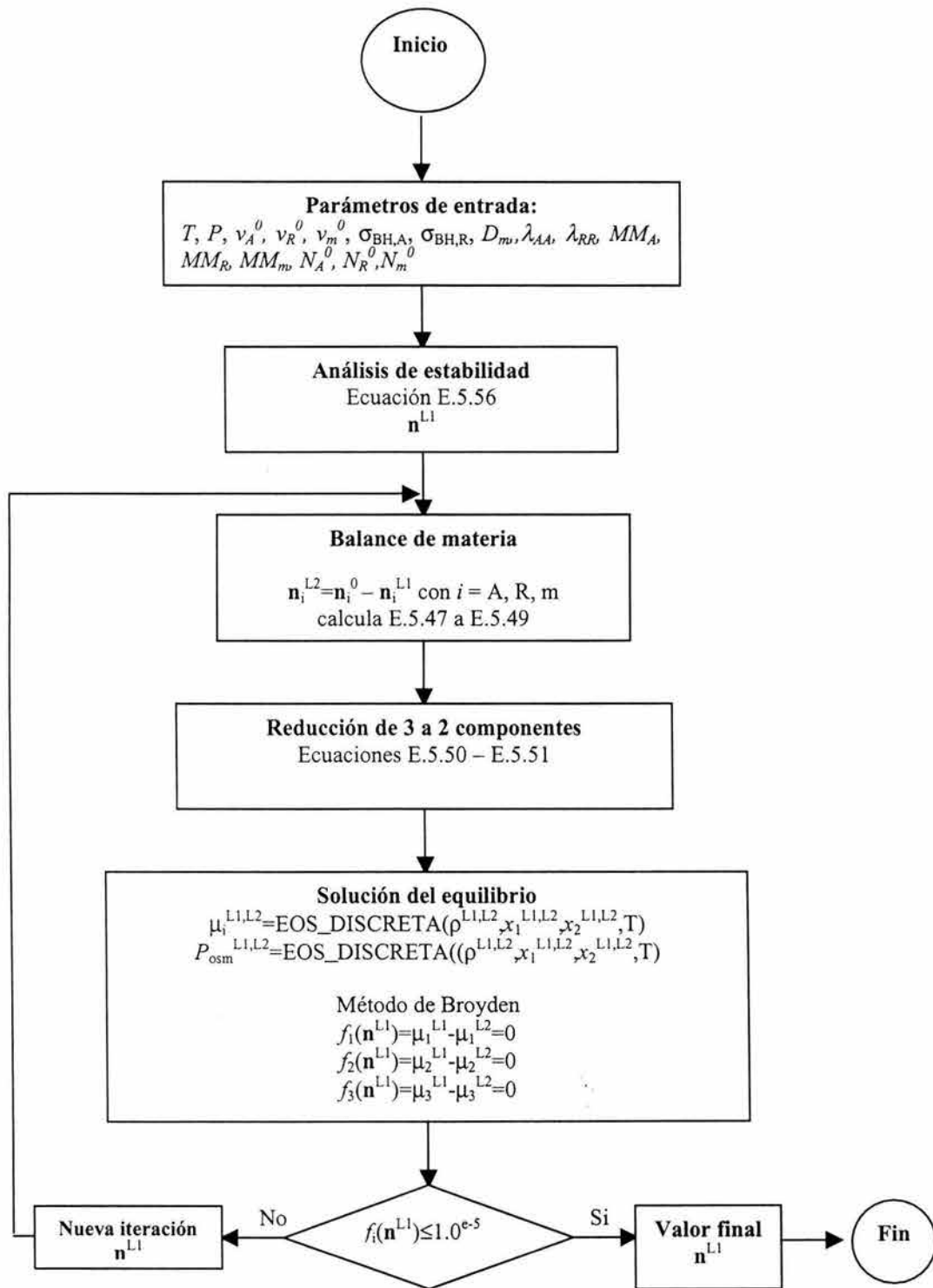


Figura 5.6 Algoritmo de solución de equilibrio de fases (flash) con balance de materia.

5.7 EVALUACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CON DATOS DE TITULACIÓN DE UNA SOLUCIÓN MODELO ASFALTENO-RESINA.

Se presentan los resultados del cálculo de la precipitación de asfaltenos, a partir de la solución modelo utilizada en los cálculos microscópicos. Como se explicó en los anteriores capítulos, el aceite se simplifica en tres componentes, asfaltenos, resinas y medio. Las concentraciones en número de moléculas son obtenidas de acuerdo a las fracciones en peso de una muestra de aceite KU-HM, como se menciona en la sección 4.2, del capítulo 4. De acuerdo a esto, se evalúa la respuesta del modelo de ecuación de estado al resolver el balance de materia como función de una constante dieléctrica efectiva del medio, de la concentración del disolvente en el medio y de la temperatura. Esta propiedad dieléctrica es va modificada desde un medio disolvente hasta un medio totalmente precipitante.

La composición de la solución modelo asfalteno – resina es, 10% en peso de asfalteno, 20% en peso de resinas y los parámetros moleculares usados en el modelo de ecuación de estado se presentan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Parámetros de la ecuación de estado

Parámetro	Valor	Determinación
σ_{AA}, σ_{RR}	6.5×10^{-10} m. y 3.5×10^{-10} m. respectivamente.	De los cálculos de Mecánica Molecular para el modelo de asfalteno (Zajac et al., 1994) y de resina (Murgich et al., 1999).
$\sigma_{BH, AA}, \sigma_{BH, RR}$	Calculado	A partir del cálculo del diámetro de esfera de centro suave dependiente de la temperatura. Ecuación E.5.9
$\sigma_{AR}, \sigma_{BH, AR}$	Calculado	A partir de la regla de combinación. Ecuación E.5.30
m_A	42	A partir de los resultados de simulación molecular. (Sección 4.2, capítulo 4).
m_R	336	A partir de los resultados de simulación molecular. (Sección 4.2, capítulo 4).
$\lambda_{AA}, \lambda_{RR}$	Estimado	Para las condiciones que inducen la

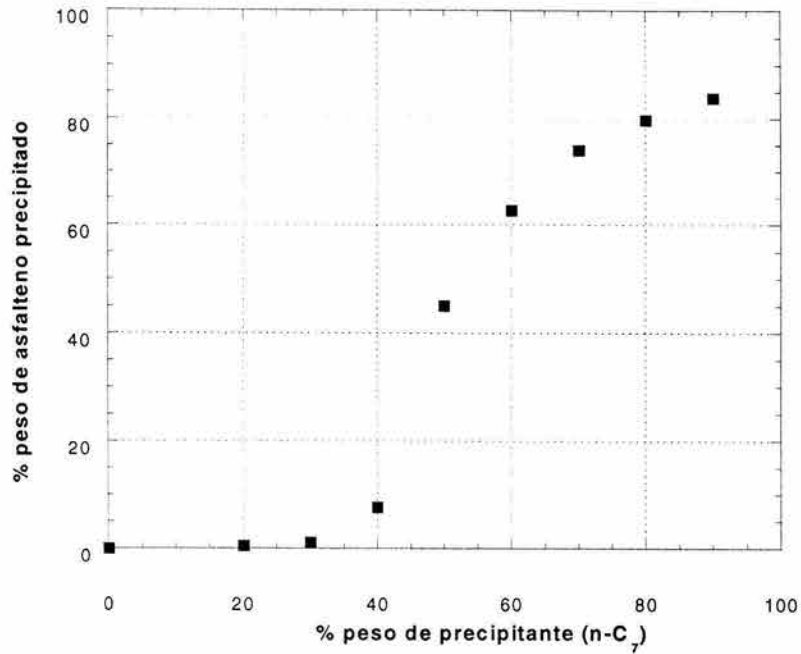
		agregación.
λ_{AR}	Calculado	A partir de la regla de combinación. E.5.32
D	Calculado	A partir de la composición del disolvente, precipitante y sus respectivas constantes dieléctricas efectivas. E.5.33

En la tabla 5.5, se presenta la cantidad de asfalteno precipitado como función de la concentración y propiedades dieléctricas del medio.

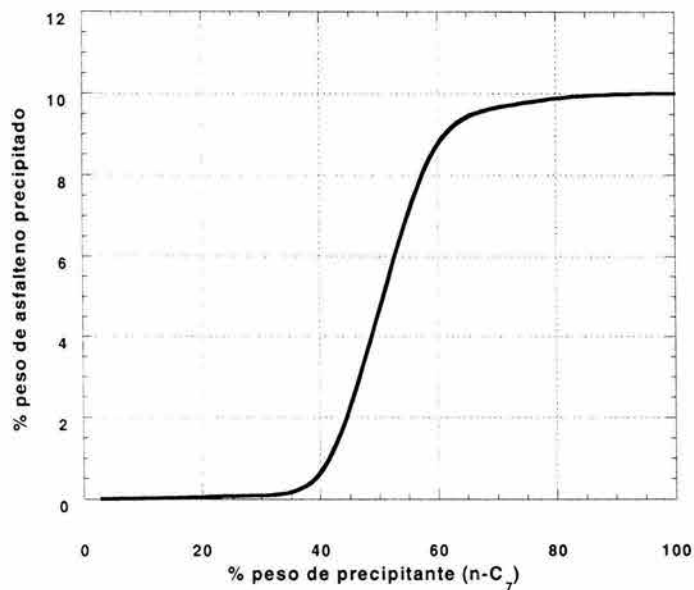
Tabla 5.5 Asfalteno precipitado calculado de datos de concentración de asfalteno y resina de la solución asfalteno-resina en tolueno.

D	x_{disol}	x_{prec}	% <i>Asf. Prec.</i>
1.92	0.0	1.0	10.01
2.012	0.2	0.8	9.9
2.104	0.4	0.6	9.13
2.196	0.6	0.4	0.16
2.288	0.8	0.2	0.06
2.38	1.0	0.0	0.001

Al usar la regla de mezclado de la ecuación E.5.33, se estima el valor de una constante dieléctrica efectiva del medio. Desde un medio disolvente ($\epsilon=2.38$, Tolueno) hasta un medio precipitante ($\epsilon=1.92$, n-heptano), con su respectiva fracción en peso en la solución modelo asfalteno – resina.



a) Medición de la precipitación de asfaltenos en una mezcla tolueno-heptano (Datos de Buenrostro-González, 2002).



b) Resultados de precipitación de asfaltenos en n-C₇, utilizando la ecuación de estado propuesta, para la solución modelo asfalteno-resina en un medio que va del disolvente (tolueno, $\epsilon = 2.38$), hasta el precipitante (n-heptano, $\epsilon = 1.92$).

Figura 5.7 Resultados de titulación para soluciones.

De la figura 5.7 a y b, se puede notar que ambos comportamientos son similares. El modelo de ecuación de estado propuesto (Figura 5.7b), captura la forma de una curva de titulación para diferentes grados de concentración del agente precipitante (n-heptano). Un ajuste preciso de este resultado, requerirá de ajustar los parámetros del modelo al comportamiento macroscópico, es decir, a datos de titulación de aceites. El cambio en la forma de la curva se estaría refiriendo al punto en donde, al añadirle una cantidad de precipitante a la muestra, la masa de sólido formada se incrementa en gran medida (onset de precipitación) y que mediante técnicas espectroscópicas se presenta como un cambio en la transmitancia de luz que incide en la muestra de aceite a analizar, cuando ocurre este fenómeno de precipitación de asfaltenos.

