



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Evaluación de las propiedades multifuncionales de
productos químicos surfactantes aplicados a la industria
del petróleo

T E S I S

que para obtener el título de

Licenciado en Química Industrial

presenta

Daniel Luizet Castro Ramos

Asesor

Dr. Eduardo Buenrostro González

Co-asesor

Dr. Luis Alberto Alcázar Vara

Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

2014.



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.

*¿Cuánto tiempo pueden los hombres
prosperar entre paredes de ladrillo, caminar sobre
pavimentos de asfalto, respirando humo de carbón y de petróleo,
crecer, trabajar, morir, con apenas una idea sobre el viento,
el cielo y los campos de grano,
viendo sólo la belleza hecha máquina,
con la calidad de vida semejante a la de los minerales?*

Charles Lindbergh.

A todos, muchas gracias.

Agradecimientos

Mi Familia, Padre y Hermano y quien ya no se encuentra entre nosotros, por su invaluable apoyo desde y para siempre.

Mis amigos, por siempre brindarme de sus bellos momentos, empujándome siempre a continuar mis proyectos: construir, edificar y finalizarlos.

Mi Alma Máter: La UNAM. Por permitirme conocer tus espacios, maestros, cultura, conocimiento, tu gente y amigos; los cuáles han contribuido y forjado lo que soy ahora.

Al IMP, por brindarme su apoyo para la realización de este proyecto.

A mis asesores, por su conocimiento y experiencia.

A cada uno de los sinodales con sus observaciones para que este proyecto culminara de manera exitosa.

Muchas Gracias.

Í N D I C E

Resumen	10
Objetivos	11
Capítulo I. Generalidades	
1.1 Antecedentes	13
Capítulo II. Revisión del Estado del Arte	
2.1 Generalidades del petróleo	22
2.1.1 Definición	22
2.1.2 Clasificación del petróleo o crudo	22
2.1.3 Composición del crudo y análisis SARA	23
2.2 Fracciones Pesadas del Aceite: Resinas y Asfaltenos. Comportamiento fisicoquímico.	26
2.2.1 Asfaltenos	26
2.2.1.1 Definición	26
2.2.1.2 Estructura química de los asfaltenos	28
2.2.2 Resinas: Definición y Estructura Química	31
2.3 Naturaleza y mecanismos de la precipitación de asfaltenos	33
2.3.1 Introducción	33
2.3.2 Mecanismos de la precipitación de asfaltenos	34
2.3.3 Envoltentes de Deposición de Asfaltenos (EDA)	37
2.3.4 Factores que afectan la precipitación de los asfaltenos durante su extracción en el laboratorio.	38
2.4 Mecanismos de interacción Roca - Aceite	42
2.4.1 Interacciones Roca-Fluido y Fluido-Fluido	42
2.4.2 Daño a la Formación por asfaltenos	46
2.4.2.1 Permeabilidad	47
2.4.3 Mecanismos de interacción química Roca / Agua / Aceite.	48
2.4.4 Porosidad	49
2.4.4.1 El medio poroso	49
2.4.4.2 Ejemplos de medios porosos en yacimientos: rocas calizas.	50
2.5 Generalidades de la espectrofotometría UV-Vis	53
2.5.1 Ley de Lambert-Beer	54
2.5.2 Características de un espectrofotómetro UV-Vis	55
2.5.3 Análisis cuantitativo: Curvas de calibración	56
2.5.4 Aplicación de la espectrofotometría UV-Vis en el estudio de agregación de asfaltenos	57
2.6 Fundamentos de Reología	58
2.6.1 Esfuerzo de corte, velocidad de deformación y su relación con la viscosidad	59
2.6.2 Tipos de fluidos: newtonianos y no newtonianos	60
2.6.2.1 Newtonianos y ley de Newton de la viscosidad	60
2.6.2.2 No newtonianos	62
2.6.3 Relación de la viscosidad con la presión y la temperatura	64
2.7 Surfactantes y su uso en la industria del petróleo	66
2.7.1 Introducción	66
2.7.2 Definición, clasificación y tipos de surfactantes	67
2.7.3 Naturaleza Química de los surfactantes	70
2.7.4 Concentración Micelar Crítica (CMC)	70
2.7.5 Nueva generación de tensoactivos: Surfactantes geminales.	71

Capítulo III. Desarrollo Experimental

3.1	Materiales, equipos y reactivos	79
3.1.1	Datos de muestras de aceites utilizados	80
3.1.2	Composición de la salmuera	81
3.1.3	Productos Químicos Surfactantes utilizados	81
3.2	Procedimientos Experimentales	83
3.2.1	Extracción de asfaltenos de una muestra de aceite crudo	83
3.2.2	Obtención de resinas de maltenos concentrados	85
3.2.3	Preparación de las curvas de curvas de calibración de asfaltenos en tolueno	88
3.2.4	Determinación del tiempo de modificación de mojabilidad de minerales carbonatados	90
3.2.5	Determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos	92
3.2.6	Determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimentos de petróleo	94
3.2.7	Evaluación del efecto de productos químicos sobre comportamiento reológico (curvas reológicas de flujo) de aceites	96

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1	Separación y extracción de asfaltenos de aceites PR y CS	101
4.2	Separación y extracción de resinas de aceites PR y CS	103
4.3	Preparación de Curvas de Calibración de asfaltenos de ambos aceites: CS y PR	104
4.4	Pruebas de solubilidad de los productos químicos a evaluar	106
4.5	Determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos de ambos crudos	106
4.6	Determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimento de petróleo Jujo	121
4.6.1	Efecto de la concentración de producto	122
4.6.2	Efecto de la cantidad de masa de sedimento	125
4.6.3	Efecto de la temperatura	126
4.7	Determinación del tiempo en modificación de mojabilidad	127
4.8	Evaluación del comportamiento reológico en aceites crudos en presencia de productos surfactantes	138

Capítulo V. Conclusiones

5.1	Conclusiones	145
-----	--------------	-----

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tablas

1.1	Producción estimada por Recuperación Mejorada de Petróleo y Crudo Pesado (Karl, 2012).	16
1.2	Algunos ejemplos de las aplicaciones de los surfactantes en la industria petrolera (Schramm, 2000).	18
2.1	Clasificación del crudo por contenido de azufre (PEMEX, 2013).	22
2.2	Clasificación del Crudo por Densidad y/o Grados API (PEMEX, 2013).	23
2.3	Composición elemental de asfaltenos obtenidos con distintos precipitantes (Speight & Moschopedis, 1979).	27
2.4	Composiciones elementales de varias resinas, en % peso (Speight, 1999).	32
2.5	Mediciones de mojabilidad (Treiber <i>et al</i> , 1972).	45
3.1	Material, equipo y reactivos empleados por práctica.	79
3.2	Análisis del contenido SARA del aceite CS en % p/p.	80
3.3	Análisis del contenido SARA del aceite PR en % p/p.	80
3.4	Datos con los que se cuenta del petróleo Jujo.	80
3.5	Composición química de la salmuera sintética.	81
3.6	Propiedades del surfactante Amesus 1100.	82
4.1	Contenido de asfaltenos en aceite crudo CS.	102
4.2	Contenido de asfaltenos en aceite crudo PR.	102
4.3	Contenido de resinas obtenido de maltenos de crudo CS.	103
4.4	Contenido de resinas obtenido de maltenos de crudo PR.	104
4.5	Resultados de las pruebas de solubilidad de los productos químicos: Zwitteriónico y Amesus 1100.	106
4.6	Gráficas que muestran las eficiencias de los experimentos de inhibición realizados para los asfaltenos del aceite PR.	113
4.7	Relación resina/asfalteno de sistemas modelo de 500, 1,000 y 2,000 ppm y original de cada aceite.	120
4.8	Resultados obtenidos de la evaluación de dispersión a masa constante y concentraciones de producto menores a 600 ppm.	123
4.9	Resultados de la evaluación de dispersión a distintas masas de sedimento, concentración constante de producto químico y temperatura ambiente.	125
4.10	Tipos de variables utilizados en este experimento.	128
4.11	Tiempos promedios del cambio de mojabilidad en roca dolomita, Amesus 1100 con aceite CS en agua sintética CS a ambas temperatura.	128

Figuras

2.1	Estructuras representativas de las fracciones SARA.	24
2.2	Fraccionamiento de crudo a partir de <i>n</i> -heptano como solvente (Speight, 2001).	25
2.3	Estructura hipotética de los asfaltenos, (Beaton & Bertolacini, 1991).	29
2.4	Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya, (Altamirano <i>et al</i> , 1986).	30
2.5	Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (Speight & Moschopedis, 1986).	30
2.6	Izquierda y derecha, estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de California y Venezuela, respectivamente (Speight & Moschopedis, 1979).	31
2.7	Modelos moleculares de resinas de petróleo; Murgich <i>et al</i> (1996), Suzuki <i>et al</i> (1982) (Buenrostro, 2002).	32

2.8	Estructuras moleculares promedio de reinas (PAJ-OSR, 2013).	33
2.9	Imagen que representa el Modelo Coloidal (Panuganti <i>et al</i> , 2013).	34
2.10	Modelo para los complejos de asfaltenos-resinas propuestos por Pfeiffer and Saal, (Sheu & Mullins, 1995).	36
2.11	Diagrama P-T típico de Envoltorio de Deposición de Asfaltenos (EDA), (Leontaritis, 1996).	38
2.12	Efecto del número de carbonos del precipitante sobre la concentración de asfaltenos del crudo árabe ligero (Corbett & Petrossi, 1978).	39
2.13	Variación de la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extrapesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo (n-pentano) usado (Speight & Moschopedis, 1981).	40
2.14	Mojabilidad de un sistema Agua / Aceite / Roca (Sólido) en equilibrio (Craig, 1971).	44
2.15	Distribución de fluidos en un medio poroso (Sánchez, 2010).	46
2.16	Enlace horizontal entre un asfalteno y la superficie de un mineral; Speight, 1999. (Ramos, 2003).	49
2.17	Perfiles de porosidad por profundidad (%), permeabilidad (10-3 μm^2), carbonatos totales (%), abundancia en peso de calcita/dolomita y tipos de agua intersticial (Yu <i>et al</i> , 2008).	51
2.18	Esquema general que muestra las partes internas de un espectrofotómetro UV-Vis.	55
2.19	Espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35.	56
2.20	Curva de calibración típica de un sistema de asfaltenos en tolueno.	57
2.21	Efectos de las absorptividades en la agregación de asfaltenos en soluciones de tolueno de asfaltenos sólidos (símbolos llenos) y de un aceite crudo (símbolos abiertos), (Evdokimov <i>et al</i> , 2003).	58
2.22	Esquema que representa el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación (PUMPS, 2010).	59
2.23	Gráfica que esquematiza un fluido newtoniano (Rojas <i>et al</i> , 2012).	61
2.24	Idealización del deslizamiento entre planos (Rojas <i>et al</i> , 2012).	61
2.25	Curva de fluidez (A) y curva de viscosidad (B) para un fluido newtoniano.	62
2.26	Clasificación de los fluidos según la relación $t=f\gamma$.	63
2.27	Relación entre la viscosidad y temperatura de un aceite lubricante (Direct Industry, 2014).	65
2.28	Micela de un surfactante aniónico. (UAM, 2000).	67
2.29	Tipos de tensoactivos.	68
2.30	Ejemplos de los diferentes tipos de surfactantes (Salager & Fernández, 2004).	69
2.31	Representación esquemática en el arreglo de las moléculas de tensoactivo alrededor de la CMC. I) Molécula de tensoactivo. II) por debajo de la CMC todo el tensoactivo se encuentra en forma de monómeros, III) por arriba de la CMC, el tensoactivo se encuentra formando micelas; IV) a concentraciones mucho mayores a la CMC se forman superestructuras con arreglos cilíndricos micelares (Jiménez <i>et al</i> , 2010).	71
2.32	Estructuras químicas de dos surfactantes tipo geminal.	72
2.33	Estructura típica de un surfactante tipo geminal: arriba la estructura general de cualquiera de su tipo, abajo un ejemplo con su arreglo atómico a su derecha (Menger & Littau, 1993)	73
3.1	Imagen que muestra el montaje para la filtración de asfaltenos.	83
3.2	Diagrama de flujo de la extracción de asfaltenos de un crudo y breve descripción gráfica del procedimiento.	84
3.3	Diagrama de flujo para la obtención c e maltenos concentrados.	87
3.4	Diagrama de flujo para la preparación de curvas de calibración de asfaltenos en tolueno.	89
3.6	Diagrama de flujo para la determinación del tiempo en modificación de la mojabilidad en minerales carbonatados.	91
3.7	Diagrama de flujo para la determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos.	93
3.8	Diagrama de flujo para la determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimentos de petróleo.	95
3.9	Reómetro utilizado donde se muestra la geometría de placas paralelas.	97
3.10	Reómetro utilizado donde se muestra la geometría de vasos concéntricos.	97

3.11	Diagrama de flujo para la evaluación de productos químicos sobre el comportamiento reológico de aceites.	98
4.1	Gráfica que muestra los datos de la Tabla 4.1.	102
4.2	Gráfica que muestra los datos de la Tabla 4.2.	103
4.3	Espectros de absorción de asfaltenos en tolueno: CS (113 ppm) y PR (60 ppm).	104
4.4	Datos experimentales y gráfica de la curva de calibración de asfaltenos CS en tolueno.	105
4.5	Datos experimentales y gráfica de la curva de calibración de asfaltenos PR en tolueno.	105
4.6	Gráfica que muestra el efecto de la concentración en la eficiencia del producto sobre los asfaltenos CS a temperatura ambiente.	107
4.7	Gráfica que muestra el efecto de la concentración en la eficiencia del producto sobre los asfaltenos CS a T=90° C.	107
4.8	Gráfica que compara las eficiencias del producto a ambas temperaturas para los asfaltenos del crudo CS.	108
4.9	Gráfica que muestra el efecto de la concentración de las resinas en la eficiencia de inhibición de asfaltenos CS a temperatura ambiente.	109
4.10	Gráfica que muestra el efecto de la concentración de las resinas en la eficiencia de inhibición de asfaltenos CS a T=90° C.	110
4.11	Gráfica que compara el comportamiento de las resinas como inhibidores de la agregación de asfaltenos CS a ambas temperaturas.	110
4.12	Comparación entre el producto zwitteriónico y las resinas CS, cada uno a ambas temperaturas como inhibidores de la agregación de asfaltenos CS.	111
4.13	Pruebas de inhibición de agregación de asfaltenos CS con resinas CS (izquierda) y producto zwitteriónico (derecha).	112
4.14	Comparación de los resultados de la inhibición de asfaltenos PR con producto zwitteriónico a ambas temperaturas.	114
4.15	Comparación de los resultados de la inhibición de asfaltenos PR con resinas a ambas temperaturas.	115
4.16	Pruebas de inhibición de agregación de asfaltenos PR con resinas PR (izquierda) y producto Zwitteriónico (derecha).	116
4.17	Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por el producto zwitteriónico a temperatura ambiente.	116
4.18	Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por el producto zwitteriónico a T=90° C.	117
4.19	Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por sus propias resinas a temperatura ambiente.	118
4.20	Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por sus propias resinas a T=90° C.	119
4.21	Gráfica que muestra la eficiencia en función de la relación R/A de ambos crudos a temperatura ambiente.	121
4.22	Gráfica que muestra el efecto de la concentración de producto zwitteriónico en la capacidad de dispersión de asfaltenos a temperatura ambiente.	122
4.23	Pruebas de dispersión en el que se logra apreciar el cambio de coloración debido a la concentración de surfactante, de izquierda a derecha: 500, 1000 y 2000 ppm.	123
4.24	Gráfica de los resultados de la evaluación de dispersión a masa de sedimento constante, temperatura ambiente y variación en la concentración de producto químico.	124
4.25	Gráfica que muestra los resultados de las Figuras 4.22 y 4.24.	124
4.26	Gráfica de los resultados de la Tabla 4.9 en la que se observa la eficiencia variando la masa de sedimento Jujo a una concentración constante de producto químico (1040.65 ppm).	126

4.27	Gráfica que muestra el efecto de la concentración de producto químico en la capacidad de dispersión de asfaltenos en sedimento Jujo a ambas temperaturas.	126
4.28	Comparación de las evaluaciones a ambas temperaturas en la dispersión de asfaltenos de sedimento de petróleo Jujo con producto químico zwitteriónico.	127
4.29	Gráfica que muestra el comportamiento del surfactante Amesus 1100 a distintas concentraciones y a ambas temperaturas.	129
4.30	Gráfica de resultados de la prueba aceite CS / Dolomita / Zwitteriónico a ambas temperaturas. Medio: Agua sintética.	130
4.31	Estructura química general de los líquidos zwitteriónicos geminales sintetizados por el IMP (Henández <i>et al</i> , 2012).	131
4.32	Gráfica en la que se compara el efecto que tiene un medio salino y uno no salino sobre los experimentos de mojabilidad.	133
4.33	Gráfica que muestra los tiempos de modificación de mojabilidad de ambos tensoactivos a 10,000 ppm en dolomita/aceite CS a ambas temperaturas.	135
4.34	Mecanismo propuesto por Ayirala & Rao (2004) sobre mojabilidad mixta.	136
4.35	Gráficas que muestran la reología de ambos crudos a las temperaturas trabajadas: 25° y 60° C.	139
4.36	Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto Amesus 1100 en la viscosidad del aceite CS a dos temperaturas: 25° y 60° C.	140
4.37	Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto zwitteriónico en la viscosidad del aceite CS a dos temperaturas: 25° y 60° C.	141
4.38	Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto Amesus 1100 en la viscosidad del aceite PR a dos temperaturas: 25° y 60° C.	141
4.39	Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto zwitteriónico en la viscosidad del aceite PR a dos temperaturas: 25° y 60° C.	142

R E S U M E N

En la industria del petróleo es común encontrar problemas complejos asociados tales como precipitación de asfaltenos, daño a la formación, recuperación de aceite residual y movilización de aceites pesados. El uso de agentes químicos con propiedades multifuncionales para controlar simultáneamente estos problemas ha resultado de gran interés en la industria petrolera a nivel mundial. En este trabajo se presenta un estudio experimental para evaluar las capacidades multifuncionales de productos químicos desarrollados en el Instituto Mexicano del Petróleo. Los agentes químicos evaluados fueron dos productos de tipo surfactantes denominados en el presente trabajo como: Zwitteriónico y Amesus 1100. Para el presente estudio experimental fueron utilizadas dos diferentes muestras de aceite crudo provenientes de campos mexicanos, uno de ellos de tipo ligero, denominado PR, y otro de tipo pesado, denominado CS. Las fracciones de asfalteno y resina fueron extraídas selectivamente a partir de cada uno de estos aceites. Se usaron diferentes técnicas experimentales en el presente trabajo con el objetivo de evaluar el desempeño multifuncional de los productos químicos. Los resultados obtenidos mostraron que el producto químico Zwitteriónico presenta las siguientes propiedades multifuncionales: inhibición de la agregación de asfaltenos, dispersión de agregados de asfaltenos y modificación de la mojabilidad en medios porosos; mientras que el producto Amesus 1100 demostró ser un agente multifuncional que puede ser utilizado como mejorador de flujo de aceites pesados así como también como modificador de la mojabilidad en medios porosos. Adicionalmente se demostró que las resinas pueden actuar como inhibidores naturales de la agregación de asfaltenos, en donde la relación resina/asfalteno tuvo un papel importante.