A partir de los resultados obtenidos por simulación de dinámica molecular y de la teoría de ecuaciones integrales, las funciones de distribución radial obtenidas no solo dan información de la estructura del fluido estudiado, si no además, permiten calcular propiedades termodinámicas, como el potencial de la fuerza promedio que incluye el efecto del medio a las interacciones de los solutos en un modelo de solución como el utilizado en este sistema asfalteno – resina. Por otro lado, el formalismo de la teoría de McMillan-Mayer exige el uso de modelos de solución con potencial de la fuerza promedio, en lugar del potencial intermolecular y de esta manera tener la herramienta necesaria para desarrollar modelos moleculares coloidales de ecuaciones de estado que predigan la precipitación de asfaltenos. Estos potenciales de la fuerza promedio, que fueron discretizados para obtener una expresión analítica que los representara como una secuencia de pozos y hombros cuadrados, fueron incluidos en un algoritmo que resolvió el equilibrio líquido – líquido generado con esa ecuación de estado y el efecto de estos hombros repulsivos indujo el efecto de la agregación de asfaltenos en la mezcla modelo.

A diferencia de otros modelos de ecuación de estado mencionados al inicio de este capítulo, este modelo no incluye un término de asociación explícito. Sin embargo, como se ha demostrado en otros sistemas, los hombros repulsivos juegan un papel preponderante en la transición de fase en sistema que presentan agregación. Las características cualitativas de

estos hombros se ven modificadas también por las condiciones del medio y la temperatura como se pueden ver en los resultados obtenidos.

La metodología para estimar la energía atractiva del pozo cuadrado y poder modificar su profundidad energética como función de una constante dieléctrica efectiva del medio y de la temperatura, se basó en la definición propia del potencial de la fuerza promedio y de la relación directa que tiene con la función de distribución radial de las especies asfalteno y resina. A partir de propiedades conocidas como constantes dieléctricas de agentes precipitantes y/o disolventes, se determinaron los parámetros moleculares del potencial directo que contienen información de las características del medio en el que se encuentran. Así mismo, se desarrolló una expresión analítica que relacionara el comportamiento del potencial indirecto o de fondo con propiedades termodinámicas como la temperatura y la fracción de empaquetamiento de esferas con la inclusión del comportamiento real de las moléculas cuando su diámetro efectivo depende de la temperatura. De esta manera, se obtuvo una expresión general para estimar la profundidad del pozo cuadrado en el modelo de potencial de la fuerza promedio, a partir de parámetros relativamente simples de calcular como una constante dieléctrica promedio efectiva del medio y de la temperatura del sistema. Esta constante dieléctrica del medio fue obtenida mediante una regla de mezcla simple basada en la concentración y constante dieléctrica de un disolvente y de un precipitante en la titulación de la solución modelo asfalteno-resina-medio.

Los parámetros moleculares de asfalteno y resina (masa molecular, densidad) son los determinados experimentalmente para los modelos propuestos en la literatura y empleados en el capítulo 3. En este punto, se aproximan los asfaltenos y resinas como unidades monoméricas con masa molecular y diámetro de las dimensiones de estos modelos moleculares.

Los resultados obtenidos de la precipitación de asfaltenos utilizando este modelo de ecuación de estado presentó limitaciones, puesto que las densidades de las fases incipientes fueron muy cercanas en su valor y por consiguiente la separación de las fases en equilibrio, resultó mínima. Así mismo, los valores de las contribuciones a la energía libre del primer y

segundo término de perturbación resultaron ser cuantitativamente muy pequeñas. Esto pudo ser originado, por que el modelo contempla diámetros y masas correspondientes a las dimensiones de los modelos moleculares de asfalteno y resina utilizados en los cálculos de simulación. El no representar a la unidad básica como un pequeño agregado de asfalteno en lugar de una sola molécula, con su correspondiente masa molecular para los cálculos podría haber dado valores muy pequeños de la energía libre. Aunque, se le incluyó al modelo de ecuación de estado, un parámetro estimado que tomara en cuenta el número de monómeros que formaban un agregado estable de asfalteno, los resultados fueron insuficientes para poder representar una curva de titulación de crudo a condiciones de superficie. Sin embargo, el presente modelo permite demostrar que para esta clase de sistemas con agregación, los hombros repulsivos condicionan la estabilidad de los cúmulos de asfalteno formados. Estos hombros juegan un papel muy importante en el equilibrio del agregado, cuyos parámetros de alcance y energía en el potencial, fueron perturbados por la influencia del medio en que estuvieran inmersas las partículas. Esta metodología que acopla una teoría de perturbación de la energía libre a una teoría termodinámica de solución como McMillan-Mayer, permitió describir fenomenológicamente el comportamiento asociante de las moléculas de asfaltenos, basado en un estudio detallado a nivel molecular de lo que sucede con sus interacciones afectadas por parámetros externos, como la temperatura y el medio.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

MEJORAS AL MODELO DE ECUACIÓN DE ESTADO DESARROLLADO.

En la industria petrolera, es de gran importancia tener todas las variables controladas en los procesos químicos, ya que esto repercute en la calidad del producto terminado y en la disminución de los costos operativos. En el proceso de producción de petróleo, es fundamental tener el conocimiento de los factores que limitan la obtención de este recurso. Entre las condiciones que afectan la producción del crudo, se encuentra la depositación de asfaltenos en las diferentes etapas de este proceso. Comprender sus mecanismos que inducen la agregación, floculación y final depositación, tener las herramientas predictivas que den información acerca de las condiciones de riesgo operativo y finalmente, contar con la infraestructura para poder remediar, controlar, o en el mejor de los casos evitar esta problemática, dará la pauta para el conocimiento total y el mejor procesamiento de este importante y vital energético en todo el mundo.

Las ecuaciones de estado han sido un gran avance en la predicción de propiedades termodinámicas de un vasto grupo de sustancias en la industria petrolera. Desde el desarrollo propuesto por van der Waals hasta la actualidad, innumerables ecuaciones han sido probadas con éxito y ahora forman parte de poderosos simuladores de procesos, reduciendo cuantiosas pérdidas en recursos y tiempos en los procesos de transformación de la materia. La implementación de teorías de la termodinámica estadística con fundamento molecular y el mejoramiento de los modelos de solución, al desarrollo sistemático de las ecuaciones de estado, les ha permitido tener la ventaja sobre otros planteamientos semiempíricos, como las ecuaciones cúbicas.

Para el caso de la ecuación de estado desarrollada en el capítulo 5, este modelo contiene la información molecular de los asfaltenos y resinas en medios químicamente similares a los del aceite en su proceso de titulación con precipitantes. Los resultados al utilizar este modelo, demuestran una buena capacidad cualitativa al representar el comportamiento de los asfaltenos obtenidos por la titulación de una solución tolueno-asfalteno con n-heptano.

La carencia de flexibilidad y capacidad predictiva del modelo para representar envoltentes de precipitación de asfaltenos a diferentes condiciones de presión y temperatura, así como titulaciones de crudos con alcanos normales, indica una segunda parte de trabajo e investigación al modelo termodinámico. En ella, se tendría que desarrollar una metodología para condicionar la altura de los hombros repulsivos en los potenciales de la fuerza promedio discretizados, para inducir diferentes grados de agregación de asfaltenos y junto con el ajuste de los restantes parámetros a datos experimentales de precipitación para diferentes clases de aceites. Sin embargo, la importancia de esta clase de modelos termodinámicos-moleculares con información molecular de las interacciones de las especies involucradas, permite tener una mejor representación del fenómeno microscópico, sin recurrir a parámetros empíricos en este nivel de aproximación.

De tal manera, un modelo de ecuación de estado flexible, desarrollado para evitar la depositación de asfaltenos en la producción de petróleo, que permita la predicción cualitativa y cuantitativa de este fenómeno a diversas condiciones de presión total, temperatura, composición del medio (agua, gases miscibles, agentes inhibidores, etc.), requiere de un proceso de desarrollo evolutivo.

Con lo anteriormente expuesto, existen varios trabajos a futuro para mejorar el modelo de ecuación de estado, basado en la termodinámica molecular desarrollado en esta tesis.

Capacidad de descripción y predicción del comportamiento de la precipitación de asfaltenos. Para tener una herramienta que permita calcular la cantidad de asfalteno precipitado en los experimentos de titulación, como función de las concentraciones de asfalteno y resina de cualquier muestra de aceite, es fundamental que la ecuación de estado empleada contenga información de los parámetros geométricos y energéticos de los modelos de soluto utilizados, con una funcionalidad general de las propiedades químico – estructurales de estos sólidos en el petróleo crudo. El tamaño y masa molecular de la unidad de asfalteno tomada como base para los estudios futuros, tendría que ser mayor a los valores empleados en esta investigación. Puesto que aunque se encuentre en una solución disolvente (Espinat y Ravey, 1993; Carnahan et al., 1993; Sheu y Acevedo, 2001), la naturaleza asociante de los asfaltenos, indica que la unidad efectiva es mayor que la de un monómero.

Por otro lado, desde el punto de vista de la termodinámica del potencial de la fuerza promedio utilizado para representar la asociación y estabilidad de los agregados de asfaltenos, es necesario desarrollar una dependencia de los hombros repulsivos que inducen esta agregación con las condiciones del medio y con la energía atractiva de las partículas representadas por el pozo cuadrado. De los resultados obtenidos por simulación y por la teoría de ecuaciones integrales (capítulo 4 y 5), se ha observado que estos hombros presentan un cambio en sus propiedades energéticas y de alcance de su interacción, cuando el potencial es perturbado por una constante dieléctrica efectiva del medio, además de la temperatura y de la densidad total del sistema.

Con esto, se estará en la posición de poder representar adecuadamente el comportamiento de diferentes clases de aceites, en el cálculo de materia asfáltica precipitada cuando se le agregan agentes precipitantes y con ello reducir los esfuerzos en pruebas y experimentos necesarios en el laboratorio para determinar estas cantidades.

Modificación de la forma geométrica del modelo de asfalteno y resina. Para incluir los efectos anisotrópicos en el estudio del equilibrio líquido – líquido, se propone para desarrollar a futuro un esquema que describa la energía libre de moléculas discóticas de asfaltenos, tomando en cuenta teorías termodinámicas de cristales líquidos como la teoría de Onsager (1942) y Parsons (1978). Tanto las teorías desarrolladas con la metodología SAFT (Wu et al., 1998; Chapman et al., 1990, Buenrostro-González et al., 2002) como la propuesta en esta tesis, están basadas en modelos isotrópicos tanto en las interacciones como en la forma molecular. Sin embargo, por los resultados obtenidos de cálculos de Mecánica Molecular de los modelos moleculares de asfalteno y resinas, se observa claramente que su geometría no es esférica. Esta teoría ha sido revisada y adaptada para el estudio de sistemas con otras geometrías, usando la aproximación de Parsons (1979), que consiste en escalar las funciones de correlación y los coeficientes viriales de moléculas no esféricas, mediante el uso de expresiones de objetos esféricos (Williamson y Jackson, 1994).