A B S T R A C T

In oil industry is common finding associated complex problems such as asphaltene precipitation, formation damage, recovery of residual oil and heavy oil mobilization. The use of chemical agents with multifunctional properties to control simultaneously these problems has been of great interest in the petroleum industry worldwide. This paper presents an experimental study to assess the capabilities of multifunctional chemicals developed in the Mexican Petroleum Institute. The chemicals tested were two types of surfactants products referred in this work as Zwitteriónico and Amesus 1100. For this experimental study were used two different crude oil samples from Mexican fields, one of them a light crude oil, called PR, and the other a heavy crude oil, called CS. The resin and asphaltene fractions were selectively extracted from each of these oils. Different experimental techniques were used in this study in order to evaluate the performance of multifunctional chemicals. The results showed that Zwitteriónico chemical product presents the following multifunctional properties: inhibition of asphaltene aggregation, dispersion of asphaltene aggregates and wettability alteration in porous media, while the Amesus 1100 product showed be able as a multifunctional agent like flow improver of heavy crude oil as well as wettability modifier in porous media. Additionally it was shown that the resins can act as natural inhibitors of the asphaltene aggregation, where the resin/asphaltene ratio had an important role.

O B J E T I V O

Evaluar las propiedades multifuncionales y la potencialidad de nuevos surfactantes que se utilizan en la industria del petróleo para estudiar el efecto que estos tienen en la inhibición de agregación/dispersión de asfaltenos, modificación de la mojabilidad en medios porosos y comportamiento reológico de aceites mediante técnicas experimentales de espectrofotometría UV-Vis y reología.

O B J E T I V O S P A R T I C U L A R E S

- I. Extraer selectivamente y analizar cuantitativamente fracciones de orgánicos pesados, asfaltenos y resinas, a partir de dos diferentes muestras de aceite crudo provenientes de dos zonas petroleras de México utilizando procedimientos experimentales implementados en el Instituto Mexicano del Petróleo.
- II. Evaluar el desempeño de un prototipo de surfactante zwitteriónico en la inhibición de agregación de asfaltenos, la interacción asfaleno-resina en la agregación de asfaltenos y la eficiencia del mismo en la capacidad de dispersión de asfaltenos en sedimento de petróleo mediante espectrofotometría UV-Vis.
- III. Evaluar la capacidad de dos prototipos de productos químicos como agentes modificadores de la mojabilidad en medios porosos mediante técnicas implementadas por el Instituto Mexicano del Petróleo.
- IV. Estudiar el comportamiento reológico de dos diferentes muestras de aceite crudo en presencia de productos químicos surfactantes mediante técnicas experimentales de reología.
- V. Elaborar un diagnóstico final, tras considerar los resultados experimentales obtenidos, acerca del potencial de los prototipos de productos químicos en su uso como agentes multifuncionales aplicados a la industria del petróleo.

A grayscale photograph of an offshore oil rig at sea. The rig is a complex structure of metal platforms and towers, supported by a large jacket. In the background, a large supply vessel is visible on the left, and another smaller vessel is on the right. The sky is filled with dramatic, dark clouds, and the sea is calm. The overall scene is industrial and maritime.

Capítulo I

Generalidades

1.1 Antecedentes

Es una realidad que la sociedad actual está acabando con los recursos naturales del planeta a una velocidad vertiginosa (Monroy, 2013). Hoy en día, los combustibles fósiles suministran más del 85 % de la energía mundial. Actualmente, estamos produciendo aproximadamente 87 millones de barriles por día, 32 billones por año en el mundo. Eso significa que cada año la industria tiene que localizar dos veces el volumen residual de petróleo en el Mar Nórdico solo para hacer frente al objetivo de remplazar las reservas agotadas. De los 32 billones de barriles producidos cada año, casi 22 billones provienen de yacimientos de areniscas. Las reservas y relaciones de producción en los campos de areniscas les queda cerca de 20 años en tiempo de producción. Las probadas y probables reservas en campos carbonatados tienen alrededor de 80 años de producción. Con la demanda de energía global y el consumo pronóstico para crecer rápidamente durante los próximos 20 años, una solución más realista para satisfacer esta necesidad radica en el mantenimiento de la producción de los campos existentes, por varias razones (Sheng, 2011):

- La industria no puede garantizar nuevos descubrimientos.
- Los nuevos descubrimientos tienen más probabilidades de estar en alta mar, en el fondo de alta mar, o áreas difíciles de extraer.
- Los recursos no convencionales de producción serían más caros que producir de los campos existentes por métodos de Recuperación Mejorada de Petróleo (Sheng, 2011).

Debido a lo anterior la industria petrolera se ha visto en la necesidad de implementar nuevos métodos para la recuperación de hidrocarburos y aplicar esta tecnología en la disposición y mantenimiento de los yacimientos ya existentes. Sin embargo, para ello este mismo complejo industrial se ve envuelto en distintos retos tecnológicos que afrontar antes de implementar dichas tecnologías, pues parte de sus problemas actuales se localizan durante los procesos de extracción, producción y refinación, siendo uno de estos grandes: El problema de la formación de depósitos orgánicos pesados.

Los sólidos orgánicos pesados se componen normalmente de ceras, resinas y asfaltenos (Zendeboudi *et al*, 2013). Los cambios en el equilibrio de estas fases de petróleo crudo durante la producción y el procesamiento pueden conducir a la formación de fases sólidas a través de la precipitación de fracciones pesadas (Rocha *et al*, 2006). Particularmente, los asfaltenos son la

fracción más pesada y compleja en una muestra de petróleo crudo, que aparecen como partículas sólidas de color marrón o negro y precipitan a partir de un aceite en bruto mediante el uso de un alcano de bajo punto de ebullición, por ejemplo, *n*-pentano o *n*-heptano (Luo *et al*, 2010). Aunque la precipitación no es tan común como las ceras o el sarro, el impacto de asfaltenos es a menudo catastrófico (Mullins *et al*, 2007). Las propiedades de comportamiento de fase, la viscosidad y la interfaz del crudo están fuertemente influenciadas por compuestos de asfaltenos (Shahebrahimi & Zonnouri, 2013). Los fenómenos de formación de fases sólidas de asfaltenos se han convertido en un grave problema para casi todas las instalaciones de producción, transformación y transporte de petróleo (Ghloum *et al*, 2010), así como también en procesos de recuperación mejorada.

La precipitación de estos se produce debido a los cambios en la temperatura, presión, composición del aceite (Zendehboudi *et al*, 2013), mezclar el aceite con diluyentes u otros aceites, durante la estimulación ácida (Ghloum *et al*, 2010), operaciones de extracción de gas, y la inundación miscible (Buenrostro *et al*, 2004). Su precipitación puede ocurrir durante el agotamiento de la presión del depósito debido a la producción natural de aceite o durante el proceso de inyección de gas para incrementar el factor de recuperación y también por la adición de diluyentes en el aceite pesado (Pazuki *et al*, 2007).

El problema típico de este fenómeno se da desde que la temperatura y la presión cambian estrepitosamente a través de la línea de producción pues es más susceptible el área para la precipitación de los asfaltenos. Esta deposición en las paredes de producción reduce el diámetro de flujo disponible, y consecuentemente, disminuye la velocidad de producción de aceite (Ghloum *et al*, 2010). Los parámetros más eficaces que contribuyen a la precipitación de asfaltenos incluyen reducción en la presión y la inyección de disolvente en procesos de producción y/o recuperación asistida de petróleo (Zendehboudi *et al*, 2013).

La formación de estos depósitos puede causar deterioro en el embalse, el taponamiento de pozos y líneas de flujo, dificultades en los procesos de separación, suciedad en las instalaciones (Mullins *et al*, 2007), reducción de la permeabilidad relativa, daño a la formación (Pazuki *et al*, 2007) alteraciones de mojabilidad, afección en las operaciones de gas y gas condensado, instalaciones de proceso aguas arriba y ductos superficiales (Hemmati *et al*, 2013) arrastrando con todo ello la disminución de la producción lo que conlleva (Pazuki *et al*, 2007) a un efecto

perjudicial sobre la economía de la producción de petróleo debido a la reducción en la productividad del pozo y la obstrucción de las instalaciones de producción (Ghloum *et al*, 2010).

Debido a los problemas mencionados anteriormente asociados con la precipitación de asfaltenos, su predicción ha sido objeto de muchas investigaciones teóricas y experimentales (Hemmati *et al*, 2013). Los mecanismos de deposición de sólidos y las características de los compuestos orgánicos pesados están bien descritos en la literatura disponible. Sin embargo, la precisa predicción y mitigación eficaz de deposición de sólidos durante los procesos de producción de petróleo siguen siendo difíciles debido a la complejidad de los compuestos sólidos (Zendehboudi, 2013). El creciente mercado de la producción de crudo y las operaciones de recuperación mejorada de petróleo por desplazamiento miscible son particularmente sensibles a la compleja fase del comportamiento del petróleo crudo, dado que los costos de remediación y la pérdida de producción resultante de la deposición orgánica en estas operaciones aumenta casi exponencialmente. Por tanto, cualquier esfuerzo para una mejor comprensión de los fenómenos de precipitación y una previsión de los posibles problemas resulta pertinente (Buenrostro *et al*, 2004).

Recientemente el movimiento de los sistemas de producción a ambientes submarinos en aguas profundas ha aumentado la importancia de las cuestiones relacionadas con la propiedad de aseguramiento de flujo de fluidos (Mullins *et al*, 2007) ya que la alta viscosidad de los aceites pesados se ha atribuido al contenido de compuestos orgánicos pesados, tales como las resinas y los asfaltenos. Según Chávez (Chávez *et al*, 2013) hay diversos estudios en los que la reología de los aceites se estudia en términos de contenido de resinas y asfaltenos, y se ha observado que, por debajo de una concentración de asfaltenos de 10 %, el aceite muestra un comportamiento como un sistema diluido, mientras que por encima de 10 % de contenido de asfaltenos, el sistema se comporta como un sistema concentrado en el que la viscosidad aumenta drásticamente. Los aceites de México se caracterizan por sus altas viscosidades y su alta cantidad de asfaltenos, generalmente por encima de 8 %.

Por todo lo anterior, aproximadamente entre el 60 - 70 % de las reservas de petróleo no se puede recuperar por métodos convencionales. Ante ello, los métodos de Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) están creciendo de manera importante cada vez más con respecto a los limitados recursos mundiales de crudo. La producción mundial

estimada por EOR y proyectos de crudos pesados a principios de 1996 era aproximadamente de 2.2 millones de barriles día (bpd) en comparación con 1.9 millones de barriles diarios a principios de 1994. Esto es aproximadamente el 3.6 % de la producción mundial de petróleo. Algunos de los datos de producción por Recuperación Mejorada de Petróleo (EOR) se resumen en la Tabla 1.1 (Karl, 2012).

Tabla 1.1. Producción estimada por Recuperación Mejorada de Petróleo y Crudo Pesado (Karl, 2012).

Región	Año		
	1996 / BPD	1998 / BPD	2006 / BPD
Estados Unidos	724,000	760,000	649,000
Canadá	515,000	400,000	-
China	166,000	280,000	-
Unión Soviética	200,000	200,000	-
Otros	593,000	700,000	-
Total	2,198,000	2,340,000	2,500,000

Una gran cantidad de aceite todavía está atrapado en los embalses después de la producción de aceite tradicional y se han propuesto una serie de técnicas para la recuperación de tales residuos (Somasundaran & Zhang, 2006).

El escenario implica enormes retos en el aseguramiento del flujo, donde el objetivo principal es la prevención en las precipitaciones de los compuestos orgánicos pesados y la reducción de la viscosidad. La industria del petróleo se enfrenta entonces al desarrollo de campos de crudo pesado ubicados en América Latina, especialmente, Colombia, Venezuela y México (Chávez *et al*, 2013).

Una vez descritos los problemas respecto de los asfaltenos, resulta convenientes tomar medidas para con ello posibles soluciones. Las medidas para la solución de la deposición son básicamente tres (Rocha *et al*, 2006):

- El desarrollo de modelos teóricos.
- El estudio del comportamiento interfacial y coloidal de asfaltenos en aceites crudos y los sistemas de modelo.
- El uso y aplicación de aditivos químicos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos.

Con el uso de los aditivos químicos para la inhibición de la precipitación de asfaltenos, se utilizan varios procedimientos para eliminar o prevenir la formación de depósitos a lo largo de las operaciones de producción, transporte y refinación, entre las que podemos citar: limpieza con disolventes, extracción con líquidos calientes o vapor de agua y la adición de inhibidores y dispersantes. El tratamiento con disolvente viene a ser una excelente alternativa, sin embargo la más aplicable tal como tolueno, xileno, benceno y disolventes clorados, son inflamables, cancerígenos, peligroso para la manipulación y perjudiciales para el medio ambiente. Además, muchas de las técnicas pueden provocar pausas en la producción (Rocha *et al*, 2006).

La investigación de estos aditivos ha permanecido a la vanguardia dentro del campo de los procesos de EOR. Así, de manera breve, estos procesos incluyen inundaciones con productos químicos y gas, vapor, combustión y calefacción eléctrica. Las inundaciones con gas, incluyen procesos inmiscibles y miscibles, y suelen utilizar fluidos de uso para inyección (dióxido de carbono, humos de gas, nitrógeno, o un hidrocarburo). Los de vapor implican vapor cíclico (soplado y bombeo) o empuje de vapor. Las tecnologías de combustión se pueden subdividir en los que se autoencienden y aquellos que requieren una fuente de calor en inyectores. Las inundaciones con químicos se identifican por el químico específico que se inyecta. Los más utilizados son polímeros, surfactantes, y bases, pero los productos químicos son a menudo combinados. Por ejemplo, lodos de polímero suelen ser combinados con lodos de surfactante o base para mejorar la eficiencia de barrido (Karl, 2012).

Particularizando en lo que refiere a aditivos químicos, los surfactantes son ampliamente utilizados y cuentan con un gran número de aplicaciones debido a su notable habilidad para influir sobre las propiedades de las superficies e interfases. Algunas de las aplicaciones importantes de los surfactantes en la industria del petróleo se muestran en la Tabla 1.2 (Schramm, 2000).

Las inundaciones con surfactantes son unos de los procesos de recuperación mejorada de petróleo que se consideran más prometedor (Somasundaran & Zhang, 2006). Muchos de los productos químicos se han desarrollado como mejoradores de la fluidez para aceites crudos pesados y extra pesados, pero estos compuestos están diseñados para aceites cerosos y tienen de moderado a poco efecto en los aceites asfálticos, por lo que es deseable que los compuestos químicos sean capaces de dispersar o romper estos agregados (Chávez *et al*, 2013).

Tabla 1.2 Algunos ejemplos de las aplicaciones de los surfactantes en la industria petrolera (Schramm, 2000).

Sistemas Gas/Líquido
Producción de aceite en el pozo y formación de espumas en la boca del pozo
Flotación de aceite por proceso de espumado
Torres de Destilación y Columnas de fraccionamiento de espumas
Fluidos de perforación por espumas
Fluidos de fraccionamiento por espumas
Bloqueo debido a espumas
Espumas de control de movilidad de gas
Sistemas Líquido/Líquido
Fluidos de perforación por emulsión
Emulsiones in situ para la EOR
Emulsiones en la boca del pozo
Emulsiones en la tubería de crudo pesado
Emulsiones de aceite combustible
Emulsiones de asfalto
Emulsiones por derrame de aceite
Sistemas Líquido/Sólido
Modificadores de la mojabilidad en yacimientos
Estabilizadores de yacimiento
Dispersores de aceite en tanques/buques
Dispersantes de lodos de perforación

Una nueva serie de surfactantes denominados “geminales” han sido objeto de considerable interés en la investigación desde principios de la década de 1990 (Kumar *et al*, 2003). Gracias a sus estructuras únicas y versátiles, recientemente también han atraído considerable interés por parte de la comunidad industrial (Gao & Sharma, 2013) debido a sus propiedades multifuncionales.

Debido a lo anterior el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha hecho énfasis en la investigación y desarrollo de este tipo de productos químicos innovando que los mismos posean propiedades multifuncionales para el tratamiento de múltiples problemas como la remoción y control del daño en la formación, limpieza de tuberías en sistemas de producción de hidrocarburos, reductores de la viscosidad del aceite, etc.

Dados los antecedentes mencionados y el conocimiento obtenido por el Instituto Mexicano del Petróleo en la investigación de recientes estructuras moleculares con propiedades multifuncionales, en el presente texto se describe el desarrollo de una investigación experimental a escala laboratorio de dos de estos nuevos tipos de productos químicos

desarrollados por el IMP para la evaluación de sus propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibidoras de agregación y dispersantes de asfaltenos, así como también su efecto en el comportamiento reológico de aceites.