Con esta metodología (Onsager-Parsons), a futuro se describirá la energía libre de moléculas discóticas de asfaltenos, en la predicción termodinámica de su precipitación. (Ver figura R.1)

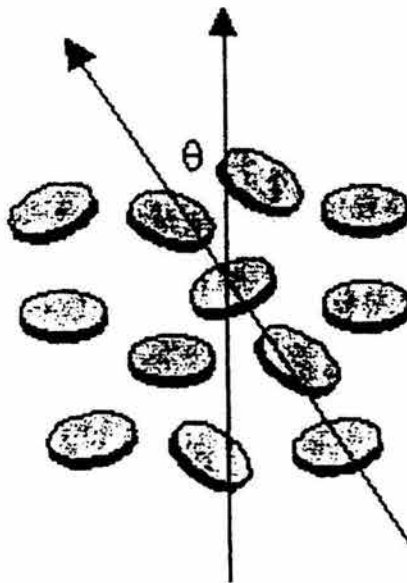


Figura R.1 Representación molecular de partículas discóticas de un líquido.

De manera general y relativamente simple, el modelo debe ser capaz de reproducir y predecir las condiciones de precipitación de asfaltenos en los pozos de producción. Esto forzaría a introducir una metodología para poder describir el efecto de los gases miscibles que contiene el petróleo a alta presión y temperatura y que repercute en los cambios drásticos en la densidad del sistema al formarse eventualmente una fase vapor en equilibrio. Se han usado métodos para modelar este cambio en composición y en densidad del crudo a estas condiciones y ha dado buenos resultados (Ting et al., 2003; Buenrostro-González, 2002; Buenrostro –González et al., 2002). Este método da información de densidad y composición de la fase vapor, mediante el uso de una ecuación cúbica como Peng-Robinson (1976) acoplada a un método semiempírico para corregir el volumen molar del líquido (Peneloux et al., 1982).

El efecto de este cambio en la densidad, se incluiría en el cálculo de la profundidad del pozo, mediante la metodología desarrollada en el capítulo anterior. Y aunque otros parámetros del modelo como el alcance del potencial, no tienen una clara dependencia con la densidad, como primera aproximación, se propondría mantener independientes de esta propiedad. Por lo tanto, es importante seguir trabajando en la búsqueda de metodologías que puedan ser implementadas en el cálculo de la precipitación de asfaltenos a condiciones de producción, de tal manera que se tengan expresiones relativamente simples de manejar y

con una descripción general y lo más apegado al comportamiento del fenómeno de agregación de asfaltenos en la producción de petróleo.

Mejoramiento del modelo de ecuación de estado en su representación del fenómeno.

Existen algunas variantes que pueden enriquecer, la correcta representación de los cambios que sufre el crudo desde las condiciones en yacimiento. Se puede incluir un tercer agente en la composición del modelo aceite-asfalteno-resina, el cuál ha sido estudiado experimentalmente y tiene un efecto importante en la agregación de asfaltenos (Andersen et al., 2001). El agua como juega un papel en ocasiones determinante en la composición del crudo, puesto que en las diferentes capas subterráneas y marinas, se encuentra interaccionando con la densidad del medio hidrocarburo-agua, afectando las propiedades del aceite y las variables presión-temperatura en la extracción del petróleo.

Desde el punto de vista molecular, el poder modelar las interacciones entre asfaltenos y resinas con potenciales más realistas que tomen en cuenta las dependencias orientaciones relativas entre ellos y de ahí, calcular sus respectivas propiedades estructurales y termodinámicas, el modelo de ecuación de estado, tendrá mejores bases moleculares para poder representar el comportamiento macroscópico de estos sólidos en el petróleo a cualquier condición dada.

APÉNDICES

APÉNDICE A DEFINICIONES

EL PETRÓLEO CRUDO. El petróleo crudo es un fluido extremadamente complejo cuya composición varía con la edad, localización y profundidad del yacimiento. En general, se puede decir que el petróleo crudo es una mezcla formada básicamente por hidrocarburos, compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, y compuestos organometálicos que contienen principalmente vanadio y níquel (Speight, 1999). De forma general, se ha establecido que en el petróleo crudo coexisten principalmente estructuras de tipo parafínico (**P**), nafténico (**N**) y aromático (**A**) y, en ínfima concentración, estructuras olefinicas (con dobles enlaces) y acetilénicas (con triples enlaces). Sin embargo, conforme se incrementan el peso molecular y el punto de ebullición de estas fracciones, la complejidad de las moléculas hace muy difícil el distinguir entre parafinas, nafténos y aromáticos. Por lo tanto, para poder estudiar la composición más fina de los crudos (así como también la fracción pesada de los crudos ligeros), se usa un método denominado “**S.A.R.A**” (Speight, 1999). En dicho método el crudo se descompone en cuatro fracciones principales, a saber: **Saturados**, **Asfaltenos**, **Resinas** y **Aromáticos** (Figura A.1), que difieren entre sí lo suficiente como para poder ser separadas mediante el uso de disolventes o adsorbentes (Leontaritis y Mansoori, 1989; Ferworm, 1995).

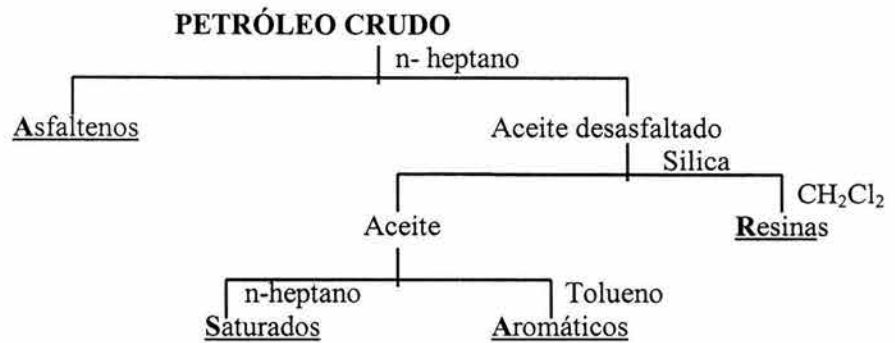


Figura A.1. Caracterización S.A.R.A. del petróleo crudo. (Speight, 1999)

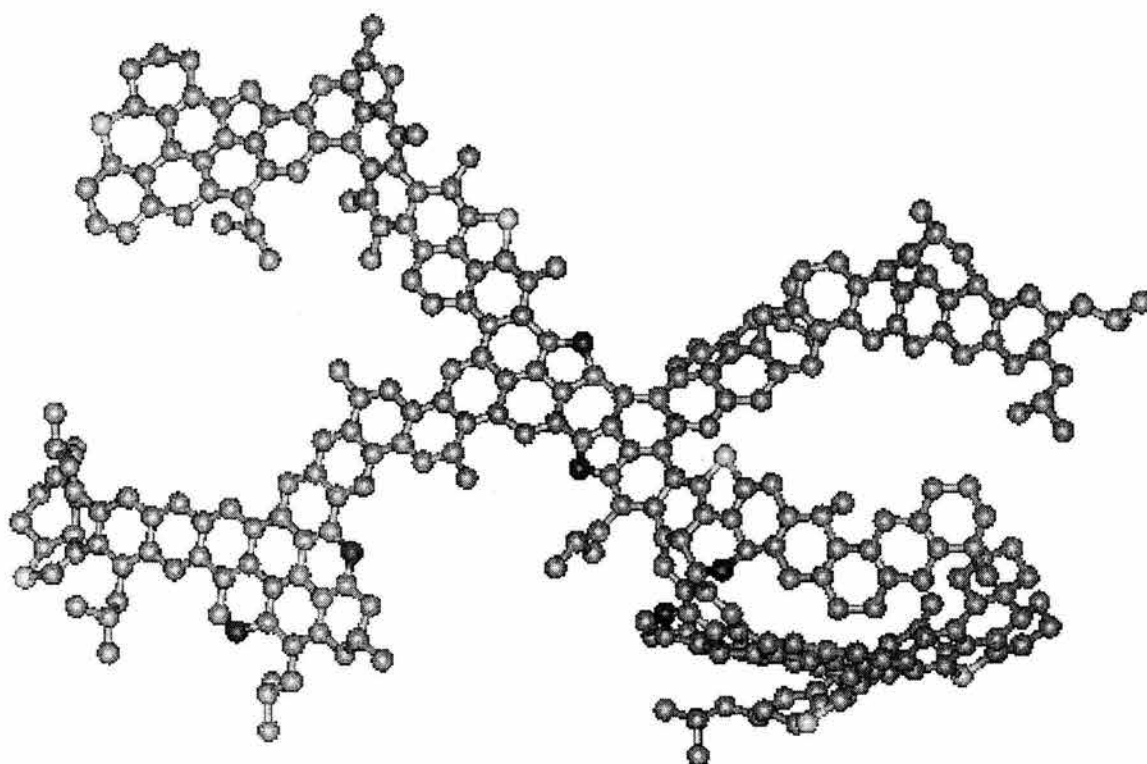
ASFALTENOS. Se ha convenido en definir por asfaltenos a la fracción del petróleo crudo insoluble cuando se le adicionan alcanos en exceso (40 ml. de alcano:1 gr. de aceite) (n-hexano, n-heptano) a temperatura ambiente (Speight, 1999). En lo sucesivo, a esta fracción insoluble se le denominará como asfaltenos. Los asfaltenos obtenidos una vez precipitados y purificados, tienen la apariencia de un polvo fino de color café a negro. Esta definición operativa de los asfaltenos, esta basada en términos de su solubilidad.

Los asfaltenos son solubles en algunos líquidos polares con tensión superficial arriba de 25×10^{-6} bar a 25°C , por ejemplo: disulfuro de carbono, piridina, tetrahidrofurano, diclorometano y otros hidrocarburos clorados y compuestos aromáticos, como tolueno, entre otros. Son insolubles en gases licuados como metano, etano y propano (Speight, 1999).

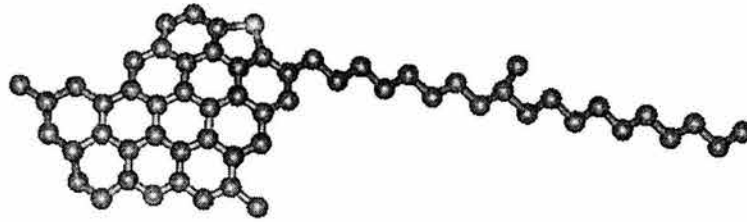
Las partículas de agregados de asfaltenos se han estudiado usando varias técnicas espectroscópicas y se han reportado estructuras esencialmente esféricas con diámetros de 10-60 Å (Sheu et al., 1992a,b, Carnahan et al., 1993; Espinat y Ravey, 1993; Storm et al., 1994; Sheu y Acevedo, 2001; Batina et al., 2003).

Su composición química mediante estudios de análisis elemental, reporta básicamente átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre (Speight, 1999). Basados en estos resultados, la estructura química de los asfaltenos ha sido objeto de numerosos investigaciones (Buenrostro-González, et al., 2002; Buenrostro-González, et al., 2001; Groenzin y Mullins, 2000; Zajac et al., 1994; Altamirano et al., 1986, entre otras). Actualmente, se acepta que los asfaltenos están formados por algunos anillos aromáticos,

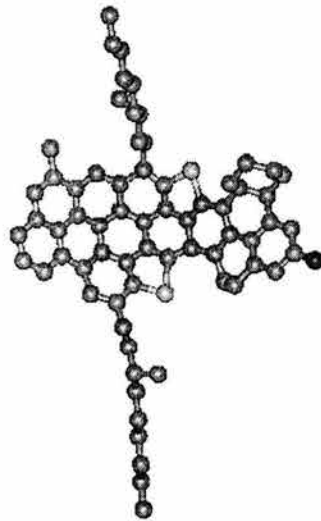
sustituidos por cadenas alquílicas, sistemas nafténicos y distintos grupos funcionales de N, O y S. En la periferia de los sistemas aromáticos existen cadenas alifáticas de diferente longitud, que pueden variar conforme aumenta el peso molecular de la fracción asfáltica, al igual que el contenido de los grupos funcionales y la zona aromática. De esta manera, las posibles estructuras moleculares elucidadas son innumerables y cualquier modelo propuesto para representar esta fracción del petróleo será un modelo hipotético y corresponderá a una posible estructura promedio. En la figura A.2 se presentan modelos moleculares propuestos en la literatura y de los cuales el modelo (a) y (b) se han tomado como base para los cálculos en esta investigación. En todos los modelos moleculares presentados en esta tesis, las estructuras no se saturaron con los respectivos átomos de hidrógeno.



a) Modelo de asfalteno de petróleo crudo tipo Maya de alto peso molecular (Altamirano et al., 1986). $[C_{304}H_{310}N_4O_6S_6]$ (Masa Molecular: 4277 g/mol)



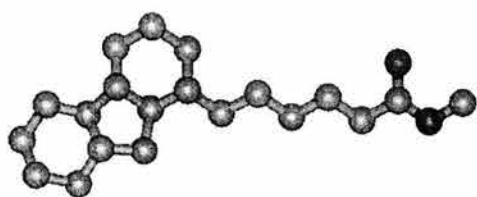
b) Modelo de asfalteno de petróleo crudo tipo Maya (Zajac et al., 1994). $[C_{57}H_{63}N_1S_1]$ (Masa Molecular: 794 g/mol)



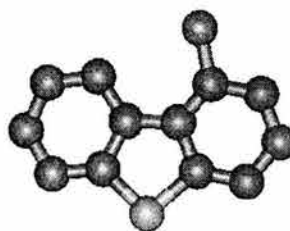
c) Asfalteno de petróleo crudo pesado (KU-HM) elucidado en el Instituto Mexicano del Petróleo (García Martínez, 2003). $[C_{66}H_{67}N_1O_1S_2]$ (Masa Molecular: 954 g/mol)

Figura A.2 Modelos moleculares de asfalteno.

RESINAS. Las resinas son la parte de la fracción del petróleo crudo que no precipita cuando se le agregan cantidades en exceso de alcanos a condiciones ambientales (Speight, 1999). Son materiales oscuros, muy viscosos, de gran adherencia, de peso molecular intermedio entre los asfaltenos y el resto del crudo (saturados y aromáticos). Su composición depende del líquido precipitante empleado. Se ha investigado la estructura molecular y se ha descubierto que sus moléculas están formadas por cadenas parafínicas con anillos nafténicos, aromáticos y grupos polares (funciones ácido, ésteres, hidroxilos), intercalados a lo largo de ellas (Chang y Fogler, 1994). Sus propiedades son similares a las de los asfaltenos, aunque su polaridad y peso molecular son menores que las de éstos, pero mucho mayores que los de los saturados y aromáticos. Se puede considerar a las resinas, como una fracción intermedia en una distribución continua entre agregados de asfaltenos altamente polares y le resto del aceite esencialmente no polar. Las moléculas de resina permanecen en solución en el petróleo crudo y no presentan las mismas propiedades asociativas que los asfaltenos cuando se disuelven en disolventes típicos, como tolueno. Por ello, los pesos moleculares medidos con diferentes técnicas, (Speight, 1999; Murgich et al., 1999) no varían con la naturaleza del disolvente. En la figura A.3 se muestran dos modelos de estructuras moleculares promedio propuestas en la literatura, siendo el modelo (b), el usado en esta tesis.



a) Modelo de resina (Murgich et al., 1999) [$C_{21}H_{38}O_2$] (Masa Molecular: 322 g/mol)



b) Modelo de resina (Murgich et al., 1999) [$C_{13}H_{10}S_1$] (Masa Molecular: 198 g/mol)

Figura A.3 Modelos moleculares de resinas.

Un factor importante que se cree interviene en el proceso de precipitación de asfaltenos, es la presencia de las resinas, cuyo papel como agentes peptizantes o estabilizantes mantiene a los asfaltenos en suspensión (Figura A.4), ya que éstas permanecen adheridas a la superficie del asfalteno, impidiendo su auto agregación, pero cambios en la concentración de las resinas en el crudo y/o cambios de presión y temperatura pueden inhibir este comportamiento (Pfeiffer y Saal, 1940).

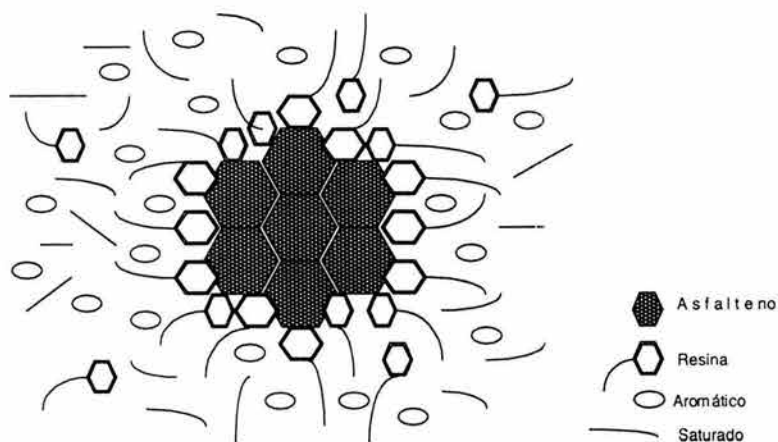


Figura A.4 Modelo que representa a los asfaltenos rodeados de agentes peptizantes (resinas) que lo mantienen en suspensión (Pfeiffer y Saal, 1940).

Basándose en esta hipótesis en donde los asfaltenos se comportan como coloides en el petróleo, se encontró un efecto intrínseco mutuo en la estabilidad molecular entre ellos, ya sea en forma de asociación asfalteno - resina (lo que induce dispersión) o asociación asfalteno - asfalteno (lo que induce precipitación), de acuerdo a las interacciones moleculares obtenidas de las resinas y asfaltenos mostradas en el capítulo 2.

APÉNDICE B

MÉTODOS EXPERIMENTALES.

B.1 Separación de asfaltenos y resinas. Para ingresar los parámetros experimentales de concentración de asfaltenos y resinas y la densidad global de esta mezcla, a los cálculos de simulación de la Dinámica Molecular y de la Teoría de Ecuaciones Integrales, se llevó a cabo una separación de las fracciones pesadas y la determinación de la densidad de una muestra de un crudo pesado mexicano de la zona marina, KU-HM. Esto debido a que este tipo de aceite, presenta una mayor concentración de la fracción asfáltica con respecto a otros crudos (Buenrostro-González, 2002). Para el caso de la cuantificación de las tres restantes partes del crudo, siguiendo el procedimiento del análisis S.A.R.A, la determinación de la cantidad de resinas (R), hidrocarburos aromáticos (a) e hidrocarburos saturados (S), se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos, HPLC. El procedimiento para obtener asfaltenos en grandes cantidades se basó en una modificación de la norma IP 143 desarrollada y descrita en otro trabajo, así también el procedimiento de análisis S.A.R.A. (Buenrostro-González, 2002). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla B.1:

Tabla B.1 Resultados de la separación de masa asfáltica de una muestra de crudo pesado de la zona marina de México.

Cantidad de aceite KU-HM utilizada:	80 gr.
Asfalteno recuperado:	8.622 gr.
% en peso de asfalteno en el aceite:	10 %
% en peso de resina en el aceite.	20%
% en peso de hidrocarburos aromáticos.	40%
% en peso de hidrocarburos	30%

saturados.	
------------	--

B.2 Determinación de la densidad de una muestra de petróleo crudo pesado. Como parte de los parámetros requeridos en los cálculos de la Dinámica Molecular y de la Teoría de Ecuaciones Integrales, fue necesario determinar la densidad de un crudo pesado KU-HM a condiciones de superficie. Se usó un densímetro de tubo vibrante (Figura B.1), el principio de medición de este equipo, está basado en el cambio de la frecuencia natural de un oscilador hueco excitado electrónicamente cuando es llenado con diferentes fluidos. La masa y por tanto la densidad de estos fluidos, cambian esta frecuencia natural debido al incremento en la masa en el oscilador hueco, causado por la introducción del fluido. Con una simple relación entre la densidad de la muestra y su frecuencia natural medida en el oscilador, es posible determinar la densidad de muestras diferentes a las mismas condiciones de presión (P) y temperatura (T).

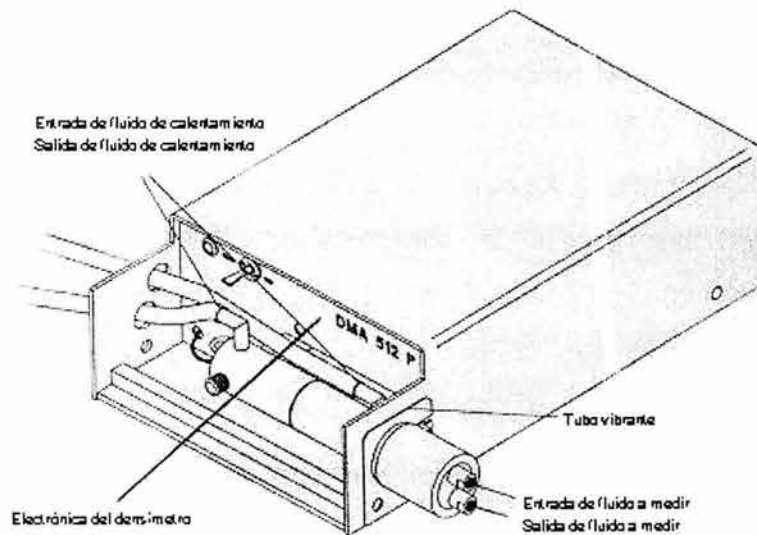


Figura B.1 Densímetro de tubo vibrante Anton Paar 512P

MATERIALES UTILIZADOS:

Muestra de petróleo crudo tipo pesado KU-HM, zona marina a condiciones de superficie (P. atm. y T = 20 °C).