Bibliografía y Referencias

1. Buenrostro González Eduardo, Lira Galeana Carlos, Gil Villegas Alejandro, Wu Jianzhong. (2004). *Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments*. American Institute of Chemical Engineers Journal: 50(10), 2552-2570.
2. Butler R. M. (1991). *Thermal Recovery of Oil and Bitumen*. Department of Chemical and Petroleum Engineering. University of Calgary. Prentice Hall. New Jersey, Alberta, Canada.
3. Chávez Miyuchi Tomás Eduardo, Zamudio Rivera Luis S., Barba López Victor. (2013). *Aromatic Polyisobutylene Succinimides as Viscosity Reducers with Asphaltene Dispersion Capability for Heavy and Extra-Heavy Crude Oils*. Energy & Fuels: 27(1), 1994–2001.
4. Curtis C. & Co. (2002). *Yacimientos de Petróleo Pesado*. Oilfield Review: 14(3).
5. Gao Bo, Sharma Mukul M. (2013). *A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water–oil interfacial tension reduction*. Journal of Colloid and Interface Science: 407(1), 375–381.
6. Ghouloum Ebtisam F., Al-Qahtani Misfer, Al-Rashid Abeer. (2010). *Effect of inhibitors on asphaltene precipitation for Marrat Kuwaiti reservoirs*. Journal of Petroleum Science and Engineering. 70: 99–106.
7. Hemmati-Sarapardeh Abdolhossein, Alipour-Yeganeh-Marandb Reza, Naseri Ali, Safiabadi Anoush, Gharagheizi Farhad, Ilani-Kashkouli Poorandokht, Mohammadi Amir H. (2013). *Asphaltene precipitation due to natural depletion of reservoir: Determination using a SARA fraction based intelligent model*. Fluid Phase Equilibria: 354(1), 177– 184.
8. Karl Fink Johannes. (2012). *Chapter 16 – Enhanced Oil Recovery*. Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids: 459-517.
9. Kumar A., Alami E., Holmberg K., Sereidyuk V., Menger F.M. (2003). *Branched zwitterionic gemini surfactants micellization and interaction with ionic surfactants*. Colloids and Surfaces A: 228(1), 197–207.
10. León Escobar Sharen Monserrat. (2009). *Desarrollo de ecuaciones estadísticas para la determinación de la presión de formación de asfaltenos y la presión de saturación*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, Distrito Federal: 20-22.
11. Luo Peng, Wang Xiaoqi, Gu Yongan. (2010). *Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions*. Fluid Phase Equilibria: 291(1), 103–110.
12. Moroy Cano, J. T. (2013). *Reservas Probadas de Petróleo Crudo en México: Entorno mundial, Situación Actual y Perspectivas*. Tesis de Licenciatura. UNAM. Edo. De México, México: 1.
13. Mullins Oliver C., Sheu Eric Y., Hammami Ahmed, Marshall Alan G. (2007). *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. Springer Science. Nueva York, Estados Unidos: 617.
14. Pazuki Gholam Reza, Nikookar Mohammad, Omidkhan Mohammad Reza. (2007). *Application of a new cubic equation of state to computation of phase behavior of fluids and asphaltene precipitation in crude oil*. Fluid Phase Equilibria: 254(1), 42–48.
15. Rocha Junior Luiz Carlos, Silva Ferreira Maira, da Silva Ramos Antonio Carlos. (2006). *Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 51(1), 26– 36.
16. Somasundaran P., Zhang L. (2006). *Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 52(1), 198–212.
17. Schramm, Laurier L. (2000). *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press. Cambridge, Reino Unido: 3,4.
18. Shahebrahimi Yasaman, Zonnouri Ashkan. (2013). *A new combinatorial thermodynamics model for asphaltene precipitation*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 109(1), 63–69.
19. Sheng James J. (2011). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier, Gulf Professional Publishing. Burlington, Estados Unidos: 1.
20. Zendejboudi Sohrab, Shafiei Ali, Bahadori Alireza, James Lesley A., Elkamel Ali, Lohi Ali. (2013). *Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs –Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools*. Chemical Engineering Research and Design.

Capítulo II

Revisión del Estado del Arte



2.1 Generalidades del Petróleo

El petróleo es un combustible líquido importante, y también es la base de la mayoría de otros combustibles líquidos. Está formado por una mezcla de componentes muy compleja de diferentes tipos de hidrocarburos de diversos pesos moleculares (Roussak & Gesser, 2013).

2.1.1 Definición

Según PEMEX (PEMEX, 2013), el petróleo es un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Mediante diversas operaciones de destilación y refinado se obtienen de él distintos productos utilizables con fines energéticos o industriales, como la gasolina, la nafta, el queroseno, el gasóleo, etc.

2.1.2 Clasificación del petróleo o crudo

El valor del petróleo crudo se determina por su rendimiento en productos refinados y dicho rendimiento depende de sus características fisicoquímicas, siendo dos de sus principales su contenido de azufre y su densidad (PEMEX, 2013).

A. Contenido de Azufre

De acuerdo con su contenido de azufre, se clasifica como “amargo”, “semi-amargo” o “dulce” según la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Clasificación del crudo por contenido de azufre (PEMEX, 2013).

Tipo	Porcentaje en contenido de azufre
Amargo	Mayor de 1.5 %
Semi-amargo	Entre 0.5 % a 1.5 %
Dulce	Menor del 0.5 %

B. Densidad y Gravedad API

Otra clasificación que se le puede dar al crudo es debida a su densidad y gravedad API.

Gravedad API

API son las siglas en inglés del Instituto Americano del Petróleo, que es la principal asociación comercial de los Estados Unidos para la industria del petróleo y gas natural. La gravedad específica es una relación de la densidad de una sustancia y la densidad de una sustancia de referencia, por lo general agua. Por tanto, la gravedad API es nada más que la gravedad específica utilizada por la industria del petróleo, que compara la densidad del aceite a la del agua. Aceite menos denso o "aceite ligero" es preferible al aceite más denso ya que contiene mayores cantidades de hidrocarburos que se pueden convertir en gasolina.

La gravedad API se calcula utilizando la gravedad específica de un crudo a cierta temperatura. La gravedad específica para los cálculos de la gravedad API siempre se determina a 60° Fahrenheit (15.55° C). La gravedad API se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad específica}} - 131.5$$

Con base en lo anterior, En la Tabla 2.2 se muestran algunos valores numéricos de densidad y grados API debido a los cuales se puede dar una segunda clasificación al petróleo crudo.

Tabla 2.2 Clasificación del Crudo por Densidad y/o Grados API (PEMEX, 2013).

Crudo	Densidad / g/cm ³	API
Extrapesado	> 1	10
Pesado	1.0 - 0.92	10 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Súperligero	< 0.83	39

2.1.3 Composición del Crudo y análisis SARA

El estudio de la estructura molecular de los aceites crudos ha sido muy importante en el campo de la petroquímica durante los últimos años, debido a sus propiedades físico-químicas están estrechamente relacionados con su composición y estructura química (Meléndez, 2012). Sin embargo y debido a ello, el petróleo crudo constituye una mezcla de compuestos orgánicos con estructura variada y con diferentes pesos moleculares, por lo cual resulta difícil caracterizar el

crudo en cada uno de los presentes, por lo que la determinación del contenido de los mismos se puede llevar a cabo mediante una técnica conocida como Análisis SARA.

El procedimiento SARA categoriza los constituyentes del petróleo muerto, o petróleo que ha perdido sus componentes gaseosos en cuatro grupos orgánicos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA). El análisis SARA se basa en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo (Ospino, 2009). En la Figura 2.1 se muestran estructuras representativas de cada una de estas fracciones.

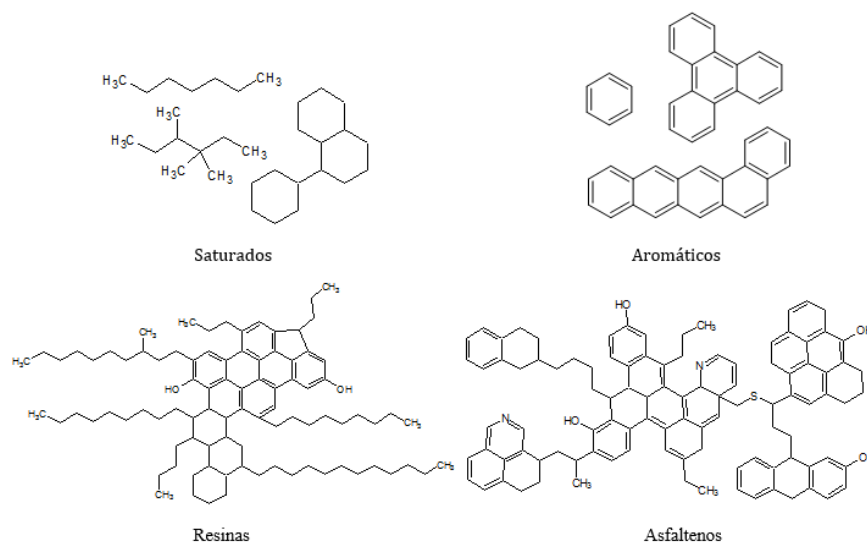


Fig. 2.1. Estructuras representativas de las fracciones SARA.

Según Ospino (2009), a grosso modo la técnica se fundamenta como sigue: El análisis SARA separa la muestra en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos compuestos a través de la acción de los disolventes *n*-alcano, tolueno y diclorometano, y la interacción entre el aceite con una fase estacionaria. El análisis SARA comienza con la precipitación de asfaltenos en disolventes *n*-alcanos tales como pentano o heptano (Meléndez, 2012). Los componentes remanentes denominados maltenos se fraccionan en forma consecutiva a través de una columna abierta. Cada componente se remueve de la columna mediante un lavado con diversos solventes.

Los hidrocarburos saturados también llamados alifáticos tienen características no polares por ya que contienen el número máximo de átomos de hidrógeno posibles, con enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono; para extraerlos se tratan en un lavado con *n*-alcano. Dentro

de este grupo la molécula más simple la constituye el metano. Otro tipo de moléculas dentro de este conjunto lo componen las parafinas o ceras que son mezclas de un intervalo de alcanos amplio de elevado peso molecular que pueden cristalizar de aceites crudos principalmente por disminución de la temperatura (Alcázar, 2012).

Los aromáticos incorporan uno o más anillos de seis átomos de carbono y seis átomos de hidrogeno, donde el aromático más simple constituye el benceno. Las resinas comprenden a aquella fracción de crudo que se solubiliza en *n*-alcanos como el pentano y hexano y se caracterizan por ser oscuras, semisólidas, muy adhesivas por su carácter polar, y poseen un peso molecular alto, pero menor comparado con el de los asfaltenos.

El método SARA permite establecer un procedimiento ventajoso por su simplicidad y su facilidad para llevarse a cabo en muchos laboratorios, sin embargo el análisis SARA involucra diversas desventajas. La aplicación del SARA sobre petróleo muerto implica dejar a un lado las verdaderas condiciones del yacimiento. También los métodos de laboratorio pueden diferir en cuanto al uso del tipo de *n*-alcano para precipitar los asfaltenos lo cual provoca que un petróleo tenga dos o más resultados SARA. Para que la comparación de contenido de asfaltenos de distintos petróleos a través del análisis SARA posea una mayor validez, se deben reportar las condiciones y variaciones del procedimiento. La Figura 2.2 indica el tipo de fraccionamiento en el petróleo crudo de acuerdo al tipo de solvente utilizado para separarlo.

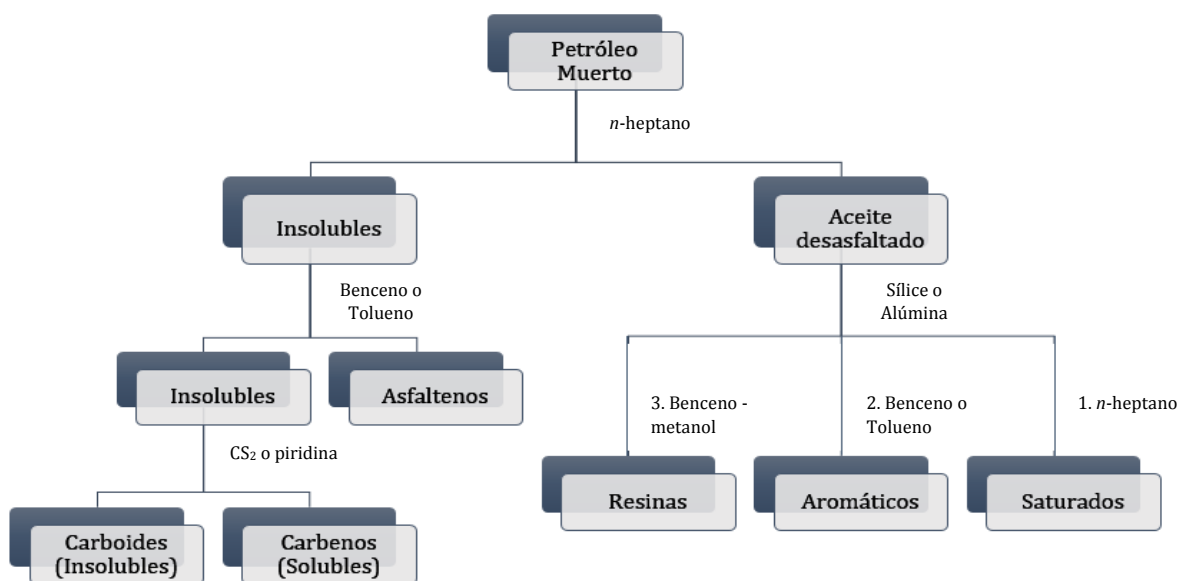


Fig. 2.2. Fraccionamiento de crudo a partir de *n*-heptano como solvente (Speight, 2001).

2.2 Fracciones Pesadas del Aceite: Resinas y Asfaltenos. Comportamiento Químico.

2.2.1 Asfaltenos

2.2.1.1 Definición

Los asfaltenos son una fracción presente en el crudo que se caracterizan por su naturaleza sólida. No poseen un punto de fusión definido y se degradan térmicamente dejando un residuo carbonoso como producto de su descomposición. Se obtienen mediante precipitación a partir del petróleo por la adición de un hidrocarburo no polar. La tensión superficial de los hidrocarburos que precipitan a los asfaltenos es menor de 25 dinas/cm a 25°C. Las sustancias que comúnmente funcionan como precipitantes son: éter, pentano, iso-pentano, hexano, heptano y otras parafinas lineales. Los asfaltenos se disuelven en sustancias que poseen una tensión superficial mayor de 25 dinas/cm, tales como piridina, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, benceno y tolueno (Mitchell & Speight, 1973).

Los asfaltenos son por definición, *una clase de compuestos que precipitan a partir del petróleo mediante la adición de un mínimo de 40 volúmenes de n-pentano o n-heptano por cada 9 volúmenes de crudo y son solubles en tolueno o benceno*. Si se utiliza una cantidad insuficiente de precipitante, las resinas, que son materiales que rodean a los asfaltenos y que se encargan de solubilizarlos dentro del crudo, se adsorben sobre los asfaltenos (Speight & Moschopedis, 1979). Dada la complejidad de los mismos, no es posible definirlos con base en sus propiedades químicas, por ello se definen de acuerdo a sus propiedades de solubilidad. Están formados por una combinación de estructuras complejas de carácter aromático, polar, alto punto de ebullición y contenido elevado de metales (Callejas & Martínez, 2000). El aspecto físico de los asfaltenos puede variar desde un sólido amorfo de color café oscuro hasta un polvo fino de color negro (Speight, 1994).

La composición elemental de los asfaltenos aislados del crudo utilizando un volumen mayor de 40 partes de precipitante muestra que la cantidad de carbono e hidrógeno tiene muy poca variación y usualmente se reportan valores en el intervalo de $82 \pm 3\%$ de carbono y $8.1 \pm 0.7\%$ de hidrógeno, aunque también se han reportado valores que se encuentran fuera de estos intervalos. El uso de *n*-heptano como precipitante propicia que los asfaltenos obtenidos tengan

una relación atómica H/C más baja que la que se obtiene al usar *n*-pentano como precipitante, indicando con ello un mayor grado de aromaticidad al usar *n*-heptano. En forma adicional, las relaciones atómicas N/C, O/C y S/C normalmente son más altas cuando se usa *n*-heptano ya que los asfaltenos obtenidos tienen un mayor contenido de heteroelementos. El empleo de uno u otro precipitante influye en las propiedades de los asfaltenos precipitados.

Usando *n*-heptano se obtienen asfaltenos de alto peso molecular y mayor polaridad, mientras que con *n*-pentano son menos polares y de peso molecular más bajo aunque se precipita una mayor cantidad que con *n*-pentano (Andersen, 1990; Speight & Moschopedis, 1979). En la Tabla 2.3 se muestra la composición elemental de los asfaltenos utilizando distintos agentes precipitantes (Speight & Moschopedis, 1979).

Tabla 2.3 Composición elemental de asfaltenos obtenidos con distintos precipitantes (Speight & Moschopedis, 1979).

Fuente	Precipitante	Composición, % p/p					Relación atómica			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	<i>n</i> -C ₅	79.5	8.0	1.2	3.0	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	<i>n</i> -C ₇	78.4	7.6	1.4	4.6	8.0	1.16	0.015	0.044	0.038
Irán	<i>n</i> -C ₅	83.8	7.5	1.4	2.3	5.0	1.07	0.014	0.021	0.022
	<i>n</i> -C ₇	84.2	7.0	1.6	1.4	5.8	1.00	0.016	0.012	0.026
Irak	<i>n</i> -C ₅	81.7	7.9	0.8	1.1	8.5	1.16	0.008	0.010	0.039
	<i>n</i> -C ₇	80.7	7.1	0.9	1.5	9.8	1.06	0.010	0.014	0.046
Kuwait	<i>n</i> -C ₅	82.4	7.9	0.9	1.4	7.4	1.14	0.009	0.014	0.034
	<i>n</i> -C ₇	82.0	7.3	1.0	1.9	7.8	1.07	0.010	0.017	0.036

Es de observarse que la variación más notoria en la composición de los asfaltenos se observa en la distribución de azufre y oxígeno. En los asfaltenos precipitados con *n*-heptano, el oxígeno varía de 1.4 a 4.6% por lo que las relaciones atómicas O/C están comprendidas entre 0.012 y 0.044, mientras que el azufre varía de 5.8 a 9.8% y relaciones atómicas S/C están entre 0.026 y 0.046. El contenido de nitrógeno se mantiene sin cambios importantes en su concentración.