Densímetro de tubo vibrante DMA 512P. Incertidumbre: $\pm 1e-04$ gr /cm³

Tolueno (C₆H₇O), grado reactivo. 99.5% min.

Diclorometano (CH₃Cl₂), grado reactivo.

Calibración.- El método utilizado para la calibración del densímetro, consiste en medir el periodo de vibración de dos sustancias de densidad conocida a las condiciones de presión y temperatura de interés. En este caso las referencias fueron Cloroformo (1.4890 gr / ml, @ 20°C y P atm.) y Tolueno (0.8660 gr / ml, @20°C y P atm.).

Usando la ecuación de calibración de este equipo para mediciones a presión atmosférica, se tiene lo siguiente:

$$\rho = A * P^2 - B$$

$$\text{donde } A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{P_1^2 - P_2^2}$$

$$B = \frac{P_2^2 \rho_1 - P_1^2 \rho_2}{P_1^2 - P_2^2} \quad \text{B.1}$$

P_1, P_2 , periodos de vibración de las sustancias de referencia.

ρ_1, ρ_2 , densidades de las sustancias de referencia.

P , periodo de la sustancia desconocida.

ρ , densidad de la sustancia desconocida.

Los valores obtenidos de la calibración fueron:

$$\rho = 0.16957123 * P^2 - 9.9420677$$

Procedimiento experimental.- Se prepara el sistema a la temperatura de interés, mediante el calentamiento del tubo vibrante sumergido en un baño de aceite mineral. El tiempo requerido para alcanzar un valor constante de temperatura es de 2 horas aproximadamente.

Simultáneamente, se evacuó todo el aire en el tubo mediante una bomba de succión de alto vacío. Cuando se alcanzó el equilibrio térmico, se efectuó la carga del fluido a medir, teniendo cuidado de no introducir burbujas de aire para evitar oscilaciones en la medición del periodo de vibración de la muestra. La toma de lectura del periodo puede iniciarse a partir de este momento, pero los valores confiables fueron considerados 30 minutos después de comenzado el experimento, esto debido a que la sensibilidad del equipo que requiere un tiempo de estabilización para la adquisición de datos certeros. Así mismo para efectos estadísticos, se realizaron por duplicado las mediciones del periodo, observando la repetibilidad en la respuesta del equipo.

Una vez obtenido el valor del periodo, se introduce el valor en la ecuación de calibración, reportando el valor de su densidad en unidades de gr. / ml

Al medir la densidad del crudo pesado KU-HM a 20°C y presión atmosférica, se obtuvo el siguiente valor:

$$\rho = 1.12 \frac{\text{gr}^{20^{\circ}\text{C}}}{\text{ml}_{P.\text{atmosferica}}}$$

B.3 Determinación de la densidad del asfalto sólido. Otro experimento llevado a cabo en el densímetro de tubo vibrante fue el de la medición de la densidad del asfalto en solución con tolueno, desde una muy baja concentración (0.1 % peso) hasta una alta concentración (3 % peso), para obtener de manera indirecta el valor de la densidad del asfalto sólido. Este resultado fue usado como un parámetro adicional en la solución del equilibrio entre fases de la mezcla asfalto-resina-medio de los cálculos requeridos en el capítulo 5.

Para calcular la concentración de las diferentes alícuotas, se genera una solución inicial ($C_1=3.07$ % peso), con la máxima concentración a medir. Posteriormente, se diluye en diferentes proporciones para obtener todas las concentraciones a estudiar.

Base de cálculo: 2.745 gr de asfalto sólido

Volumen de la concentración de solución inicial: 100 ml

Volumen de los matraces volumétricos de las diferentes concentraciones: 25 ml

Ecuación que relaciona volúmenes y concentraciones: $C_1V_1 = C_2V_2$

En la tabla B.2 se muestran los valores de concentraciones y volúmenes requeridos:

TABLA B.2. Volúmenes de alícuotas de solución inicial requeridos ($C_1 = 3.07\%$ peso).

Volumen requerido, V_2	Concentración, C_2
0.8	0.1
1.6	0.2
3.2	0.4
4.9	0.6
6.3	0.8
7.9	1.0
11.8	1.4
15.8	1.9
19.7	2.4

Partiendo de una solución asfáltico en tolueno inicial, en donde la masa de asfáltico, el volumen total y la densidad del tolueno puro son conocidas, se tienen las siguientes relaciones:

$$M_{tol} = \rho_{tol} V_{tol} \quad \text{B.2}$$

Pero como se desconoce el valor del volumen de tolueno presente, se tiene que,

$$V_{tol} = V_{total} - V_{asf} \quad \text{B.3}$$

Así la masa de tolueno presente en la mezcla queda como,

$$M_{tol} = \rho_{tol} (V_{total} - V_{asf}) \quad \text{B.4}$$

y la masa total de la solución será:

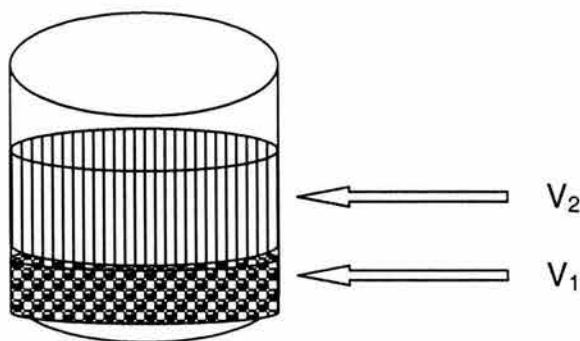
$$M_{total} = M_{tol} + M_{asf}$$

Pero por la ecuación B.4

$$M_{total} = \rho_{tol} (V_{total} - V_{asf}) + M_{asf}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{M_{asf}}{M_{total}} &= \frac{M_{asf}}{M_{asf} + \rho_{tol}(V_{total} - V_{asf})} \\
 \frac{M_{tol}}{M_{total}} &= \frac{\rho_{tol}(V_{total} - V_{asf})}{M_{asf} + \rho_{tol}(V_{total} - V_{asf})} \\
 \rho^* &= \frac{M_{asf} + \rho_{tol}(V_{total} - V_{asf})}{V_{total}}
 \end{aligned} \right\} y \quad B.6$$

Teniendo en cuenta que al añadir más tolueno a la solución para disminuir su concentración, la relación másica cambia y por consiguiente la masa total, se tiene lo siguiente:



V_1 , es el volumen correspondiente a la concentración inicial en la solución asfalteno + tolueno.

V_2 , es el volumen de tolueno puro añadido.

$$V_1 + V_2 = V_{muestra} \quad B.7$$

La nueva masa para asfalteno y tolueno queda como lo siguiente:

$$M_{asf}^1 = \rho^* V_{total} \left(\frac{M_{asf}}{M_{total}} \right)$$

Sustituyendo en el conjunto de ecuaciones de B.6

$$M_{asf}^1 = \left[\frac{V_1}{V_{total}} (M_{asf} + \rho_{tol}(V_{total} - V_{asf})) \right] \frac{M_{asf}}{(M_{asf} + \rho_{tol}(V_{total} - V_{asf}))}$$

$$M_{asf}^1 = M_{asf} \frac{V_1}{V_{total}} \quad B.8$$

Para el tolueno, de forma similar se tiene por el conjunto de ecuaciones B.6

$$M_{tol}^1 = \left[\frac{V_1}{V_{total}} (M_{asf} + \rho_{tol} (V_{tol} - V_{asf})) \right] \frac{\rho_{tol} (V_{total} - V_{asf})}{(M_{asf} + \rho_{tol} (V_{total} - V_{asf}))} \quad \text{B.9}$$

$$M_{tol}^1 = \frac{V_1}{V_{total}} \rho_{tol} (V_{total} - V_{asf})$$

$$M_{tol}^2 = \rho_{tol} (V_{muestra} - V_1)$$

El nuevo valor de masa total queda entonces como sigue:

$$M_{total} = M_{asf}^1 + M_{tol}^1 + M_{tol}^2 \quad \text{B.10}$$

Sustituyendo de la ecuación B.8:

$$\left. \begin{aligned} M_{total} &= \frac{V_1}{V_{total}} M_{asf} + \frac{V_1}{V_{total}} \rho_{tol} (V_{total} - V_{asf}) + \rho_{tol} (V_{muestra} - V_1) \\ M_{total} &= V_1 \left\{ \frac{M_{asf}}{V_{total}} + \rho_{tol} \left(1 - \frac{V_{asf}}{V_{total}} \right) - \rho_{tol} \right\} + \rho_{tol} V_{muestra} \\ M_{total} &= V_1 \left\{ \frac{M_{asf}}{V_{total}} - \rho_{tol} \frac{V_{asf}}{V_{total}} \right\} + \rho_{tol} V_{muestra} \\ M_{total} &= \frac{V_1}{V_{total}} (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf}) + \rho_{tol} V_{muestra} \end{aligned} \right\} \quad \text{B.11}$$

El porcentaje en peso en la nueva concentración para el asfalteno se calcula de la siguiente manera:

$$x = 100 \frac{M_{asf}^1}{M_{total}} \quad \text{B.12}$$

Sustituyendo las ecuaciones B.8 y el conjunto B.11 en la ecuación B.12 se tiene,

$$x = 100 \frac{\frac{V_1}{V_{total}} M_{asf}}{\frac{V_1}{V_{total}} (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf}) + \rho_{tol} V_{muestra}} \quad \text{B.13}$$

Despejando la variable V_1 en la ecuación B.13, se obtiene lo siguiente:

$$V_1 = \frac{x \rho_{tol} V_{muestra}}{100 \frac{M_{asf}}{V_{total}} - \frac{x}{V_{total}} (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf})} \quad \text{B.14}$$

Finalmente, la densidad de la muestra será:

$$\rho_{mezcla} = \frac{M_{total}}{V_{muestra}} \quad \text{B.15}$$

Sustituyendo el conjunto de ecuaciones B.11 y la ecuación B.14 en B.15, se tiene:

$$\rho_{mezcla} = \frac{V_1}{V_{total} V_{muestra}} (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf}) + \rho_{tol} \quad \text{B.16}$$

$$\rho_{mezcla} = \frac{x \rho_{tol}}{100 M_{asf} - x (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf})} (M_{asf} - \rho_{tol} V_{asf}) + \rho_{tol}$$

Simplificando la anterior ecuación se obtiene como sigue:

$$\rho_{mezcla}(x) = \rho_{tol} \left\{ \frac{100 - x \left(1 - \frac{\rho_{tol}}{\rho_{asf}} \right) + x \left(1 - \frac{\rho_{tol}}{\rho_{asf}} \right)}{100 - x \left(1 - \frac{\rho_{tol}}{\rho_{asf}} \right)} \right\} \quad \text{B.17}$$

Haciendo $\alpha = \frac{\rho_{tol}}{\rho_{asf}}$ resulta:

$$\rho_{mezcla}(x) = \frac{100 \rho_{tol}}{100 - x(1 - \alpha)} \quad \text{haciendo } \beta = \frac{1 - \alpha}{100} \quad \text{B.18}$$

donde $0 < \alpha < 1$ y $0.1 > \beta > 0$

La forma funcional asintótica de esta expresión considera un parte positiva y negativa, pero considerando que sólo la parte de significado físico es la positiva como se observa en la figura B.2:

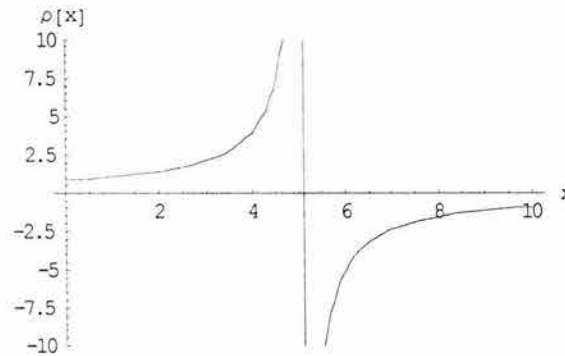


Figura B.2 Forma funcional de la expresión que calcula la densidad de la mezcla Asfalteno - Tolueno.