2.2.1.2 Estructura química de los asfaltenos

En la bibliografía se han reportado estructuras que poseen hasta 10 anillos aromáticos condensados y conectados con otras estructuras mediante enlaces con azufre o mediante cadenas alquílicas. Una molécula promedio puede contener entre 40 y 70 anillos aromáticos en los cuales se encuentran diversos heteroátomos como S, N, O, Ni y V principalmente. Los metales como Ni y V se encuentran tanto en el crudo como en el interior de los asfaltenos. Ambos metales tienden a formar parte de complejos denominados porfirinas. La concentración de vanadilporfirinas en asfaltenos es de 3 a 5 veces mayor que en el crudo, pero el contenido de vanadio que forma parte de los asfaltenos representa sólo entre 6 y 10% del contenido total de vanadio en el crudo. El níquel en los asfaltenos está presente en su mayoría en estructuras de tipo no porfirínico.

Las porfirinas de vanadio se pueden distinguir al usar un espectrofotómetro en la región que comprende los 570 nm mientras que las porfirinas de níquel aparecen en la región de 550 nm (Mejlholm, 2000). Las porfirinas presentes en las moléculas de asfaltenos son estructuras muy difíciles de desintegrar debido a su alta estabilidad química (Beaton & Bertolacini, 1991). Los asfaltenos provenientes de crudos pesados están constituidos por moléculas aromáticas polinucleares a las cuales se unen cadenas alquílicas (Dickie & Yen, 1967). Las moléculas de asfalto se van agrupando en capas de hasta 5 o 6 unidades, las cuales se encuentran rodeadas por maltenos (que son todas aquellas estructuras distintas a los asfaltenos que se caracterizan por ser solubles en *n*-pentano o *n*-heptano). Los maltenos están formados por compuestos saturados, compuestos mono- y di-aromáticos y resinas, principalmente. En conjunto, todas estas estructuras se agrupan en solución dentro del petróleo crudo formando estructuras micelares que consisten de varias capas de asfaltenos rodeadas por maltenos, considerando este tipo de asociación como un arreglo macroestructural.

El tamaño de los arreglos macroestructurales depende del número de moléculas de asfaltenos que se apilen entre sí. Para asfaltenos de bajo peso molecular (hasta 1000 g/mol), el arreglo consiste únicamente de anillos aromáticos, estructuras nafténicas y en la parte más externa se encuentran unidas cadenas alquílicas. Los asfaltenos de mayor peso molecular (superior a 1000 g/mol) constan de varias estructuras asfálticas apiladas (Chakma, 2000). El núcleo de la molécula de asfalto es hidrofílico mientras que la parte más externa es hidrofóbica. Las

moléculas pueden interactuar con el agua y formar interfases favorecidas por el núcleo polar hidrofílico, mientras que las moléculas que rodean el núcleo permanecen en la fase aceitosa no polar (Gawrys, 2002).

Speight y Moschopedis (1981) propusieron una estructura hipotética que constaba de 12 anillos aromáticos condensados para los asfaltenos provenientes del crudo extrapesado Athabasca. Dichas estructuras estaban unidas a cadenas alifáticas, estructuras nafténicas y presentaban enlaces con heteroátomos. Beaton & Bertolacini (1991) propusieron otra estructura hipotética en la cual aparecen núcleos aromáticos enlazados mediante cadenas alquílicas laterales o puentes de azufre. Este modelo también involucra a las porfirinas, cuyo núcleo está formado por Ni o V enlazándose con N. En la Figura 2.3 se observa el modelo propuesto por estos autores.

La longitud de las cadenas alquílicas ha sido objeto de varios estudios. Mediante técnicas espectrométricas se determinó que la longitud de dichas cadenas variaba de 3 a 6 átomos de carbono (Mojelsky *et al.*, 1992). Otros estudios realizados mediante reacciones de pirólisis de asfaltenos revelaron que la longitud de las cadenas alquílicas era de hasta 30 carbonos enlazadas en forma covalente al núcleo de la unidad asfálténica (Speight, 1981; Savage & Klein, 1989).

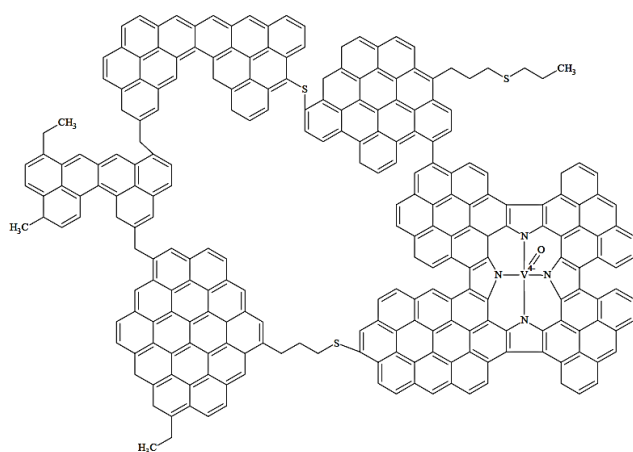


Fig. 2.3. Estructura hipotética de los asfaltenos, (Beaton & Bertolacini, 1991).

Los estudios efectuados para describir la estructura molecular de los asfaltenos se basan en técnicas analíticas de resonancia magnética nuclear y espectroscopía, de modo que resulta difícil establecer un modelo único. En la Figura 2.4 se muestra una molécula hipotética de los asfaltenos del crudo Maya (Altamirano *et al.*, 1986). En las

Figuras 2.5 y 2.6 se muestra la estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak, California y Venezuela (Speight & Moschopedis, 1979).

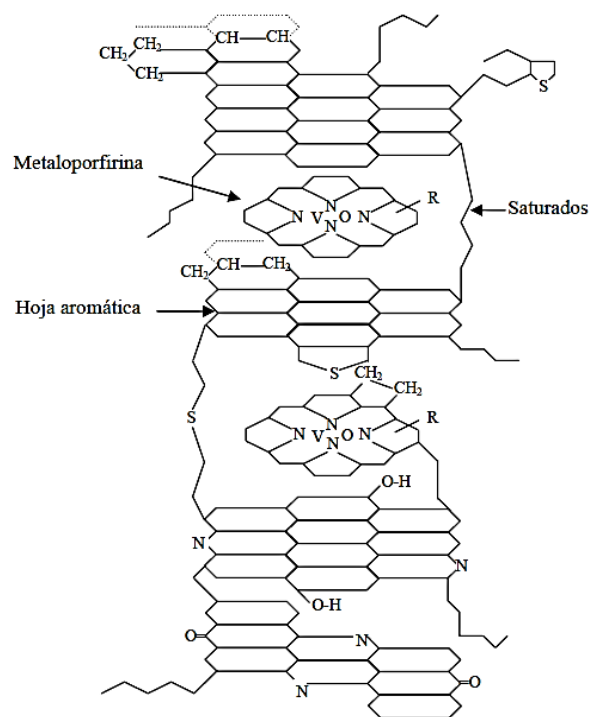


Fig. 2.4. Estructura hipotética de asfaltenos del crudo Maya, (Altamirano *et al*, 1986).

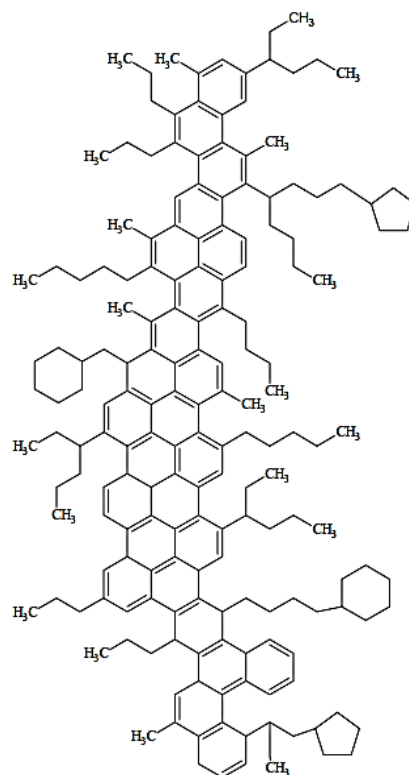


Fig. 2.5. Estructura hipotética de los asfaltenos provenientes de un crudo de Irak (Speight & Moschopedis, 1986).

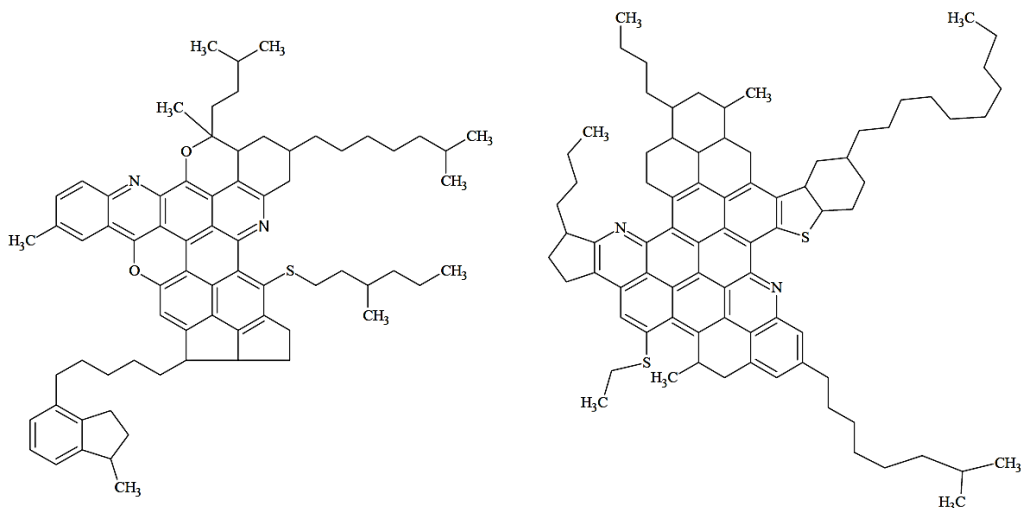


Fig. 2.6. Izquierda y derecha, estructura hipotética de los asfaltenos de un crudo proveniente de California y Venezuela, respectivamente (Speight & Moschopedis,1979).

Bestougeff y Byramjee (1994) establecieron que la característica principal de los asfaltenos es su esqueleto formado por átomos de carbono e hidrógeno. De acuerdo con sus resultados, los asfaltenos están constituidos por un núcleo aromático, estructuras nafténicas y cadenas laterales. Toda molécula de asfalteno se caracteriza por presentar estos tres elementos estructurales en común.

2.2.2 Resinas: Definición y Estructura Química

Con base en su solubilidad, las resinas son la fracción del petróleo crudo insoluble en propano líquido y butanos líquidos pero soluble en heptano normal a condiciones ambientales, asimismo se definen desde el punto de vista cromatográfico como la fracción soluble en heptano que no puede ser desadsorbida de sílica o arcillas con heptano. Son materiales oscuros, semisólidos, muy viscosos, de gran adherencia, de alto peso molecular y cuya composición depende del líquido precipitante empleado. En la Tabla 2.4 se muestra el análisis elemental de varias resinas de diferentes orígenes obtenidas bajo un mismo procedimiento, se puede observar que la composición elemental (C, H, O y N) varía relativamente poco de una muestra a otra, excepto en lo que respecta al azufre.

Tabla 2.4. Composiciones elementales de varias resinas, en % peso (Speight, 1999).

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

Se ha investigado muy poco a cerca de la estructura molecular de las resinas; sin embargo, existe evidencia de la presencia de una gran variedad de moléculas distintas que van desde moléculas polares, no aromáticas de bajo peso molecular (pirroles, tiofenos, ácidos carboxílicos) pasando por las metaloporfirinas de V y Ni hasta moléculas poliaromáticas polares y no polares con sustituciones alifáticas, muy semejantes a la clase de moléculas que pueden encontrarse entre los asfaltenos. Las resinas pueden ser consideradas como un paso intermedio en la gradual y continua transición entre los cúmulos de asfaltenos, altamente polares y el aceite esencialmente no polar. Los pesos moleculares de las resinas (Tabla 2.4) no presentan variaciones importantes con la temperatura o concentración, por lo cual se presume que los pesos moleculares medidos por diferentes métodos (800 g/mol en promedio) corresponden a promedios de moléculas individuales de resina y que el efecto de la posible asociación entre ciertas fracciones de resinas es prácticamente despreciable. En la Figura 2.7 se muestra dos modelos de la estructura molecular promedio de las resinas.

Es probable que las resinas se asocien con los asfaltenos mediante un mecanismo de intercambio electrónico donador-aceptor, a través de la formación de puentes de hidrógeno o a través del reconocimiento molecular entre el área aromática de la resina con la del asfalteno. Por lo que, el grado de aromaticidad y la proporción de heteroátomos en las resinas pueden ser factores importantes en su capacidad para dispersar las partículas de asfaltenos. En la Figura 2.8 se muestra otros modelos moleculares propuestos para las resinas provenientes de un crudo de Irak.

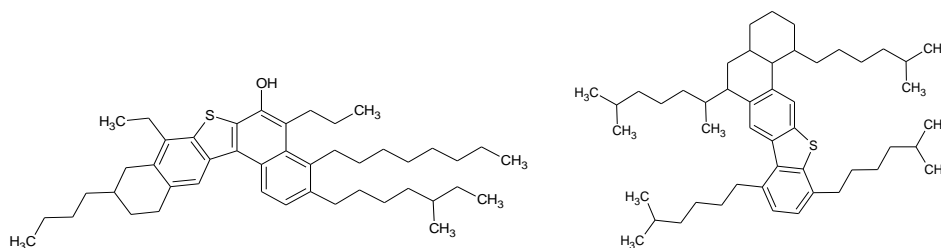
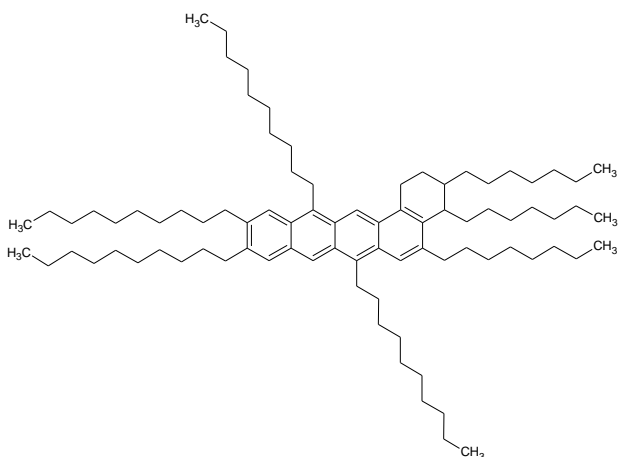
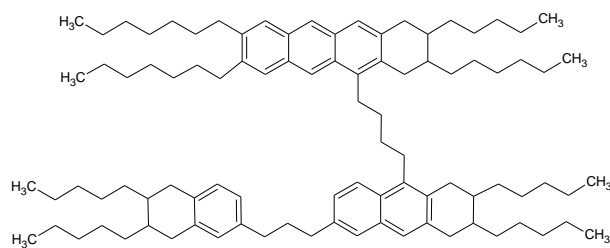


Fig. 2.7. Modelos moleculares de resinas de petróleo; Murgich *et al* (1996), Suzuki *et al* (1982) (Buenrostro, 2002).



Resina Duri



Resina Khafji

Fig. 2.8. Estructuras moleculares promedio de resinas (PAJ-OSR, 2013).

2.3 Naturaleza y mecanismos de la precipitación de asfaltenos

2.3.1 Introducción

Los mecanismos de la precipitación de asfaltenos son muy complejos y a pesar de la profusa investigación en el tema, persiste la controversia respecto a la naturaleza de la disolución de los asfaltenos en el petróleo. Actualmente se manejan dos hipótesis distintas. En una de ellas se considera que los asfaltenos están disueltos en el aceite formando una solución verdadera, y su precipitación es un proceso termodinámicamente reversible que depende de las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición. La segunda hipótesis considera a los asfaltenos como agregados, los cuales se encuentran suspendidos en el aceite estabilizadas por moléculas de resina formando una solución coloidal, y la precipitación se considera como un fenómeno principalmente irreversible.

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

2.3.2 Mecanismos de la Precipitación de Asfaltenos

A. Mecanismo Coloidal o de Micelización

Este mecanismo se basa en la suposición de que los asfaltenos se encuentran en el petróleo como partículas sólidas suspendidas coloidalmente, de acuerdo al modelo de Pfeiffer y Sall (1939). En este modelo, el mecanismo de estabilización se basa en las interacciones de naturaleza repulsiva entre las resinas adsorbidas en la superficie de los pequeños agregados de moléculas de asfaltenos, que evitan o limitan el crecimiento de los agregados (Figura 2.9). La eficacia de este mecanismo depende de la concentración de resinas en el aceite y de la fracción de sitios ocupados por éstas en las superficies de los asfaltenos. Si se modifica la concentración de las resinas en el aceite, al diluirlo con algún disolvente miscible por ejemplo, la cantidad de resinas adsorbidas en la superficie asfáltica puede disminuir, al punto de permitir que las partículas o moléculas asfálticas se aproximen lo suficiente entre sí para poder asociarse y hacer crecer los agregados, rompiendo la estabilidad de la suspensión. Experimentalmente se ha observado que en muchos casos entre mayor sea la proporción resinas asfaltenos en un petróleo crudo, mayor será la estabilidad del sistema coloidal asfalteno-aceite.

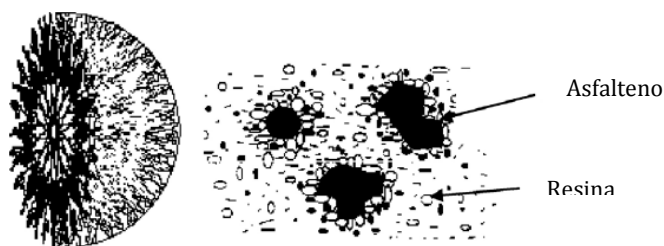


Fig. 2.9. Imagen que representa el Modelo Coloidal (Panuganti *et al*, 2013).

B. Mecanismos basados en la solubilidad

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

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

Por otra parte, la disminución de la densidad del aceite, a composición y temperatura constante, debida por ejemplo a la despresurización del petróleo crudo cuando se encuentra en una sola fase durante el proceso de producción dentro del pozo, disminuye la solubilidad de los asfaltenos provocando su precipitación a partir de la definición del parámetro solubilidad $\delta^2 = E_{coh}/v$, donde E_{coh} es la energía molar de cohesión del material (que en el caso de los líquidos saturados, corresponde a la energía interna de vaporización) y v es su volumen molar.