Por tanto, la ecuación resultante queda como:

$$\rho_{mezcla}(x) = \frac{\rho_{tol}}{1 - x\beta}$$

B.19

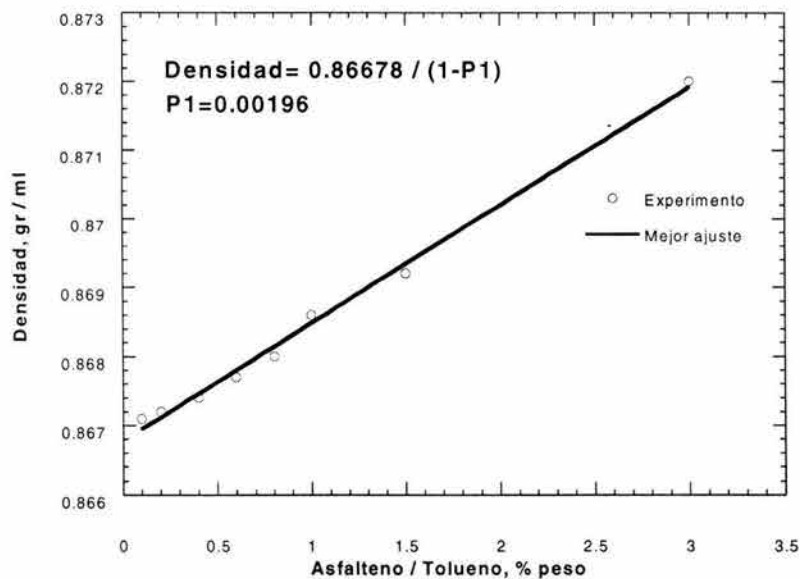


Figura B.3. Densidad de soluciones asfalteno en tolueno.

En la figura B.3 se muestran los resultados de la titulación de soluciones asfalteno en tolueno, junto con la curva de ajuste para obtener el parámetro necesario en la ecuación B.19.

El parámetro P1 que se obtuvo del ajuste de los datos experimentales, es el valor β , cuya definición dada anteriormente resulta en lo siguiente:

$$\beta = 0.00196 = \frac{1 - \alpha}{100}$$

despejando para α se tiene:

$$\alpha = 1 - \beta * 100 = 1 - 0.00196 * 100 = 0.804$$

Como, $\alpha = \rho_{tol} / \rho_{asf}$ se despeja para obtener la densidad del asfalto puro:

$$\rho_{asf} = \frac{\rho_{tol}}{\alpha} = \frac{0.86678}{0.804} = 1.07 \text{ gr} / \text{ml}_{P.atm}^{20^{\circ}\text{C}}$$

APÉNDICE C

DERIVACIÓN DE LA EXPRESIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DEL PRIMER TÉRMINO PERTURBADO DE LA ENERGÍA LIBRE.

De la teoría de perturbación desarrollada por Barker y Henderson (Barker y Henderson, 1967a,b), la energía atractiva promedio proveniente de los pozos cuadrados, viene dada por la siguiente expresión:

$$a_1 = 2\pi\rho \int_0^{\infty} u(r)g_0(r)r^2 dr \quad \text{C.1}$$

Donde $u(r)$ es el potencial de la fuerza promedio entre las especies, $g_0(r)$ es la función de distribución radial del sistema de referencia y ρ es la densidad numero total. De ahí que,

$$u(r) = u_{ES}(r, \sigma_{BH}) + \sum_{i=1}^m \phi_i(r) \quad \text{C.2}$$

Donde $u_{ES}(r, \sigma_{BH})$ es el potencial del sistema de referencia que para este caso es un fluido de esferas de centro suave (ES), evaluado a la distancia de contacto σ_{BH} . Esta distancia de contacto se calcula por la expresión E.5.9 usada por Gil-Villegas et al., 1997. Este potencial tiene los siguientes valores:

$$u_{ES} = \begin{cases} \infty & \text{Si } r < \sigma_{BH} \\ 0 & \text{Si } r > \sigma_{BH} \end{cases} \quad \text{C.3}$$

El potencial indirecto se evalúa basado en la figura C.1 y presenta los siguientes valores:

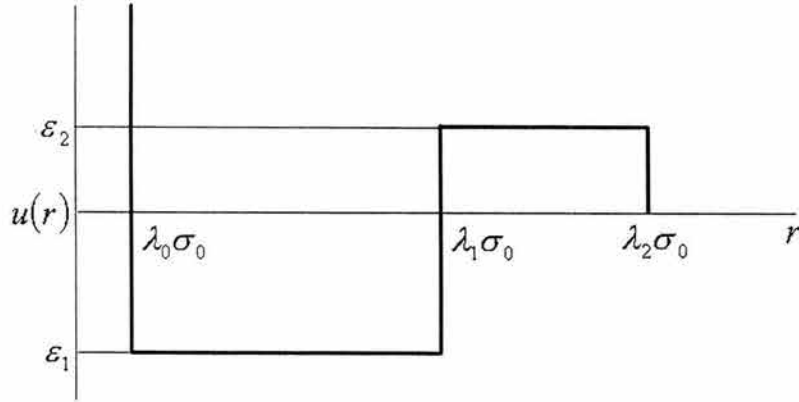


Figura C.1 Modelo de potencial con un pozo y hombro cuadrado

$$\phi_i(r) = \begin{cases} \varepsilon_i & \text{Si } \lambda_{i-1}\sigma_{BH} < r < \lambda_i\sigma_{BH} \\ 0 & \text{En cualquier otro caso} \end{cases} \quad \text{C.4}$$

Sustituyendo C.3 y C.4 en C.1 se tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2\pi\rho \int_{\sigma_{BH}}^{\infty} \sum_{i=1}^m \phi_i(r) r^2 dr g_0(r) \\ &= 2\pi\rho \sum_{i=1}^m \int_{\sigma_{BH}}^{\infty} \phi_i(r) g_0(r) r^2 dr \end{aligned} \quad \text{C.5}$$

Tomando en cuenta los valores posibles que puede tener el potencial indirecto, se tiene el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2\pi\rho \left[\int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1\sigma_{BH}} \phi_1(r) r^2 g_0(r) dr + \int_{\lambda_1\sigma_{BH}}^{\lambda_2\sigma_{BH}} \phi_2(r) r^2 g_0(r) dr \right] \\ &= 2\pi\rho\varepsilon_1 \int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1\sigma_{BH}} r^2 g_0(r) dr + 2\pi\rho\varepsilon_2 \int_{\lambda_1\sigma_{BH}}^{\lambda_2\sigma_{BH}} r^2 g_0(r) dr \\ &= 2\pi\rho\varepsilon_1 \int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1\sigma_{BH}} r^2 g_0(r) dr + 2\pi\rho\varepsilon_2 \left[\int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_2\sigma_{BH}} r^2 g_0(r) dr - \int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1\sigma_{BH}} r^2 g_0(r) dr \right] \end{aligned} \quad \text{C.6}$$

La integral $\int_a^b f(x)h(x)dx$ se resuelve por el teorema del valor medio de la teoría del cálculo para la evaluación de integrales (Courant, 1957). Este teorema establece que si las funciones $f(x)$ y $h(x)$ de la integral $\int_a^b f(x)h(x)dx$, son funciones continuas en el

intervalo $[a, b]$ y si la función $h(x) > 0$, entonces un valor ξ que también pertenece al conjunto $[a, b]$, tal que

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) h(x) dx &= f(\xi) \int_a^b h(x) dx \quad \text{ó} \\ &= h(\gamma) \int_a^b f(x) dx \end{aligned} \quad \text{C.7}$$

Haciendo $f(\xi) = g_0(\xi)$ y $h(x) = r^2$ y sustituyendo en la integral $\int_a^b f(x) h(x) dx$, se tiene el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1 \sigma_{BH}} g_0(r) r^2 dr &= g_0(\xi) \int_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1 \sigma_{BH}} r^2 dr \\ &= g_0(\xi) \left[\frac{r^3}{3} \right]_{\sigma_{BH}}^{\lambda_1 \sigma_{BH}} \\ &= \frac{g_0(\xi)}{3} [\lambda_1^3 \sigma_{BH}^3 - \sigma_{BH}^3] \end{aligned} \quad \text{C.8}$$

Sustituyendo el resultado de la ecuación C.8 en la ecuación C.6, se tiene:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{2\pi\rho\varepsilon_1}{3} [g_0(\xi) \{\lambda_1^3 \sigma_{BH}^3 - \sigma_{BH}^3\}] + \\ &+ \frac{2\pi\rho\varepsilon_2}{3} [g_0(\xi) \{\lambda_2^3 \sigma_{BH}^3 - \sigma_{BH}^3\} - g_0(\xi) \{\lambda_1^3 \sigma_{BH}^3 - \sigma_{BH}^3\}] \end{aligned} \quad \text{C.9}$$

Reordenando términos en la ecuación C.9, resulta lo siguiente:

$$a_1 = \frac{2\pi\rho\sigma_{BH}^3}{3} \left[\{\varepsilon_1(\lambda_1^3 - 1)g_0(\xi)\}_+ + \{\varepsilon_2(\lambda_2^3 - 1)g_0(\xi)\} - \{\varepsilon_2(\lambda_1^3 - 1)g_0(\xi)\} \right] \quad \text{C.10}$$

De la ecuación C.10 se tiene que la función de distribución radial se evalúa en el contacto a una fracción de empaquetamiento efectiva ξ_{eff} , por la ecuación E.5.24. De tal forma, la

expresión C.10 es el primer término perturbado de la energía libre que determina la energía promedio atractiva que proviene de los pozos cuadrados.

BIBLIOGRAFÍA.

- Altamirano, J., Flores, M. A. Pie, O., Panivino, N., Arzate, C., Kapellman, G. López, M. T., Espinosa, S., Rosales, S. "Caracterización Físico-Química de Asfaltenos Procedentes de los Crudos Maya e Istmo". Rev. del Instituto Mexicano del Petróleo. **18**, Enero-Febrero, 32, (1986).
- Allen, M.P. and Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publication. (1987).
- Allinger, N. L., Chen, K., Rhaman, N. and Pathiaseril, A. "Molecular mechanics calculations on aldehydes and ketones". J. Am. Chem. Soc., **113**, 12, 4505-4517, (1991).
- Andersen, S. I. Del Rio, J. M. and Khvostichenko, D., Shakir, S. and Lira-Galeana, C. "Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in organic solution", Langmuir, **17**, 307, (2001).
- Aquino-Olivos, M.A., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S.I. and Lira-Galeana, C. "Investigation of inhibition of asphaltene precipitation at high pressure using bottom hole samples", Energy&Fuels, **15**, 236-240, (2001).
- Barker, J. A. and Henderson, D. "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: I. The Square-Well Potential", J. Chem. Phys., **47**, 2856, (1967)a.
- Barker, J. A. and Henderson, D. "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: II. A successful Theory of Liquids", J. Chem. Phys., **47**, 4714, (1967)b.
- Barthelat, J. C., Ortega-Blake, I., Cruz, S.A., Vargas-Aburto, C. and Chadderton, L. T. "Ab initio Mg-(He⁰, He⁺, He²⁺) potentials and ion scattering by atomic strings and planes". Physical Review A. **31**. 3, 1382-1391, (1985 a).

- Barthelat, J.C., Ortega-Blake, I. Cruz, S.A., Vargas-Aburto, C. and Chadderton, L.T., “Ab initio Mg-(He⁰, He⁺, He²⁺) potentials and ion scattering by atomic strings and planes”. *Physical. Review .A*, **32**, 5, 3147 (1985 b).
- Batina, N., Manzano-Martinez, J.C., Andersen, S.I. and Lira-Galeana, C. “AFM Characterization of Organic Deposits on Metal Substrates from Mexican Crude Oils”, *Energy&Fuels*, **17**, 352-542, (2003).
- Benavides, A. L. and Gil-Villegas, A. “The thermodynamics of molecules with discrete potentials”, *Molecular Physics*, **97**, 12, 1225-1232, (1999).
- Boublik, T. “Background correlation function in the hard sphere systems”. *Mol. Phys.*, **59**, 775, (1986).
- Boublik, T. “Hard Sphere Equation of State”, *J. Chem Phys.*, **53**, 471, (1970).
- Buenrostro-González, E. *Caracterización y Modelamiento Termodinámico de la Precipitación de Asfaltenos*. Tesis Doctoral. Fac. de Química, UNAM. Mexico (2002).
- Buenrostro-González, E., Espinosa-Peña, M. and Lira-Galeana, C. “Characterization of asphaltenes and resins from problematic Mexican crude Oils”, *Petroleum Science & Technology*, **21**, 24, (2001).
- Buenrostro-González, E., Gil-Villegas, A and Lira-Galeana, C. “Thermodynamics of Asphaltene Precipitation using SAFT-VR EOS Approach”, *Proceedings of 3rd. International Conference on Petroleum Phase Behavior & Fouling. AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, LA, March 10-14, (2002).*

- Buenrostro-González, E., Andersen, S.I., García-Martínez, J.A: and C. Lira-Galeana. "Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media". *Energy&Fuels*. **16**, 3, 732-741, (2002).
- Burden, R. L. and Faires, J. D. *Análisis Numérico*. Ed. Iberoamerica. México. (1987).
- Caccamo, C. and Malescio, G. "Critical behavior of the hypernetted-chain equation for a Lennard-Jones mixture", *Physical Review A*, **40**, 11, 6384-6387, (1989).
- Carbognani, L.; Orea, M. and Fonseca, M. "Complex Nature of separated solid phases from crude oils". *Energy&Fuels*, **13**, 351-358, (1999).
- 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**, 2035, (1993).
- Cernuschi-Frias, B, Gonzalez, H. J. Cernuschi, F. " On the Characterization of some Potentials that Predict Anomalous Density Behavior in One-Dimensional Systems". *Molecular Physics*, **94**, 3, 505-517, (1998).
- Courant, R. *Differential and Integral Calculus*. Vol1. Blackie and Son. London, (1957).
- Cruz-Hernández, J., Amador-Hernández, R.M., Pérez-Rosales, C., Salgado-Castro, H.S., Pineda-Muñoz, A. "Deposition Organic and Inorganic Material on the production facilities, EK-BALAM field, Mexico", Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltenes & Wax Deposition. Nov. (1999), Huatulco, Mexico.
- Chang, C. L. y Fogler, H. S., "Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkyl benzene -Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization". *Langmuir*, **10**, 1749, (1994).

- Chapela, G. A. Scriven, L.E and Davis, H.T. “ Molecular Dynamics for Discontinuous potential. IV. Lennard-Jonesium”, J. Chem. Phys. **91**, 7, (1989).
- Chapela, G. A., Martinez-Casas, S. E. and Alejandre, J. “Molecular Dynamics for Discontinuous Potentials I. General Method and Simulation of Hard Polyatomic Molecules”. Molecular Physics, **53**, 1, 139-159, (1984).
- Chapela, G.A., Scriven, L.E. and Davis, H.T. “Molecular dynamics for discontinuous potential. IV. Lennard-Jonesium”, J. Chem. Phys., **97**, 7, 4307-4313, (1989).
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. and Radosz, M. “New reference equation of state for associating liquids”, Ind. Eng. Chem. Res. **29**, (1990).
- Chapman, W.G. Gubbins, K. E., Jackson, G. Radosz, M. “SAFT: equation of state solution model for associating fluids”, Fluid Phase Equilibrium, **52**, 31-38, (1989).
- Debenedetti, P. G., Raghavan, V.S. and Borick, S. S. “ Spinodal Curve of Some Supercooled liquids”, **95**, 4540-4551, (1991).
- Díaz-Peña, M. “*Termodinámica Estadística*”. Alhambra, España. (1979).
- Espinat, D. and Ravey, J.C. ”Colloidal Structure of asphaltene solutions and heavy – oil fractions studied by small – angle neutron and x- ray scattering”, SPE 25187, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, March 2-5, (1993).
- Ferworn, K. A., Thermodynamic and Kinetic Modeling of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils and Bituminous. pH. D. Dissertation, University of Calgary. Calgary, Alberta, (1995).
- Frenkel, A and Smit, B. “*Understanding molecular simulations*”. Academic Press Limited, England, (1996).

- García-Cruz, I., Martínez-Magadán, J. M., Guadarrama, P., Salcedo, R. and Illas, F. "Electronic Structure Properties of Carbazole-like Compounds: Implications for Asphaltene Formation", *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1597-1603, (2003).
- García-Martínez, J.A. *Una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos separados de aceites mexicanos*. Tesis de Maestría. FESC-Cuatlitlán, UNAM. México. Octubre, (2003).
- Gil-Villegas, A, Vega, C., del Rio, F. and Malijevsky, A. "Structure of variable-width square-well fluids from the reference hypernetted Chain equation", *Molecular Physics*, **86**, 4, 857-864, (1995).
- Gil-Villegas, A., del Rio, F. and Benavides, A. L. "Deviations from corresponding-states behavior in the vapor –liquid equilibrium of the square-well fluid", *Fluid Phase Equilibria*, **119**, 97-112, (1996).
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J. and Jackson, G. "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *J. Chem. Phys.* **106**, 10, (1997).
- Groenzin, Henning and Mullins, Oliver C. "Molecular size and structure of asphaltenes from various sources", *Energy&Fuels*. **14**, 677-684, (2000).
- Groffe, D., Takhar, S. Andersen, S.I., Stenby, E.H., Lindeloff, N., Lundgren, M. "A Wax Inhibition Solution to Problematic Fields- The PA 500 Remediation process", Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltene & Wax Deposition. Nov. (1999), Huatulco, Mexico.
- Gross, J. and Sadowski, G. "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1244-1260, (2001).

- Hammami, A., Phelps, C. H., Monger-McClure, T. and Little, T. M. "Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigations of Onset Conditions and Reversibility", *Energy & Fuels*, **14**, 14-18.
- Hansen, J. P. and McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed. Academic Press, New York, (1986).
- Hirschberg, A., de Long, L.N.J., Schipper, B.A and Meyers, J. G. "Influence of temperature and pressure on Asphaltene Flocculation". *Soc. Pet. Eng. Journal*, June, **286** (1984).
- Hunter, Robert J. *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press Inc. New York (2001).
- Ignasiak, T. and Strausz, O. "Reaction of Athabasca asphaltene with tetralin", *Fuel*, **57**, 617-621, (1978).
- Islam, M. R. *Role of asphaltenes on oil recovery and mathematical modeling of asphaltene properties*. In *Asphaltenes and Asphalts I. Developments in Petroleum Science*. Elsevier, (1994).
- Kokal, S.L. Najman, J., Sayegh, S.G. and George, A. E. "Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **31**, 24, (1992).
- Kowalewski, I., Vandenbrouche, M., Huc, Y., Taylor, M.J. y Faulon, J.L. "Preliminary Results on Molecular Modeling of Asphaltenes using Structure Elucidation Programs in Conjunction with Molecular Simulation Programs". *Energy&Fuels*, **10**, 97, (1996).

- Lado, F., Folies, S., and Ashcroft, N. W. "Solutions of the reference-hypernetted-chain equation with minimized free energy". *Phys. Rev. A.* **28**, 2374. (1983).
- Lado, F. "Perturbation Correction for the Free Energy and Structure of Simple Fluids". *Phys. Rev. A.* **8**, 2548 (1973).
- Laux, H.; Rahimian, I. and Butz, T. "Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents", *Fuel Processing Technology*, **67**, 79-89, (2000).
- Leach, A. R. "*Molecular modeling principles and applications*". Longman, England, (1996).
- Lee, L. L. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Series in Chemical Engineering. MA, USA (1988).
- Lee, S. B. and Torquato, S. "Pair connectedness and mean cluster size for continuum-percolation models: Computer-simulation results", *J. Chem. Phys.*, **89**, 10, 6427-6433, (1988).
- León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Dambakli, G.; Acevedo, S.; Carbognani, L.; Espidel, J. "Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity". *Langmuir*. **18**, 5106-5112, (2002).
- Leontaritis, K. J. y Mansoori, G. A. "Fast Crude-Oil Heavy-Component Characterization Using Combination of STM, HPLC, y GPC Methods". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **1**, 229, (1989).
- Leontaritis, K.J. *Asphaltene Deposition: A Thermodynamic-Colloidal Model*. Ph. D. Dissertation, Univ. of Illinois. Chicago (1988).