La solubilidad entre dos materiales depende de la diferencia entre los valores de sus parámetros de solubilidad: dos materiales con parámetros semejantes requieren de menos

energía para dispersarse mutuamente, lo que les permite mezclarse; mientras que dos materiales con parámetros muy distintos requieren de mucha energía para mezclarse, lo que les lleva a su inmiscibilidad. Así, al disminuir la densidad del aceite, su volumen molar aumenta y su parámetro de solubilidad disminuye. Esto provoca que la diferencia entre el parámetro de solubilidad del aceite ($10 - 19 \text{ Mpa}^{1/2}$) y el de los asfaltenos ($19 - 30 \text{ Mpa}^{1/2}$) sea mayor, dando lugar a la separación de fases. Un efecto similar sucede cuando se disminuye la densidad del aceite al diluirlo con algún alcano a un gas miscible. La solubilidad del asfalteno se incrementa fuertemente con el aumento de la densidad in-situ del crudo y con la disminución del parámetro de solubilidad del asfalteno. En la Figura 2.10 se puede observar el modelo propuesto por Pfeiffer y Saal para estos complejos.

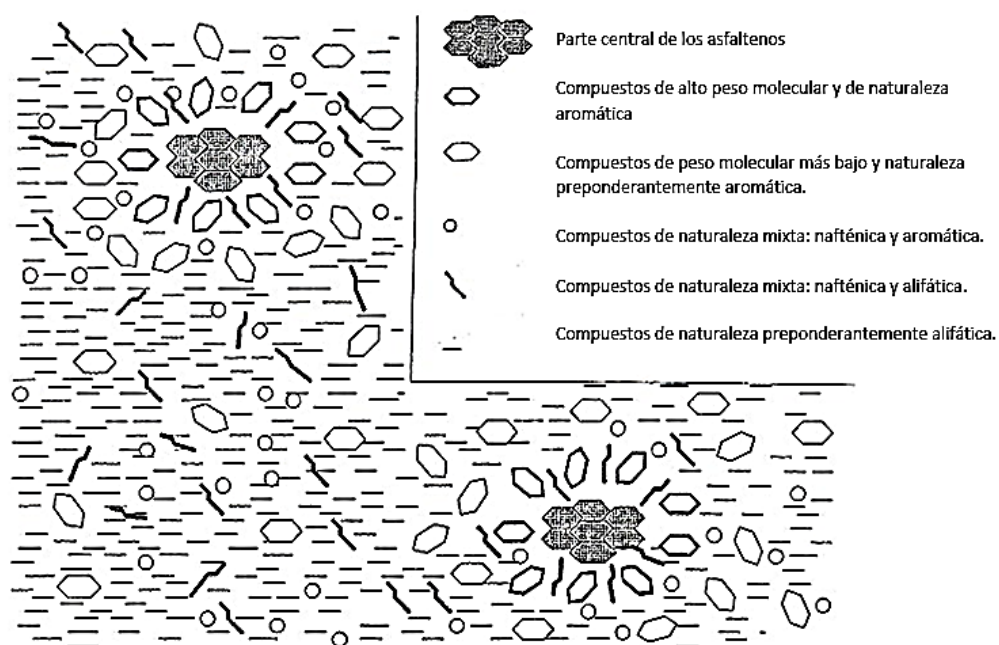


Fig. 2.10. Modelo para los complejos de asfaltenos-resinas propuestos por Pfeiffer and Saal, (Sheu & Mullins, 1995).

2.3.3. Envoltentes de Deposición de Asfaltenos (EDA)

El comportamiento de fases de los asfaltenos es bastante diferente que el comportamiento de fases PVT convencional. Los asfaltenos presentan un comportamiento en algunos estados termodinámicos llamados flóculos. Es decir, las partículas de asfaltenos o micelas se agregan en grandes agregados llamados flóculos. El lugar geométrico de todos los puntos termodinámicos en un diagrama de fases PTx donde ocurre la floculación se llama Envoltente de Deposición de Asfalteno (EDA).

Al comportamiento al que típicamente llamamos comportamiento de fase da razón a la existencia de los diagramas P-T análogos relativos a la formación de fases vapor y líquido. Estos diagramas P-T de fluidos asfalténicos, Leontaritis (1996) los llamó Envoltentes de Deposición de Asfaltenos (EDA). En la Figura 2.11 se muestra lo que se puede considerar un típico EDA de un depósito de crudo junto con un Envoltente L-V (ELV). Esto es claramente una superposición del EDA con el ELV. En este diagrama P-T no se muestran puntos críticos para el fluido, la razón es porque no existe ninguno; esta es la principal diferencia de un diagrama P-T de crudo con un EDA. Para tener un punto crítico del fluido se deben tener dos características: la línea de punto de burbujeo y la línea de punto de rocío. Sin embargo, los fluidos asfalténicos no tienen líneas de punto de rocío, pues los asfaltenos no evaporan a ninguna temperatura, más bien se desintegran a altas temperaturas. Por consiguiente, el diagrama P-T de un fluido asfalténico de depósito debería mostrar una línea de punto de burbujeo, un límite máximo y uno mínimo de EDA y por supuesto, las líneas de fase.

Algunos fluidos asfalténicos de depósito presentan lo que se ha nombrado como floculación de asfaltenos irreversible. Esto significa que una vez que se cruza el límite máximo del EDA, por ejemplo, durante el muestreo o la producción, algunos de los asfaltenos no de-flocularán y regresarán a una suspensión estable por una sencilla trayectoria termodinámica. Para tales fluidos, generalmente no es posible medir un límite mínimo del EDA porque se tendría que sobrepasar las condiciones del mismo EDA para conseguirlo. Esto conllevaría a un cambio permanente en la composición de asfaltenos debido a la floculación irreversible y en la forma de los límites máximos y mínimos. Resulta inevitable obtener el límite mínimo del EDA entero sin la posible aparición de la floculación de asfaltenos lo que conlleva a su poca importancia, aunque de obtenerlo solo tuviese fines académicos (Leontaritis, 1996).

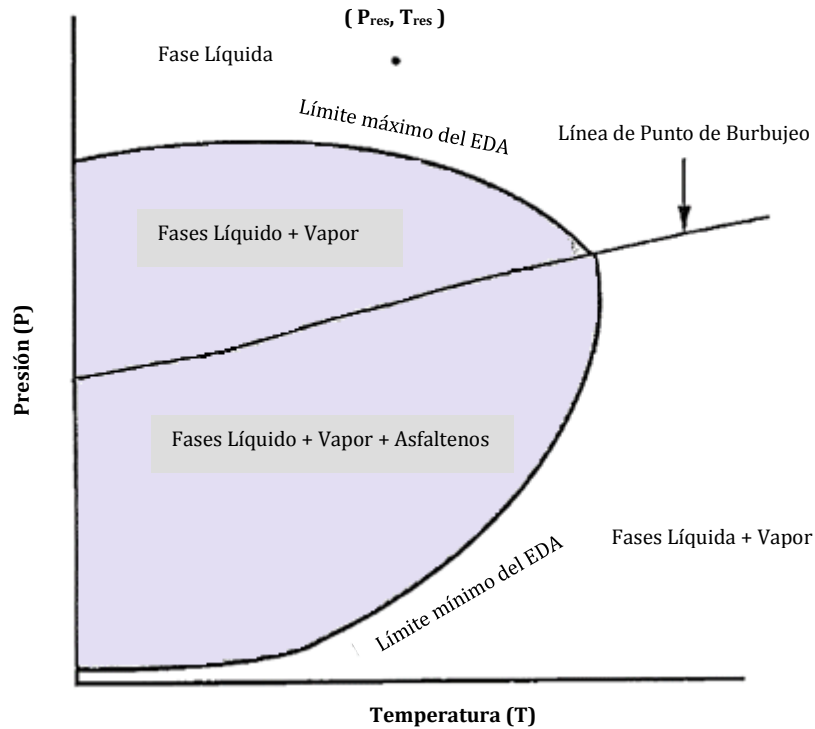


Fig. 2.11. Diagrama P-T típico de Envoltorio de Deposición de Asfaltos (EDA), (Leontaritis, 1996).

2.3.4 Factores que afectan la precipitación de los asfaltos durante su extracción en el laboratorio

La composición de los asfaltos depende de la naturaleza del agente precipitante que se use, el tiempo de contacto entre el crudo y el precipitante, la temperatura de precipitación y la naturaleza del crudo.

A. Tipo de precipitante

Los asfaltos pueden precipitarse a partir del crudo mediante la adición de un hidrocarburo parafínico. Las sustancias que precipitan asfaltos en mayor cantidad van de acuerdo al siguiente orden:

Olefina terminal < *n*-Parafinas < iso-Parafinas

Las sustancias que disuelven a los asfaltenos tienen el siguiente orden:

Cicloparafinas < Aromáticos

Otros disolventes efectivos son: piridina, nitrobenzeno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono (Mitchell & Speight, 1973). Debido a que el procedimiento de precipitación de los asfaltenos empleando *n*-heptano es fácil de llevar a cabo y se obtiene buena repetibilidad, se ha optado por utilizar *n*-heptano como precipitante (Tojima *et al*, 1998).

El tipo de precipitante empleado tiene un efecto importante en la concentración de los asfaltenos ya que ésta cambia dependiendo del número de carbonos que posee el precipitante, no habiendo una diferencia significativa en la concentración obtenida entre el *n*-heptano y los alcanos más pesados (Corbett & Petrossi, 1978; Alboudwarej *et al*, 2002). En la Figura 2.12 se muestra la variación en la concentración de asfaltenos como función del número de carbonos del precipitante.

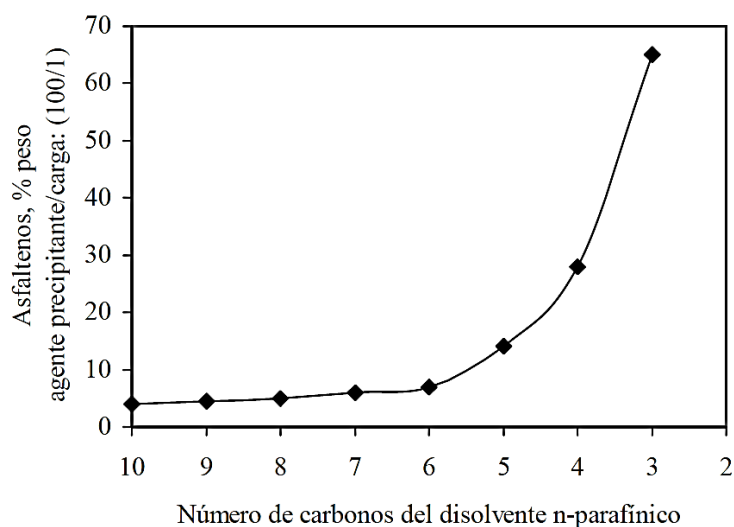


Fig. 2.12. Efecto del número de carbonos del precipitante sobre la concentración de asfaltenos del crudo árabe ligero (Corbett & Petrossi, 1978).

B. Relación precipitante/carga

La relación más comúnmente empleada para lograr una adecuada precipitación de los asfaltenos con el empleo de hidrocarburos líquidos de punto de ebullición bajo es de 40:1 (Speight & Moschopedis, 1981). En la Figura 2.13 se muestra la variación en la concentración de asfaltenos respecto a la cantidad de hidrocarburo usado, en este caso *n*-pentano. Como

puede observarse para relaciones precipitante/carga superiores a 30:1 la concentración de asfaltenos prácticamente no varía, es por este motivo que se emplea la relación 40:1 para asegurar que la concentración de asfaltenos precipitados no cambie. La misma relación la recomiendan (Alboudwarej *et al*, 2002).

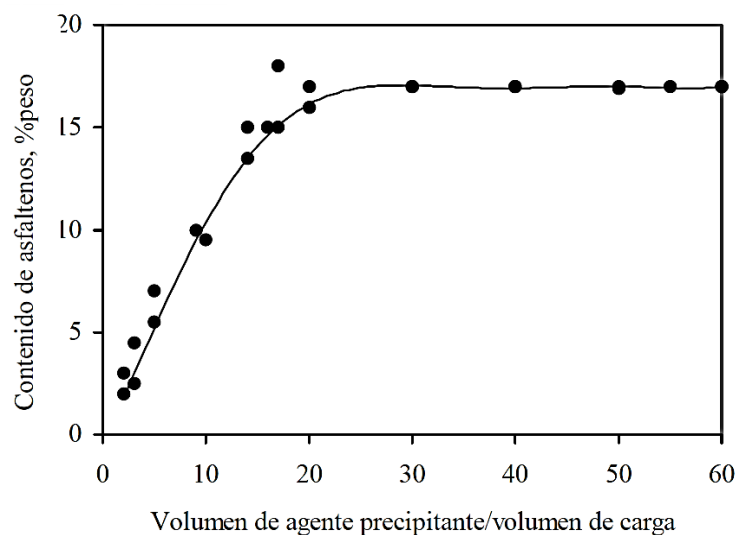


Fig. 2.13. Variación de la concentración de asfaltenos obtenidos a partir del crudo extrapesado Athabasca respecto a la cantidad de hidrocarburo (*n*-pentano) usado (Speight & Moschopedis, 1981).

C. Tiempo de contacto

El tiempo de contacto entre el precipitante y el crudo es variable, ya que no existe un método único para la obtención de asfaltenos. Sin embargo, con base en el método ASTM-D-3279 (1997), el tiempo para lograr una adecuada precipitación de asfaltenos es de 15 a 20 minutos bajo condiciones de reflujo, ya que la temperatura favorece la precipitación y con ello se evita tener que realizarla empleando mayor tiempo a temperatura ambiente (Alboudwarej *et al*, 2002).

D. Temperatura de precipitación

El uso de alcanos lineales en la determinación del contenido y estructura de asfaltenos se reporta comúnmente en la literatura, sin embargo, hay pocos estudios que muestran el efecto de la temperatura en la precipitación de asfaltenos (Andersen & Birdi, 1991).

Se ha demostrado que la solubilidad de los asfaltenos tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura, lo cual provoca que se afecte el equilibrio en el seno del crudo, originando con ello la precipitación de los mismos (Speight & Moschopedis, 1981).

La obtención de cantidades significativamente mayores de asfaltenos a temperaturas más altas se debe a que el calor de vaporización y la tensión superficial del precipitante disminuyen, originando que tenga menos resistencia para penetrar entre las moléculas, disolver los maltenos y precipitar a los asfaltenos (Mitchell & Speight, 1973).

E. Naturaleza del crudo

La concentración de asfaltenos que se obtiene a partir de distintos crudos varía dependiendo del origen de los mismos, de la profundidad desde la que se extraen, de la gravedad específica que poseen (o la gravedad API del crudo) y del contenido de azufre. Las características estructurales de los asfaltenos son casi constantes a pesar de que provengan de distintos crudos (Speight & Moschopedis, 1981).

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

2.4 Mecanismos de la interacción Roca - Aceite

2.4.1. Interacciones Roca-Fluido y Fluido-Fluido

La importancia de la zona interfacial líquido-líquido en medios porosos y fracturados ha sido reconocida en muchos campos durante mucho tiempo, tales como la recuperación mejorada de petróleo, secuestro geológico de dióxido de carbono y recuperación de aguas contaminadas subterráneas (Dou *et al*, 2013). En un medio poroso, esto es, a nivel microscópico, las características del flujo y distribución de los fluidos residentes, están determinadas por las interacciones entre la roca y las diferentes fases presentes. Las interacciones roca-fluidos y fluido-fluido que gobiernan el comportamiento, y por tanto la eficiencia de un proceso de inyección de agua son en general:

- A. Tensión Interfacial.
- B. Presión Capilar.
- C. Mojabilidad.

A. Tensión Interfacial

La presencia de fluidos inmiscibles en el yacimiento (aceite/agua, aceite/gas, agua/gas, o aceite/agua/gas) origina la presencia de interfases, en las cuales se ejerce un esfuerzo de tensión conocido como tensión interfacial. Dos o más fases se consideran inmiscibles a ciertas condiciones específicas de presión y temperatura, si en un periodo de tiempo suficiente para que ocurra el equilibrio de fases, se forma una interfase visible, después de que las fases han sido mezcladas vigorosamente.

La interfase entre dos fases inmiscibles es una región de solubilidad limitada, que en la mayoría de las situaciones, sólo es de un espesor correspondiente al de algunas moléculas. Se presenta debido a que las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas que se encuentran en una misma fase, son mayores que las fuerzas de atracción entre moléculas pertenecientes a fases diferentes.

B. Presión Capilar

La presión o fuerza capilar puede afectar la distribución de fluido del yacimiento y la recuperación de petróleo durante la producción primaria o mejorada (Eslami *et al*, 2013). El concepto de presión capilar, como característica de una roca porosa, se origina de la representación de ésta, por medio de tubos capilares. La analogía entre los poros de la roca y los tubos capilares es que los diámetros de ambos son pequeños. Cuando dos fluidos inmiscibles se encuentran en un capilar, las fuerzas de superficie inducidas por la preferencia mojante del sólido por uno de los fluidos, elevarán a dicho fluido por encima de la interfase, causando diferencias de presión entre los dos fluidos a lo largo de la interfase (Sánchez, 2010). Los datos de la presión capilar se utilizan a menudo para evaluar la distribución original de la saturación. Para un depósito específico, se utilizan curvas de presión capilar de una pieza de núcleo de roca que está relacionada con la permeabilidad y porosidad, y la curva sólo puede representar la naturaleza de un punto en un depósito entero (Gao *et al*, 2014).

C. Mojabilidad

La interacción entre la superficie de la roca del yacimiento y los fluidos confinados en el espacio poroso influye en la distribución de los fluidos, así como también, en el comportamiento del flujo en el medio poroso (Sánchez, 2010). La mojabilidad es la *tendencia de un fluido a expandirse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles* (Farokhpoor *et al*, 2013).

Cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto con una superficie sólida, generalmente una de las fases es atraída hacia la superficie más que la otra fase. Esta fase se identifica como la fase mojante mientras que la otra fase es la fase no-mojante. En otras palabras, se dice que un fluido moja en forma preferencial la superficie de un sólido cuando éste se adhiere y tiende a espaciarse sobre ella, en presencia de otros fluidos.

La mojabilidad puede explicarse cualitativamente mediante el balance de fuerzas entre dos fluidos inmiscibles (agua y aceite) y el sólido mostrado en la Figura 2.14. Las fuerzas que están presentes en la línea de contacto son:

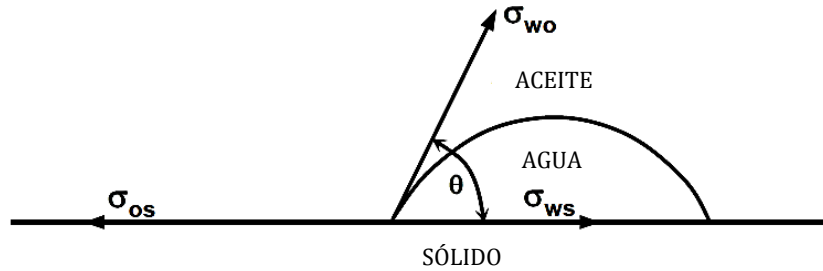


Fig. 2.14. Mojabilidad de un sistema Agua / Aceite / Roca (Sólido) en equilibrio (Craig, 1971).

σ_{os} Tensión interfacial sólido-aceite.
 σ_{ws} Tensión interfacial sólido-agua.
 σ_{wo} Tensión interfacial agua-aceite.

θ_c , es el ángulo de contacto y se mide a través de la fase agua hacia σ_{wo} , la tangente a la interfase en la línea de contacto. En equilibrio, el sistema cumple con la condición $\Sigma F_x = 0$, de donde se obtiene la ecuación de Young-Dupre:

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{wo} \cos \theta_c$$

A la fecha σ_{os} y σ_{ws} no pueden medirse directamente. Sin embargo, σ_{wo} y θ_c , si pueden determinarse independientemente en el laboratorio, siendo estos parámetros los que proporcionan una medida de la mojabilidad de la roca.

Clasificación de la Mojabilidad

En los inicios de la ingeniería de yacimientos generalmente se consideraba que todas las formaciones eran preferentemente mojadas por agua, debido principalmente a que:

1. Las rocas sedimentarias que forman los yacimientos originalmente se depositaron en un medio acuoso y que el aceite migró a ellas mucho más tarde, y por otra parte
2. La mayoría de los minerales que conforman las rocas sedimentarias, en su estado natural son mojados por agua.

Sin embargo, a la fecha ya ha sido establecido que algunas formaciones productoras son mojadas por aceite. Anderson (1986) presentó una recopilación y análisis del trabajo intenso de laboratorio que se ha efectuado, resumiendo la investigación de Treiber *et al* (1972), quienes

midieron la mojabilidad de 55 yacimientos del área de Texas, con los resultados mostrados en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Mediciones de mojabilidad (Treiber *et al*, 1972)

	Ángulo de contacto / grados	Yacimientos Silicatos (Arenas)	Yacimientos carbonatados	Total de Yacimientos
Mojado por agua	0 - 75	13	2	15
Mojabilidad intermedia	75 - 105	2	1	3
Mojado por aceite	105 - 180	15	22	37

La mojabilidad de la roca por aceite se explica por la *presencia de componentes polares en el crudo*. Estos componentes polares, aparentemente de tipo asfáltico, se adsorben sobre la superficie de la roca y tienden a hacerla mojada por aceite. Este efecto depende también de la naturaleza de la roca; es decir, si es predominantemente de sílice, carbonato o arcilla; por lo tanto, no es posible determinar sólo por la composición de un crudo la mojabilidad que presentará al contacto con una roca.

El hecho de que la mojabilidad de la roca puede alterarse debido a la adsorción de ciertos componentes del crudo, da origen a la idea de que puede existir un tipo de mojabilidad heterogénea. Por lo general, la roca de los yacimientos está compuesta por una variedad amplia de minerales, los cuales tienen diferentes superficies químicas y propiedades de adsorción, lo que origina variaciones en la mojabilidad. Así es como surgen los tipos de mojabilidad conocidos como mojabilidad fraccional y mojabilidad mixta.

Mojabilidad Fraccional. En este tipo de mojabilidad, algunos componentes del crudo se adsorben en ciertas áreas de la roca, de tal forma que dicha porción de la roca es fuertemente mojada por aceite, mientras que el resto es fuertemente mojada por agua. Esta mojabilidad es diferente a la mojabilidad intermedia, en la que se supone que toda la superficie de la roca tiene una preferencia ligera a ser mojada por agua o aceite.

Mojabilidad Mixta. Esta es un tipo especial de mojabilidad fraccional, en la que las superficies mojadas por aceite forman rutas continuas a través de los poros grandes, mientras que los poros pequeños permanecen mojados por agua y no contienen aceite.

Efecto de la Mojabilidad sobre la Inyección de Agua.

Como puede inferirse, la mojabilidad determina la distribución de los fluidos en el espacio poroso (a nivel microscópico). El fluido que moja la roca se encontrará ocupando los poros más pequeños y los intersticios de los granos de la roca, así también, como una película sobre ellos, dejando al fluido no mojante en el centro del poro, como se ilustra en la Figura 2.15. La distribución de los fluidos en el medio poroso afectará de manera importante el comportamiento de un proceso de inyección de agua.

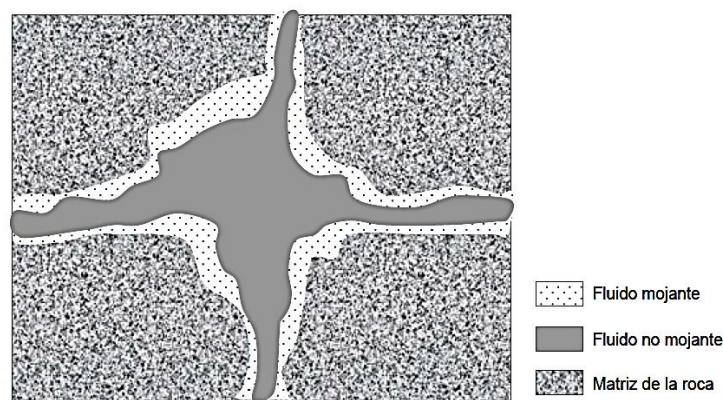


Fig. 2.15. Distribución de fluidos en un medio poroso (Sánchez, 2010).

2.4.2 Daño a la formación por asfaltenos

En un equilibrio físico y químico como lo es un yacimiento, al perforarlo, se pone en contacto dicho sistema equilibrado con otro artificial, que puede ser o no compatible con el yacimiento; de esta manera, está siendo alterado el sistema inicialmente en equilibrio. El daño a la formación es un término genérico que se refiere a la alteración de la permeabilidad en zonas cercanas al fondo del pozo por distintos procesos adversos. Faruk (2007), define el daño a la formación como un problema operacional y económico no deseado que puede ocurrir durante varias etapas de la extracción de gas y aceite, incluyendo la perforación, producción, fracturas hidráulicas y operaciones de reparación.

En la etapa de producción de petróleo las condiciones termodinámicas dentro de la superficie de la formación se pueden encontrar dentro de la envolvente de precipitación del fluido del yacimiento, lo cual causa el daño de formación por depositación de asfaltenos.

Se han identificado tres mecanismos de daño de formación cuando los asfaltenos reducen la movilidad efectiva del petróleo.

1. El primero por el incremento de la viscosidad del fluido de yacimiento debido a la formación de emulsiones de agua en el petróleo (siempre y cuando el pozo produzca estos fluidos), por el incremento de la concentración de las partículas de asfalto en la región cercana a la boca del pozo, aunque mediciones experimentales indican que el incremento en la viscosidad por la floculación de asfaltenos resulta despreciable.
2. El segundo mecanismo lo constituye el cambio de mojabilidad; de la formación mojada por agua a mojada por aceite, debido a la adsorción de asfaltenos sobre la superficie mineral. El fenómeno de alteración de mojabilidad resulta poco probable en yacimientos de fluidos asfálticos que ya se encuentra con mojabilidad mixta o al aceite, debido al hecho que la superficie mineral ha adsorbido a los asfaltenos durante largos periodos de tiempo geológicos antes que los pozos fuesen abiertos a producción.
3. El tercero constituye el más probable mecanismo de daño; consistente en la disminución de la permeabilidad de la formación por taponamiento de la garganta de pozos por las partículas de asfaltenos.

2.4.2.1 Permeabilidad

Es la medida de la facilidad que tiene un fluido para moverse a través de los espacios porosos que se encuentran interconectados. Muchas rocas que son porosas resultan impermeables al paso de agua, aceite o gas. Para ello, la ley de Darcy establece la proporcionalidad entre el flujo por unidad de superficie o velocidad de Darcy (q) y el gradiente hidráulico (dH/dL) a través de una constante, conocida como conductividad hidráulica (k):

$$q = -k \frac{dH}{dL}$$

2.4.3 Mecanismos de interacción química Roca / Agua / Aceite.

Los compuestos con heteroátomos tal como los asfaltenos están presentes en forma de dispersiones coloidales en el petróleo crudo y se peptizan con otros componentes presentes en el aceite. También actúan como materiales de superficie activos (tensoactivos naturales) tanto con la cabeza hidrófila y una cola hidrófoba. La modificación de la composición de aceite crudo puede resultar debido a la adición o eliminación de extremos ligeros gaseosos lo que podría perturbar el equilibrio y por lo tanto daría lugar a la precipitación de asfaltenos sobre la superficie de la solución de petróleo crudo y aumentando así su concentración en la interfase aceite-agua. Sin embargo, los asfaltenos no se disuelven en la salmuera directamente ya que son insolubles en agua. Estos compuestos insolubles pueden ser ricos en ácidos orgánicos o bases dependiendo de las características del aceite. Por otra parte, en la interfaz agua-sólido, el comportamiento cargado de la superficie sólida sería atractivo para ciertos iones. El espesor de la película de agua entre el aceite y el sólido se podría reducir a varias monocapas debido a una serie de posibles razones tales como el cambio en la presión capilar, efecto de la gravedad causada por el enriquecimiento de los asfaltenos en la interfaz aceite-agua y las interacciones iónicas entre ácidos orgánicos (o bases) y los iones en la salmuera. Para los carbonatos, el mecanismo propuesto por Zhang y Austad (2005) parece ser aplicable, (Xu *et al*, 2006).

La interfase aceite-agua es por lo general negativa debido al contenido de ácido carboxílico en el aceite crudo, mientras que la carga en la interfaz agua-roca es positivo debido a $\text{pH} < 9,5$ y un alto contenido de Ca^{2+} en la salmuera. La película de agua se vuelve inestable y, por tanto, se rompe permitiendo que el aceite entre en contacto con el sólido directamente. Las impurezas tales como asfaltenos precipitan ahora directamente y se adsorben en la superficie sólida y darían lugar a las características del aceite humectante. Si la carga natural de la superficie de la roca tiene el mismo signo que los insolubles y si la concentración de insolubles no es lo suficientemente alta, entonces la superficie de la roca puede expulsar a todas las partículas insolubles y mantener el comportamiento mojable al agua incluso cuando la película de agua se vuelve muy delgada (Xu *et al*, 2006). En la Figura 2.16 se ejemplifica de manera sencilla como se puede llevar a cabo este tipo de mecanismo.

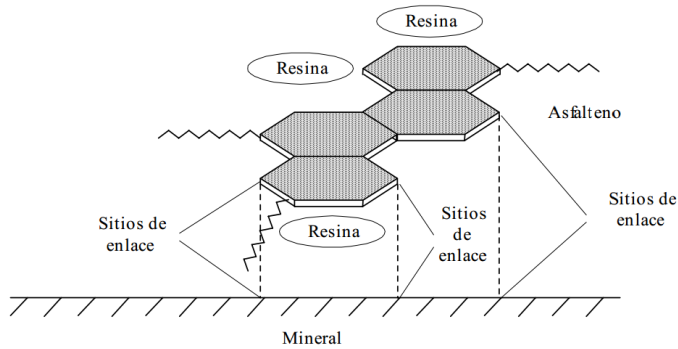


Fig. 2.16. Enlace horizontal entre un asfáltico y la superficie de un mineral; Speight, 1999. (Ramos, 2003).

2.4.4 Porosidad

Es la característica más conocida de un yacimiento de petróleo pues con ella se determinan los volúmenes de petróleo o gas que pueden estar presentes, pues todas las operaciones de recuperación se basan en su valor (Pirson, 1965). La porosidad es una medida de la *cantidad de poros presentes en el material y representa una fracción del volumen que ocupan los poros dentro de la matriz* (Hernández, 2013). Con lo anterior, se define de manera simple como la relación entre el volumen de poro, V_p y el volumen total de roca, incluyendo los espacios porosos, V_b . Así (Pérez, 2008):

$$\phi = \frac{V_p}{V_b}$$

también puede verse como una medida de la capacidad que tiene el material para almacenar algún fluido (Hernández, 2013) pues dicha propiedad determina la *capacidad de acumulación* o de *depósito de la arena* y generalmente se expresa como porcentaje, fracción o decimal (Pirson, 1965).

2.4.4.1 El medio poroso

Los poros resultan invisibles a simple vista en la mayoría de los medios porosos. La naturaleza porosa de un material es establecida usualmente realizando cualquiera de los numerosos experimentos ya establecidos para una muestra y observando su comportamiento, ya que los éstos se comportan muy diferente de los no porosos en varios aspectos (Dullien, 1992).

Experimentos apropiados permiten la determinación de varios parámetros macroscópicos. Todas las propiedades macroscópicas de los medios porosos son influenciadas, en gran o menor

medida, por la estructura porosa. Los parámetros de la estructura de poro son aquellas propiedades que están completamente determinadas por la estructura del poro del medio y que no dependen de cualquier otra propiedad. Estos parámetros representan el comportamiento promedio de una muestra que contiene muchos poros. Los parámetros más importantes son: la *porosidad*, la *permeabilidad*, la *presión capilar de ruptura (desplazamiento)* o *presión de burbujeo*, el *área de superficie específica* y el *factor de resistividad de formación* (Dullien, 1992). Para fines de este texto se han descrito anteriormente las tres primeras, cuyos conceptos servirán para comprender el fenómeno en estudio; pues según Pirson (1965), son las tres características de interés en una roca reservorio desde el punto de vista de la ingeniería de yacimientos.

2.4.4.2 Ejemplos de medios porosos en yacimientos: rocas calizas.

Calcita

Conocida también como carbonato de calcio, es uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. Se presenta también como mineral secundario en muchas rocas ígneas como amígdalas de basalto, en las fracturas abiertas de las rocas pueden observarse por lo general vetas de calcita que son reconocidas por su color y por su menor dureza. Como resultado de los depósitos minerales continuos transportados por el agua que se filtra en cualquier cavidad, natural o artificial, en especial aguas cargadas de minerales que puedan precipitar, es el caso del bicarbonato cálcico que al precipitar como carbonato cálcico, se forma la estalactita y la estalagmita.

El desarrollo de la porosidad en un yacimiento de carbonato se diferencia en muchos aspectos a uno de areniscas. Mientras que en las areniscas se puede esperar un grado alto de continuidad horizontal, el desarrollo de porosidad en rocas de carbonato es de extensión limitada tanto horizontal como verticalmente.

La calcita es el mineral más común autigénico en las rocas sedimentarias. Se forma como cementos en muchas rocas clásticas, rellenando el espacio poroso entre los minerales marco (como el feldespato y cuarzo). La disolución de la calcita puede contribuir significativamente a la formación de porosidad secundaria y la permeabilidad y por tanto puede afectar a la calidad

del yacimiento. Desde la década de 1960, se han hecho avances importantes en estudios experimentales de la estabilidad de la calcita en el agua subterránea natural o agua de mar a presión y temperatura ambiente. Sin embargo, pocos estudios han investigado las interacciones agua-calcita en condiciones diagenéticas, es decir, temperatura y presión altas. Estas condiciones se encuentran habitualmente en los derivados del petróleo y gas de yacimientos de rocas (Yu *et al*, 2008).

Los yacimientos de gas y petróleo constituidos por calizas con porosidad primaria rara vez son importantes excepto en el caso de facies oolíticas. La porosidad primaria, sin embargo, facilita los medios para el desarrollo de porosidad secundaria permitiendo la circulación de aguas subterráneas.

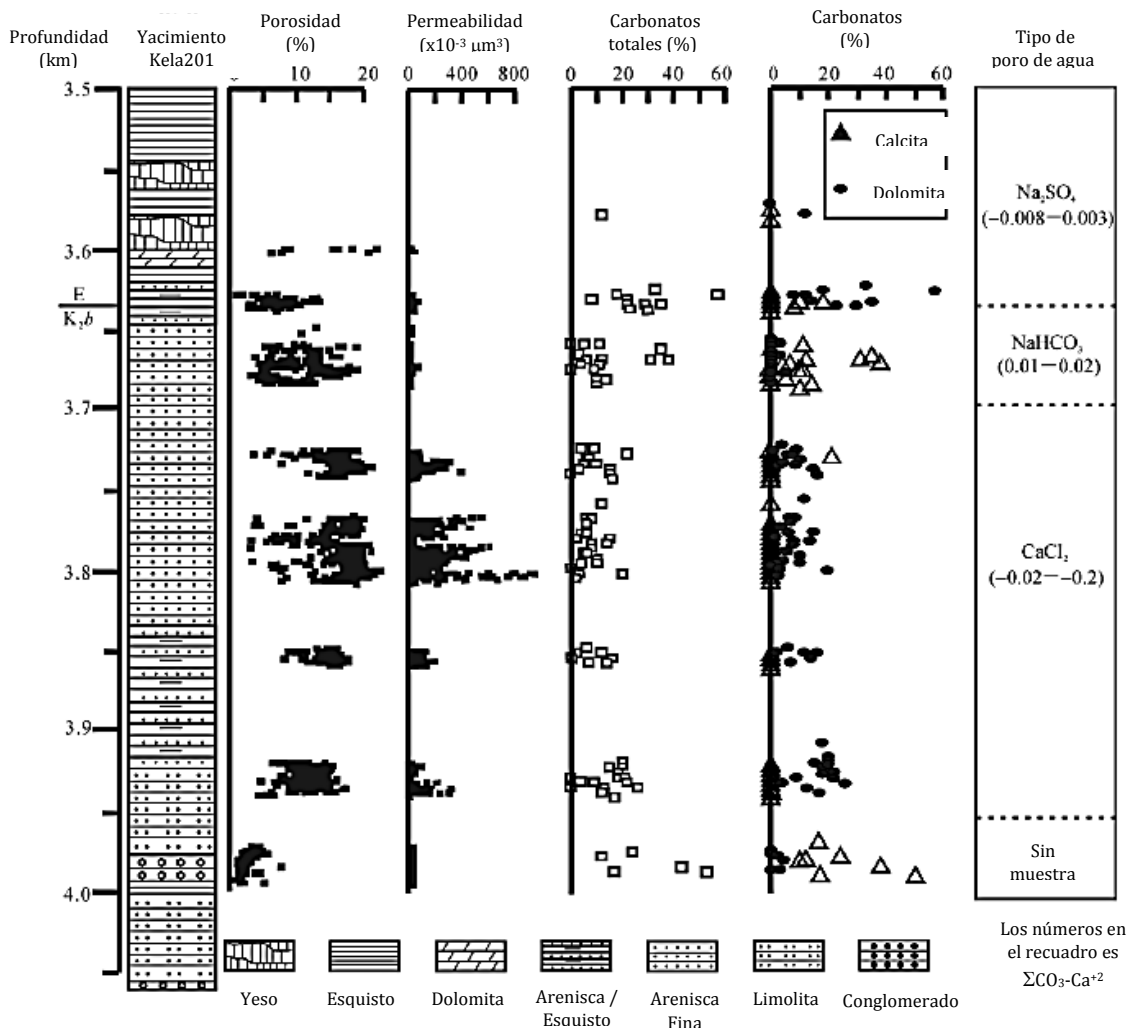
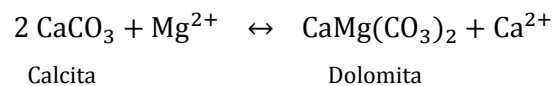


Fig. 2.17. Perfiles de porosidad por profundidad (%), permeabilidad ($10^{-3} \mu\text{m}^2$), carbonatos totales (%), abundancia en peso de calcita/dolomita y tipos de agua intersticial (Yu *et al*, 2008).