- Leontaritis, K.J., and 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).
- Lira-Galeana, C. "Relationship between Electrical Charge; Phase Equilibrium and Asphaltene Deposition in Oil Well". Proyecto de investigación en el Programa de Ingeniería Molecular. Instituto Mexicano del Petróleo. (1999).
- 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-Tecominoacan." 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).
- Malescio, G. "Demixing of Lennard-Jones mixtures: An integral-equation approach", *Physical Review A*, **42**, 4, 2211-2214, (1990).
- Malescio, G. "Demixing of Lennard-Jones mixtures: An integral-equation approach. II. Particles of unequal size", *Physical Review A*, **42**, 10, 6241-6242, (1989).

- Malescio, G., Franzese, G., Pellicane, G., Skibinsky, A., Buldyrev, S. V and Stanley, H. E. "Liquid-liquid phase transition in one-component fluids", **14**, 2193-2200, (2002).
- Mansoori, G. A. Carnahan, N. F.; Starling, K. E. and Leland, J. "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres". *Chem. Phys.*, **54**, 1523, (1971).
- Martinez-Magadán, J. M. "Study at the molecular level of asphaltenes, their the aggregation mechanisms and stability as a function of pressure and environment". Proyecto de investigación en el Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. (1999).
- Mayo, S., Olafson, B.D. and Goddard, W.A. "DREIDING: a generic force field for molecular simulation", *J. Phys. Chem.*, **94**, 26, 8897-8909, (1990).
- McQuarrie, D.A. *Statistical Mechanics*, Ed. Harper and Row, New York, USA. (1976)
- Mejia-Rosales, S.J., Gil-Villegas, A., Ivlev, B.I. and Ruiz-Garcia, J. "Computer simulations of confined colloid systems at the air/water interface", *J. Phys. Cond. Matt.* **14**, 4795-4804, (2002).
- Michelsen, M. L. "The isothermal flash problem. Part I. Stability", *Fluid Phase Equilibria.*, **9**, 1-19, (1982)a.
- Michelsen, M. L. "The isothermal flash problem. Part II. Phase-Split calculation", *Fluid Phase Equilibria.*, **9**, 21-40, (1982)b.
- Mishima, O. and Staley, E. "The relationship between liquid, supercooled and glassy water", *Nature*, **396**, Nov. 26 (1998).

- Mitchell, D.L. and Speight, J.G. "The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents".
Fuel, **52**, 149-152, (1973).
- MSI, Insight II.4.0.0, Discover Ver.3.0 y Docking Modules. Manual del usuario. Molecular
Simulations Incorporation (1996).
- Murgich, J. "Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. Petroleum
Science & Technology, **20**, 9-10, 983-997, (2002).
- Murgich, J. "Molecular Simulation and the Aggregation of the Heavy Fractions in Crude
Oils". Molecular Simulation, **29**, 6-7, 451-461, (2003).
- Murgich, J., Abanero, J. A. and Strausz, O. P. "Molecular recognition in aggregates formed
by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand". Energy&Fuels,
13, 2, 278-286, (1999).
- Murgich, J., Rodríguez, - M., J. y Aray, Y. "Molecular recognition and molecular
mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins", Energy&Fuels,
10, 68, (1996).
- Murgich, J.; Rodríguez, J.M.; Izquierdo, A.; Carbognani, L. and Rogel, E. "Interatomic
Interactions in the Adsorption of Asphaltenes and Resins on Kaolinite
Calculated by Molecular Dynamics". Energy&Fuels, **12**, 339-343, (1998).
- Pacheco-Sánchez, J.H., Zaragoza, I. P. and Martínez-Magadán, J. M. "Asphaltene
aggregation in vacuum at different temperatures by molecular dynamics".
Energy & Fuels, **17**, 1346-1355, (2003).

- Pan, H. and Firoozabadi, A. "Complex multiphase equilibrium calculations by direct minimization of Gibbs Free energy by use of simulated annealing", SPE Reservoir Evaluation & Engineering, (1998).
- Park, D. *Introduction to Quantum Theory*. 3rd. Edition. Chapter 18. McGraw-Hill. New York. (1992).
- Parsons, J. D. "Nematic ordering in a system of rods", Phys. Rev. A., **19**, 1225 – 1230, (1979).
- Peneloux, A., Rauzy, E. and Freze, R. "A consistent correlation for Redlich-Kwong-Soave volumes", Fluid Phase Equilibria, **8**, 7, (1982).
- Peng, D. Y. and Robinson, D. B. "A new two- constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., **5**, 59, (1976).
- Peramanu, S., Pruden, B. B. and 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**, 3121, (1999).
- Pfeiffer, J. P. and Saal, R. N. "Asphaltic bitumen as colloid system". J. Phys. Chem. **44**, 139, (1940).
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, G. G. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*. 3a. Edición. Prentice-Hall, Madrid, (2000).
- Ramírez-Jaramillo, E. *Modelación Matemática de la Depositación de Orgánicos Pesados (Ceras y Asfaltenos) en Tuberías de Producción y Transporte de Hidrocarburos*. Tesis doctoral. Instituto de Materiales, UNAM. México (2001).

- Ravey, J.C., Ducouret, G. y Espinat, D. "Asphaltene Macrostructure by Small Angle Neutron Scattering". *Fuel*, **67**, 1560, (1988).
- Reyes-Reza, Placido G., Méndez-López, Ignacio M. "KANAAB-101 Oil Well. a Down Hole Application of Magnetic Fluid Conditioners (MFC'S) Offshore Mexico", Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltenes & Wax Deposition. Nov. (1999), Huatulco, Mexico.
- Rogel, E. "Studies on Asphaltene Aggregation via Computational Chemistry." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*, **104**, 85, (1995).
- Rogel, E. "Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials." *Energy&Fuels*, **11** (4), 920, (1997).
- Rogel, E. "Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach". *Langmuir*, **18**, 5, 1928-1937, (2002).
- Rogel, E., Leon, O., Espidel, Y. and Gonzalez, Y. "Asphaltene stability in crude oils", *SPE Journal*, 53998, (2000).
- Ruiz-Garcia, J. and Ivlev, B.I. "Formation of colloidal clusters and chains at the air/water interface", *Molecular Physics*, **95**, 2, 371-375 (1998).
- Ruiz-Morales, Y. "HOMO-LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Asphaltenes: A Theoretical Study I". *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11283-11308, (2002).
- Schiff, L. I. "*Quantum Mechanics*", Chap. 8. Mc Graw-Hill, Singapore, (1968).

- Sevick, E. M., Monson, P.A. and Ottino, J.M. "Monte Carlo calculations of cluster statistics in continuum models of composite morphology", *J. Chem. Phys.*, **88**, 2, 1198-1206, (1988).
- Sheu, E. Y. and Acevedo, S. "Effect of pressure and temperature on colloidal structure of furrial Crude Oil", *Energy & Fuels*, **15**, 702, (2001).
- Sheu, E. Y., De Tar, M. M., Storm, D. A., "Interfacial Properties of Asphaltenes". *Fuel*, **71**, 1277, (1992)b.
- Sheu, E. Y., De Tar, M. M., Storm, D. A., DeCanio, S. J., "Aggregation and Kinetics of Asphaltenes in Organic Solvents". *Fuel*, **71**, 299, (1992)a.
- Sheu, E.Y. and Acevedo, S. "Effect of pressure and temperature on colloidal structure of Furrial crude oil", *Energy&Fuels*, **15**, 702, (2001).
- Siffert, B.; Kuczinski, J. and Papirer, E. "Relationship between electrical charge and flocculation of heavy oil distillation residues in organic medium". *Journal of Colloid and Interface Science*. **135**, 1, (1990).
- Smith, P. E. and Pettitt, M. B. "Modeling solvents in biomolecular systems". *J. Phys. Chem.* **98**, 9700-9711, (1994).
- Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc. New York (1999).
- Storm, D. A., Sheu, E. Y. and De Tar, M. M., "Macrostructure of asphaltenes in Vacuum Residue by Small-Angle X-ray Scattering". *Energy&Fuels*, **8**, 567, (1994).
- Strausz, O. P.; Mojelsky, T.W.; Lowm, E. M., The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. *Fuel*, **71**, 1355-1362, (1992).

- Sun, H. "COMPASS: An ab initio force field optimized for condensed phase applications – overview with details on Alkenes and benzene compounds", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338-7364, (1998).
- Swain, Edward J. " U.S. refiners face declining crude quality, insufficient price spread". *Oil & Gas Journal*, **1**, 62-65, (1997).
- Takanohashi, , T., Sato, S. and Tanaka, R. "Molecular Dynamics Simulation of Structural Relaxation of Asphaltene Aggregates". *Petroleum Science & Technology*, **21**, 3&4, 491-505, (2003).
- Takanohashi, T.; Iino, M. and Nakamura, K. " Simulation of interaction of coal associates with solvents using the Molecular Dynamics Calculation". *Energy&Fuels*, **12**, 1168-1173, (1998).
- Takeshige, W. "Hydrodynamic shape and size of Khafji asphaltene in benzene". *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 261-268, (2001).
- Talbot, J.; Lebowitz, J.; Wasiman, E.; Levesque, D. and Weiss, J.J. "A comparison of perturbative schemes and integral equation theories with computer simulations for fluids at high pressures". *J. Chem. Phys.* **85**, 4, 2187-2192, (1986).
- Tewari, K.; Galya, L.G.; Egan, K.M. and Li, N.C. "Calorimetric study of quinoline interaction with o-phenylpehnol and coal-derived asphaltenes". *Fuel*, **57**, 245-249, (1978).
- Ting, P. D., Hirasaki, G. and Chapman, W. "Modeling of Asphaltene Phase Behavior with SAFT equation of state", *Petroleum Science & Technology*, **21**, 3&4, 647-661, (2003).

- Tuckerman, M., Berne, B. J. and Martyna, G.J. "Reversible multiple time scale molecular dynamics". *J. Chem. Phys.*, **97**, 3, 1990-2001, (1992).
- Vidales, A. Benavides, A.L. and Gil-Villegas, A. "Perturbation theory for mixtures of discrete potential fluids", *Molecular Physics*, **99**, 9, 703-710, (2001).
- Wasykiewicz, S. K., Sridhar, L. N., Doherty, M. F. and Malone, M. F. "Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1395-1408, (1996).
- Williamson, D. C. and Jackson, G. "Monte Carlo annealing technique for the minimization of the Onsager free energy functional", *Molecular Physics*, **83**, 3, 603-611 (1994).
- Wu, J., Prausnitz, J. M. and Firoozabadi, A. "Molecular – Thermodynamics framework for asphaltene-oil Equilibria". *AICHE J.*, **44**, 5, 1188-1199, (1998).
- Wu, J., Prausnitz, J.M. and Firoozabadi, A. "Molecular Thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids". *AIChE J.*, **46**, 1, 197-209, (2000).
- Yen, T. F., Erdmann, J. G.; Hanson, W.E. "Reinvestigation of densimetric methods of ring analysis", *J. of Chem. Eng. Data*, **6**, 3, (1961).
- Zajac, G. W., Sethi, N. K. and Joseph, J. T. "Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: verification of structure from ^{13}C and proton nuclear magnetic resonance data". *Scanning Microscopy*. **8**, 3, 463-470, (1994).