Como ejemplo de lo anterior, en la Figura 2.17 se muestra el caso del campo Kela 2 de gas en la Cuenca de Tarim, Noroeste de China. Las rocas del yacimiento de gas están formados por rocas clásticas del Jurásico, con una profundidad de enterramiento de 3600 m o más. A una profundidad de 3600 - 4000 m, las rocas del yacimiento presentan anormalmente alta porosidad (de hasta el 20%) y la permeabilidad (tan alto como 800 mD), (Yu, *et al*, 2008).

Dolomitización

Es el proceso geoquímico que tiene lugar en las zonas de lagunas efímeras supramareales, por el que los iones de magnesio [Mg], provenientes de la evaporación del agua de mar, reemplazan a los iones de calcio [Ca] de la calcita, formando el mineral dolomía. El volumen de dolomía es menor que el de calcita, de manera que el reemplazo de la calcita por dolomía en una roca incrementa el espacio poroso de dicha roca en un 13% y forma una roca yacimiento importante. La dolomitización puede producirse durante la diagénesis (T y P elevadas) por sepultamiento profundo. La formación de dolomías se da según la siguiente reacción:

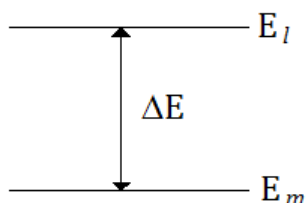


Algunas rocas carbonatas están constituidas solamente por calizas. Si el agua circulante a través del espacio poroso contiene suficientes cantidades de magnesio disuelto, el calcio en la roca puede intercambiarse por el magnesio en solución. Como el magnesio es considerablemente más pequeño que el calcio, la resultante dolomita tendrá una porosidad mayor, cuyo incremento oscila entre el 12 % y 13 %.

Se han realizado estudios sobre los procesos de dolimitización en México, específicamente en el campo Cantarell en la zona marina de Campeche. Según Martínez (2009), su trabajo versa sobre la génesis de la dolomitización en Cantarell y los procesos asociados en relación con la generación de porosidad vugular. En su trabajo (Martínez, 2009), él menciona que en sistemas carbonatados, frecuentemente la dolomitización mejora la calidad de los yacimientos, incrementando el tamaño del cristal, el tamaño de la garganta de poro y disminuye la rugosidad del poro incrementando así la permeabilidad de la roca carbonatada.

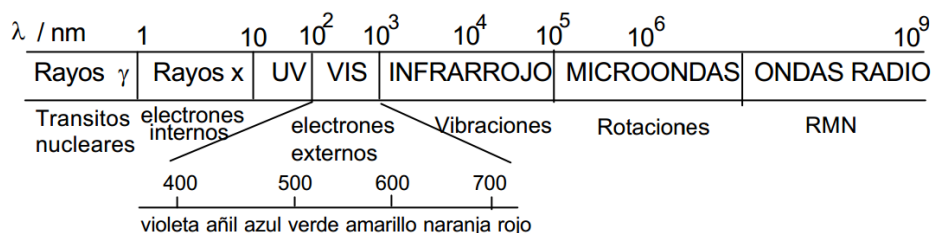
2.5 Generalidades de la espectrofotetría UV-Vis

Como es sabido, las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. A través de esta interacción las moléculas pueden pasar de un estado energético, m , a otro estado energético distinto, l , absorbiendo una cantidad de energía radiante igual a la diferencia energética existente entre los dos niveles: $E_l - E_m$. Para conseguir esto, las moléculas absorben un fotón de una radiación tal que:



Estos tránsitos energéticos son los que dan origen a los espectros que, en definitiva, no son más que el registro de las distintas absorciones/emisiones a las que se producen estos tránsitos energéticos.

Debido a la existencia de diferentes tipos de energía: electrones, movimientos vibracionales de moléculas, de la rotación de las mismas, etcétera; las moléculas pueden interaccionar con radiaciones electromagnéticas de un rango muy amplio de longitudes de onda, dando lugar a distintos tipos de espectroscopías según las diferentes regiones. Un esquema de lo anterior podría ser el siguiente:



La espectroscopía UV-Visible (espectros electrónicos), se debe a la transición de los electrones más externos de los átomos de las moléculas, desde niveles fundamentales a niveles más altos de energía.

2.5.1 Ley de Lambert-Beer

Si se hace incidir radiación monocromática sobre una muestra con una concentración C de una sustancia que absorbe a esa longitud de onda " λ ", la intensidad de la radiación que la atraviesa, I , está relacionada con la intensidad incidente I_0 y con el espesor de la muestra, l , por la expresión:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

Habitualmente, el cociente $\frac{I}{I_0}$ se denomina *transmitancia* de la muestra y se suele expresar como porcentaje de luz transmitida. Por otra parte, se define la *absorbancia* de la muestra como: $A = \log \left(\frac{1}{T} \right)$; tanto la absorbancia como la transmitancia son magnitudes que se obtienen directamente en el espectrofotómetro.

Según estas definiciones, queda finalmente la siguiente expresión que se conoce con el nombre de la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Donde ϵ es la *absortividad molar* (una medida de la radiación absorbida), que es un valor constante para cada sustancia a cada longitud de onda λ y en condiciones experimentales determinadas; también se denomina *coeficiente de extinción molar* si, como es frecuente, la concentración se expresa en moles por litro. Si se opera, por tanto, a una longitud de onda dada y con una cubeta de un determinado espesor, l , la absorbancia A , medible directamente, es proporcional a la concentración molar de la muestra, C , lo que constituye el fundamento del análisis espectrofotométrico cuantitativo.

Existen, sin embargo, distintos factores que afectan al cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, especialmente a concentraciones elevadas. Por ello antes de proceder al análisis de una muestra es preciso comprobar experimentalmente el intervalo de concentraciones en que dicha ley se cumple, obteniendo la curva de calibrado que relaciona las absorbancias con las concentraciones.

2.5.2 Características de un espectrofotómetro UV-Vis

La medida de la absorbancia se lleva a cabo con la ayuda de un espectrofotómetro, que en esencia consta de un monocromador (prisma o red de difracción) que controla la longitud de onda de la radiación que se hace incidir sobre la muestra. La radiación no absorbida se detecta y mide convenientemente. La absorbancia de la muestra se compara con la de una “referencia” o “blanco” que consta estrictamente de disolvente. Ver Figura 2.18.

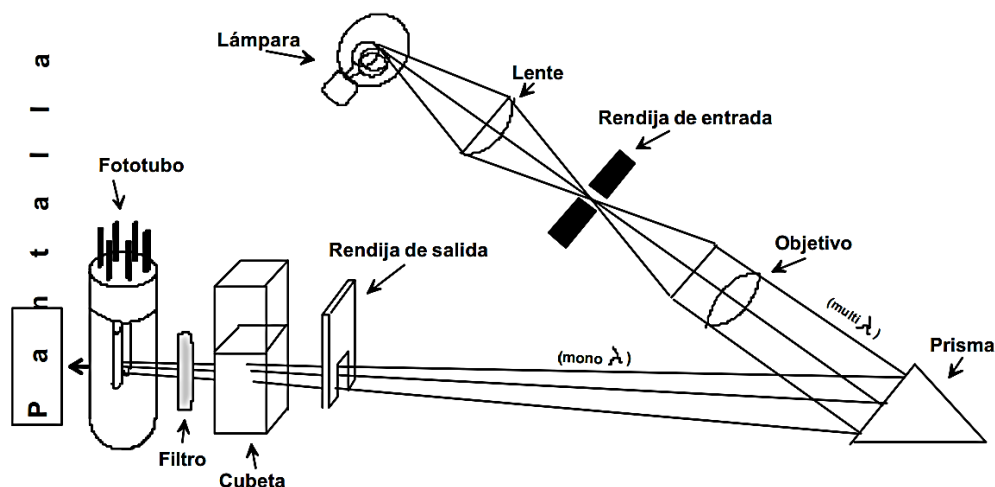


Fig. 2.18. Esquema general que muestra las partes internas de un espectrofotómetro UV-Vis.

Las instrucciones generales de manejo de un espectrofotómetro serían:

1. Encendido de lámpara.
2. Ajustar el rango de longitud de onda de trabajo (sólo en los espectrofotómetros no automáticos).
3. Seleccionar el valor de longitud de onda con el mando correspondiente.
4. Ajuste del cero de transmitancia con ayuda del comando “Ajuste del cero”.
5. Ajuste del 100% de transmitancia (0 de absorbancia) con la referencia o blanco, que normalmente es el disolvente de la muestra.
6. Leer el valor de Absorbancia/Transmitancia de la muestra.

Las celdas empleadas en el espectrofotómetro (1 cm de espesor) deben estar cuidadosamente limpias y deben tomarse siempre por sus caras esmeriladas u opacas. No es conveniente

secarlas o limpiarlas con papel ordinario por el carácter abrasivo de éste sino con un papel suave que no deteriore o desgaste la superficie de lectura de la celda.

En la Figura 2.19 se observa la imagen de un espectrofotómetro UV-Vis marca *Perkin Elmer*, modelo *Lambda 35*; el cual fue utilizado en los experimentos realizados en este proyecto.

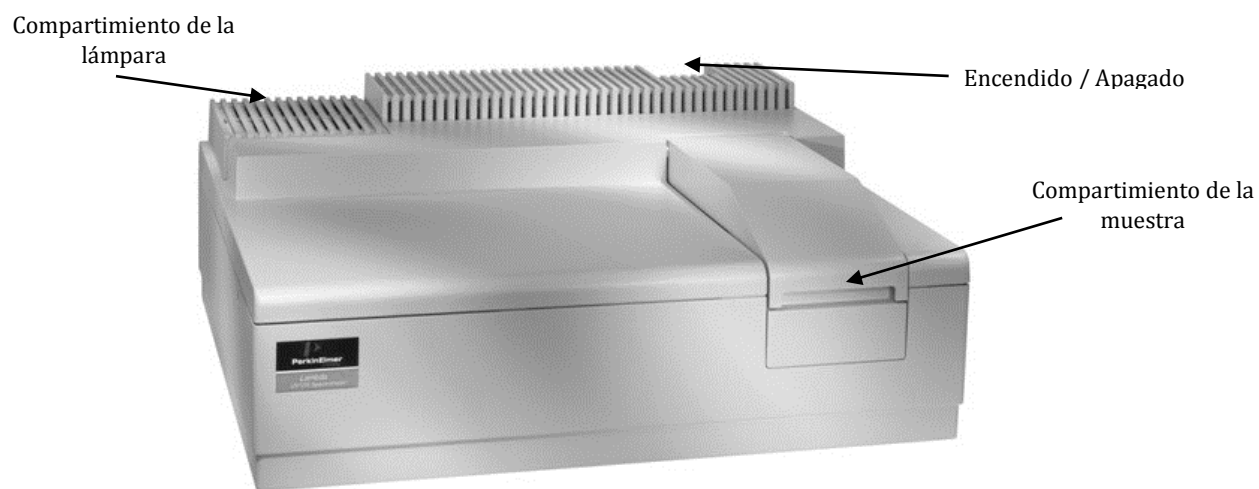


Fig. 2.19. Espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35.

2.5.3 Análisis cuantitativo: Curvas de Calibración

Una de las aplicaciones prácticas de mayor interés de la espectrofotometría de absorción UV-Visible es la del análisis cuantitativo, basada en la aplicación de la ecuación de Lambert-Beer.

Para ello, se denomina *espectro de absorción* una sustancia a la representación de absorbancia (A) en función de longitud de onda (λ), este gráfico presenta ondulaciones con máximos y mínimos. Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, en general, la longitud de onda correspondiente a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima. Para verificar el cumplimiento de la ley de Beer, se debe realizar la curva de calibración; absorbancia (A) en función de concentración (c), para lo cual se preparan soluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. En la Figura 2.20 se muestra una curva de calibración típica de un sistema de asfaltenos.

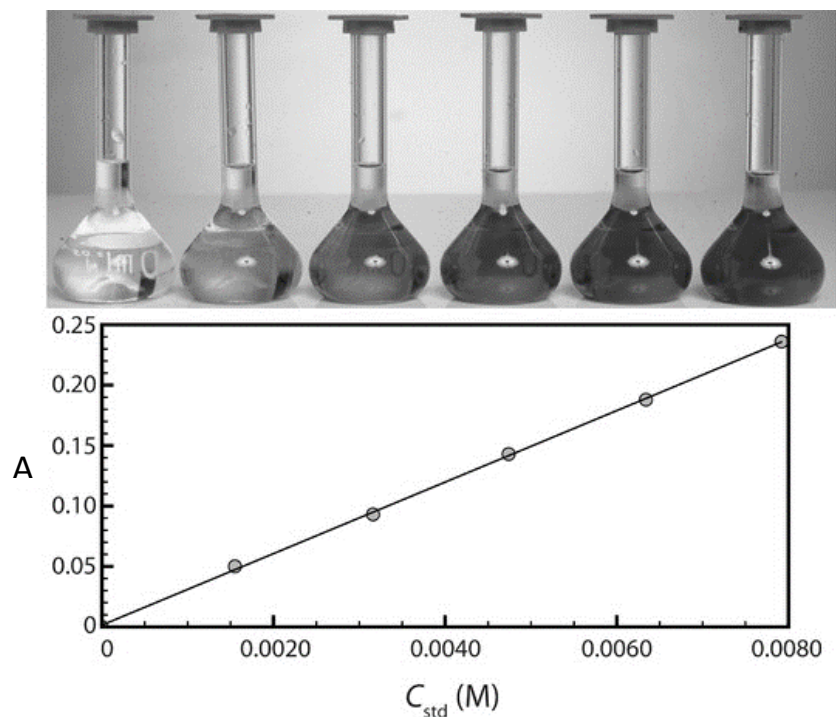


Fig. 2.20. Curva de calibración típica de un sistema de asfaltenos en tolueno.

Si es válida la ley de Beer para una sustancia a esas concentraciones, la relación debe ser una recta que pase por el origen de los ejes cartesianos; a menudo se observan *desviaciones* debidas a diversos factores.

2.5.4 Aplicación de la espectrofotometría UV-Vis en el estudio de agregación de asfaltenos

Los métodos de espectroscopia de absorción óptica cada vez son más utilizados para el análisis de crudos, ya que ofrecen alta velocidad y bajo costo, opciones de test prácticos convenientes para la protección del medio ambiente, control de procesos, o para fines de exploración de petróleo (Andrews *et al*, 2001). El comportamiento de absorción de aceites de petróleo depende fuertemente de la gama de longitud de onda empleada. En particular, la absorción UV-Vis de aceites crudos es debido a la presencia de una amplia gama de compuestos aromáticos cíclicos, incluyendo los asfaltenos, cuya intensidad y propiedades espectrales están directamente relacionados con la composición química (Mullins, 1999). Se ha enfatizado que de todos los métodos aplicados para la determinación de los tipos (y grado de condensación)

de sistemas de anillos aromáticos de los asfaltenos del petróleo, una que tiene un potencial considerable es la espectroscopía ultravioleta (Speight, 1998).

Se ha estado investigando el comportamiento de absorción UV-Vis de crudos y asfaltenos en soluciones de tolueno con el fin de desarrollar un método sensible y fiable para el análisis de los fenómenos de agregación de asfaltenos (Evdokimov *et al*, 2003). En estos trabajos previos, se ha monitoreado efectos de la concentración sobre absorptividades en longitudes de onda fijas. Se ha observado, que en soluciones diluidas las etapas de agregación se determinan por las concentraciones netas de los asfaltenos, mientras que el papel de otros constituyentes del petróleo es insignificante. Como un ejemplo, la Figura 2.21 muestra las absorptividades a 670 nm contra el contenido de asfaltenos en soluciones de asfaltenos sólidos (símbolos rellenos) y de un aceite bruto (símbolos abiertos). Para una mayor discusión, el más importante es la etapa de agregación primaria (atribuido a la formación de dímeros de asfaltenos) en un rango de 10-15 mg/L.

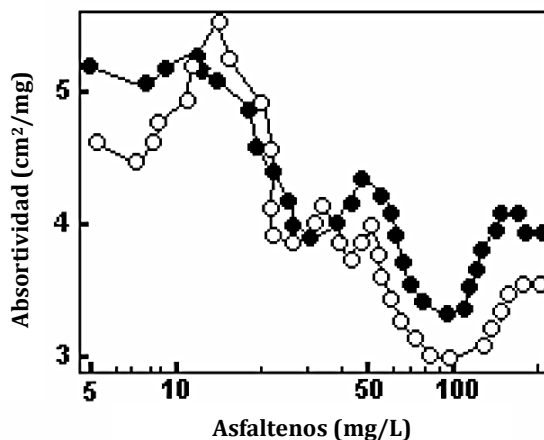


Fig. 2.21. Efectos de las absorptividades en la agregación de asfaltenos en soluciones de tolueno de asfaltenos sólidos (símbolos llenos) y de un aceite crudo (símbolos abiertos), (Evdokimov *et al*, 2003).

2.6 Fundamentos de Reología

La *reología* (del griego reos, fluir y logos, estudio) es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, describe la interrelación entre fuerzas, deformaciones y tiempo. La reología es aplicable a todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos.

2.6.1 Esfuerzo de corte, velocidad de deformación y su relación con la viscosidad

El comportamiento de los fluidos bajo la acción de fuerzas aplicadas es tema de estudio de la mecánica de fluidos. Sin embargo, el estudio del comportamiento viscoso de los fluidos pertenece al campo de la reología. Antes que todo, es importante conocer los conceptos de esfuerzo de corte y velocidad de deformación para los fluidos. Para ello considere la Figura 2.22, que muestra una situación de flujo cortante simple (Méndez *et al*, 2010). En esta Figura se muestra un esquema donde hay que imaginar un prisma rectangular compuesto por varios de ellos, superpuestos uno de otro.

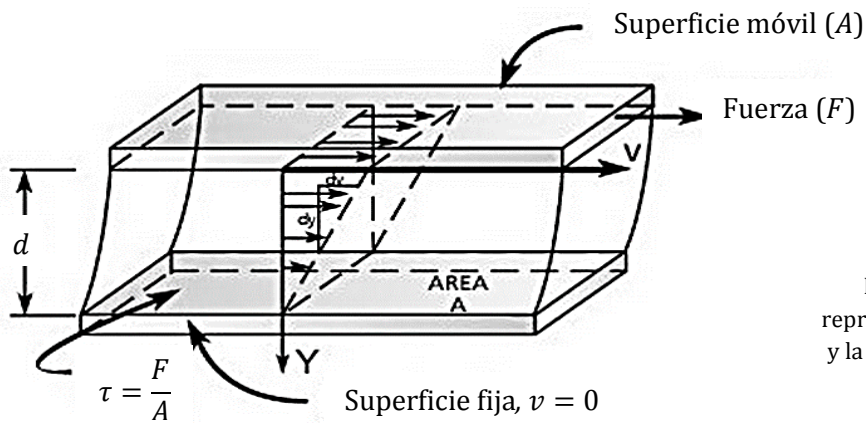


Fig. 2.22. Esquema que representa el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación (PUMPS, 2010).

Esfuerzo de Corte

En la Figura 2.22 se observa que para poder desplazar el primer plato se requiere una fuerza F la cual se relaciona con el área en contacto con la sustancia. Por lo que para llegar a una medida específica es necesario dividir la fuerza total necesaria para el movimiento por el área en contacto con la sustancia. A esta relación se le denomina *Esfuerzo de Corte* (τ), en la Figura 2.22 se observa esta relación de manera clara.

Velocidad de deformación, cizallamientos o corte

El cizallamiento ejercido sobre el material es relacionado con la velocidad relativa de movimiento y la distancia entre platos (d en nuestro caso). A una velocidad v dada, mayor esfuerzo se requiere en una unidad de material cuando los platos están más cercanos. La

medida específica de este trabajo por unidad de material es llamada *velocidad o tasa de deformación o corte*, y es definida como la velocidad relativa dividida por la distancia entre platos.

Viscosidad

Ahora bien, la *viscosidad* es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales, es debida a las fuerzas de cohesión moleculares. Para medir y describir precisamente el flujo de un material es necesario confinarlo, hacer que ocurra el flujo por medios mecánicos, medir la fuerza requerida para ello y convertir las fuerzas medidas a valores específicos que puedan ser comparados con otros.

El concepto de viscosidad surge cuando la resistencia ejercida nace a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen constantes, es proporcional a la velocidad a la que las partes de un fluido son separadas entre sí. De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el *esfuerzo por unidad de área* (F/A) necesario para producir un *gradiente de velocidades* en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe "la capacidad de deslizamiento de un fluido" (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad). La hipótesis propuesta por Newton se suele representar en la Figura 2.22, en el que se muestra dos superficies A, separadas por una distancia Y, estando una de ellas sometida a una fuerza F que le provoca una velocidad v . En la siguiente sección se explica de manera más detallada este concepto.

2.6.2 Tipos de Fluidos: Newtonianos y no newtonianos

2.6.2.1 Newtonianos y ley de Newton de la viscosidad

A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario. Una vez alcanzado dicho estado de movimiento, es preciso aplicar una fuerza constante F para conservar el movimiento de la lámina inferior. Para el flujo laminar se cumple:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{v}{d} \quad \text{ó} \quad \tau = \eta \gamma$$

En esta ecuación la constante de proporcionalidad es la *viscosidad* (η).

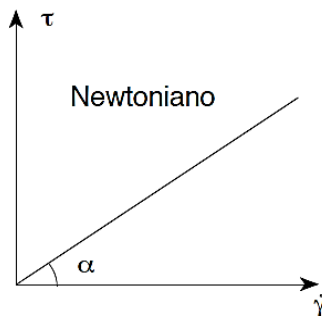


Fig. 2.23. Gráfica que esquematiza un fluido newtoniano (Rojas *et al*, 2012).

Cuando la viscosidad es constante, para cualquier valor de τ , el fluido recibe el nombre de **Newtoniano** (o fluido viscoso lineal). La representación gráfica de τ contra γ de un fluido newtoniano es una recta que pasa por el origen.

Si se retoma la ecuación anterior encontramos que es conveniente describirla de una forma más explícita. El esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección x sobre la superficie del fluido, situada a una distancia constante y ,

por el fluido existente en la región donde y es menor, se designa por τ_{yx} , y el componente x del vector velocidad del fluido, por v_x . De acuerdo con estos símbolos la ecuación queda:

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial d}$$

Donde el signo negativo se puede explicar, para las coordenadas respectivas, según:

$$\frac{F}{A} = -\eta \frac{(0 - v)}{(d - 0)}$$

Es decir, que la fuerza de cizalla por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Esta es la Ley de Newton de la viscosidad, y los fluidos que la cumplen se llaman *fluidos Newtonianos* (todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos, se comportan de acuerdo a esta ley).

El fenómeno que se estudia, se puede considerar como un proceso en el cual, planos paralelos infinitamente delgados se deslizan uno sobre otro como un paquete de cartas rígidas (ver Figura 2.24).

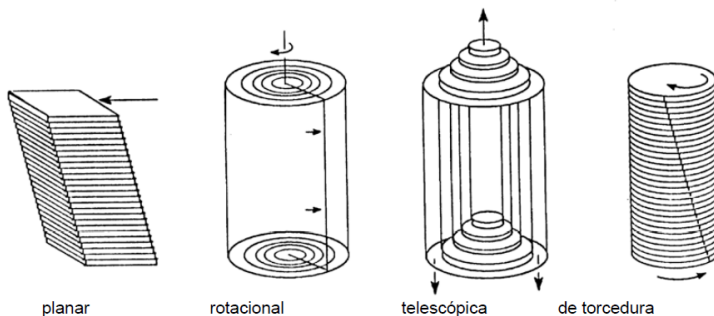


Fig. 2.24. Idealización del deslizamiento entre planos (Rojas *et al*, 2012).

Tipos de gráficas para un fluido Newtoniano

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la *Curva de Fluidez* y la *Curva de Viscosidad* (Figura 2.25). En la primera se grafica el esfuerzo de corte en función de la velocidad de deformación (τ vs. γ), mientras que en la segunda se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación (η vs γ).

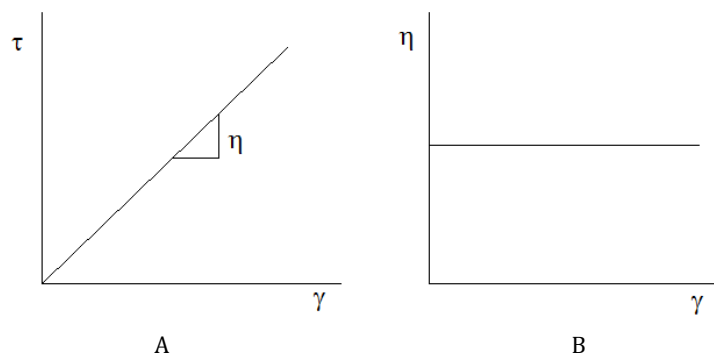


Fig. 2.25. Curva de fluidez (A) y curva de viscosidad (B) para un fluido newtoniano.

Como se puede observar, en la curva de fluidez el valor de la viscosidad η es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado, esto último se puede observar si se grafica la curva B donde la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

2.6.2.2 No Newtonianos

A pesar de lo anterior, existen algunas sustancias industrialmente importantes que no se comportan siguiendo la ley de Newton de la viscosidad, ya que su viscosidad a una temperatura y presión dadas es función del gradiente de velocidad o velocidad de deformación. A los fluidos cuya relación entre tensión - velocidad de deformación no es proporcional, se los ha denominado *fluidos no newtonianos*.

Características y clasificación de los fluidos no-newtonianos.

Los fluidos que no siguen la relación de proporcionalidad entre tensiones tangenciales y velocidades de deformación se los clasifica en 3 grupos:

- Fluidos no-newtonianos independientes del tiempo; $\tau = f(\gamma)$.
- Fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo; $\tau = f(\gamma, t, \text{historia})$.
- Fluidos visco-elásticos.

Fluidos no newtonianos independientes del tiempo

Se caracterizan porque las tensiones tangenciales dependen únicamente de la velocidad de deformación, y se representan funcionalmente en tres formas equivalentes:

$$\tau = \eta \frac{\partial u}{\partial y} \quad \tau = \eta \frac{\partial \gamma}{\partial t} \quad \tau = f\gamma$$

La gran mayoría de los fluidos no-newtonianos que tienen aplicaciones en problemas de ingeniería caen dentro de esta categoría, y en ciertos casos algunos fluidos dependientes del tiempo pueden ser aproximados o modelados como fluidos independientes del tiempo. Para visualizar y analizar los fluidos no-newtonianos resulta más cómodo representar el comportamiento de la función anteriormente descrita en un sistema de ejes coordenados cartesianos $\tau - \gamma$ según se indica en la Figura 2.26. Se pueden identificar cuatro tipos de fluidos no-newtonianos independientes del tiempo.

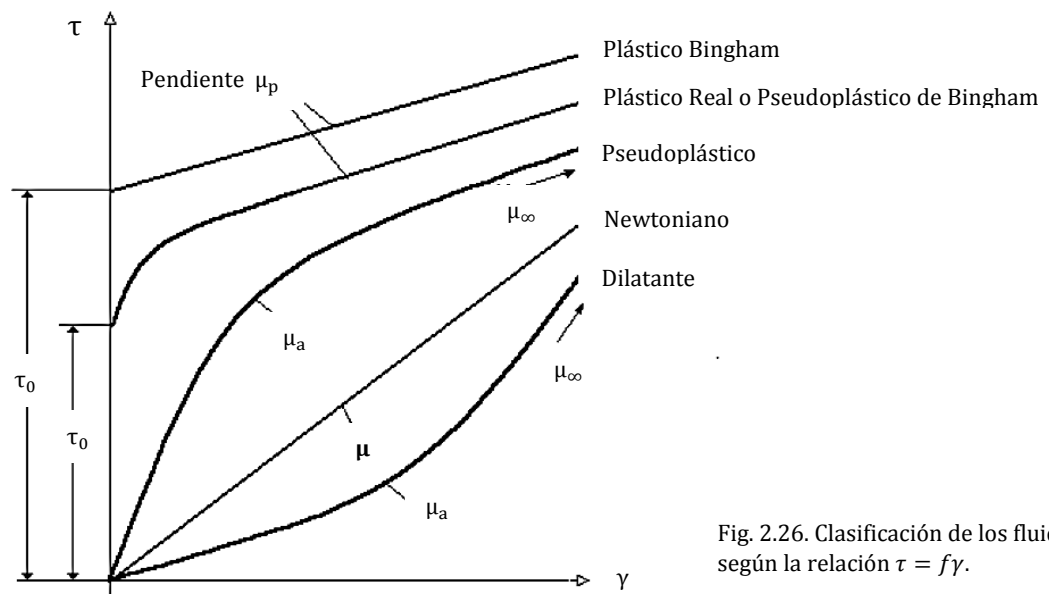


Fig. 2.26. Clasificación de los fluidos según la relación $\tau = f\gamma$.

Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo

Existen otro tipo de fluidos que son mas complejos que los vistos y cuya viscosidad aparente depende no solo de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$, sino también del tiempo durante el cual actúa la tensión tangencial t . Se les clasifica en dos grupos principales:

- Fluidos tixotrópicos
- Fluidos reopécticos.

En los *tixotrópicos* la tensión tangencial disminuye con el tiempo, mientras que en los *reopécticos* se incrementa. Un ejemplo común de fluido tixotrópico lo constituye la tinta de impresión que generalmente se trabaja en rollos antes de aplicarla a una placa.

Fluidos viscoelásticos

Los materiales viscoelásticos exhiben propiedades elásticas y viscosas, y el más simple es aquel que desde el punto de vista de la viscosidad se comporta como newtoniano, y en lo referente a su elasticidad sigue a la ley de Hooke.

2.6.3 Relación de la viscosidad con la presión y la temperatura

En general, la viscosidad de un fluido depende tanto de la temperatura como de la presión pues la viscosidad es una manifestación del movimiento molecular dentro del fluido (Ocaña, 2006).

Molecularmente hablando, en los líquidos al aumentar la temperatura disminuyen las fuerzas de cohesión, que son predominantes en ellos, mientras que en los gases el factor predominante es el intercambio de moléculas entre capas de diferentes velocidades. Todas las moléculas de un gas están en continuo movimiento aleatorio; cuando hay un movimiento en bloque debido al flujo, dicho movimiento se superpone a los movimientos aleatorios y luego se distribuye a todo el fluido mediante colisiones moleculares, así una molécula rápida que pasa a una capa de menor velocidad, tiende a acelerarla, mientras que si una molécula lenta pasa a una capa rápida, tiende a frenarla. Así este intercambio molecular crea un esfuerzo de corte, o produce una fuerza de fricción entre las capas adyacentes, no otra cosa es la viscosidad. La actividad molecular crece con la temperatura y de ahí que la viscosidad de los gases también aumente

con la temperatura. A grosso modo, la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura, estos aumentos generan un incremento en la energía cinética promedio de las moléculas, lo cual les permite superar con facilidad las fuerzas de atracción que operan entre ellas. En la Figura 2.27 se muestra el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un aceite lubricante.

Por su parte, la viscosidad absoluta de los líquidos y los gases es prácticamente independiente de la presión, ya que la presión tiene un efecto pequeño (muy inferior al de la temperatura) sobre los fluidos (en caso de no ser presiones extremadamente elevadas); en un gas el efecto de la presión sobre la viscosidad es pequeño y en un líquido lo es aún más, esto se debe a la diferencia en la naturaleza de su viscosidad.

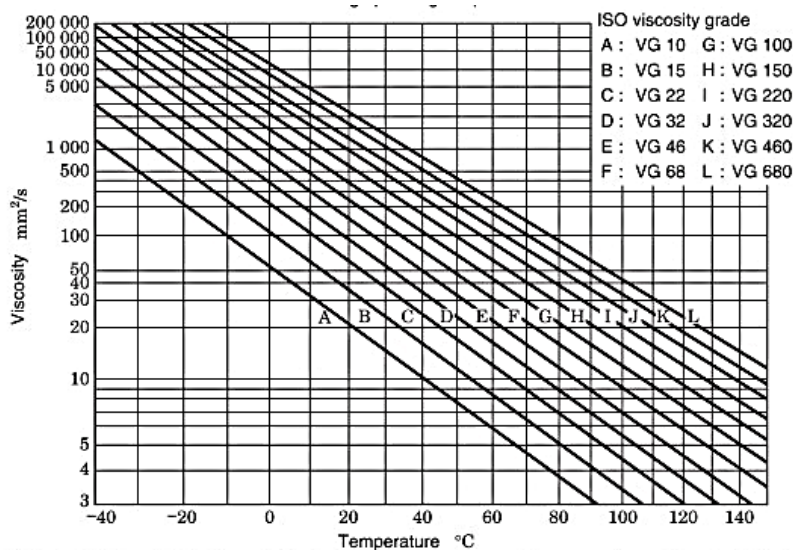


Fig. 2.27. Relación entre la viscosidad y temperatura de un aceite lubricante (Direct Industry, 2014).

En mezclas polifásicas (mezclas de líquido, sólido y gas) tales como el petróleo crudo, cuando fluyen de un pozo petrolero se encuentran con otros factores que pueden entrar en juego, ya que a menudo parte del petróleo se transforma en gas a medida que la presión disminuye y la mezcla también podría incluir el agua, la trozos de roca, cera, y alquitrán. En este caso, la fricción de cada fase afectará la viscosidad de la mezcla.

2.7 Surfactantes y su uso en la industria del petróleo

2.7.1 Introducción

La producción de un yacimiento se basa en la construcción de modelos dinámicos que reflejen el comportamiento y características de los fluidos presentes en él, con el objeto de cuantificar volúmenes de hidrocarburo recuperables y por ende planificar de manera adecuada los procesos para su extracción exitosa. Inicialmente el desplazamiento del petróleo implica el empuje proveniente de la energía natural del reservorio, pero a medida de que decrece su periodo de vida útil es necesario la implementación de ciertos procesos de recuperación mejorada para estimular y aumentar el rendimiento del mismo.

La mayoría de estos mecanismos tienen como objeto el control de la movilidad del crudo, puesto que se vincula con la capacidad de desplazamiento que puede poseer cualquier fluido inyectado en el reservorio. Es así como, la razón de movilidad debe tender a valores menores a uno, lo cual garantiza que el fluido desplazado presente un barrido óptimo, evitando que la fase desplazada se mueva más fácil en el medio poroso y con ello disminuyendo los problemas de canalización en el yacimiento.

Aunado a lo anterior, otro factor determinante para la eficiencia de desplazamiento es el número capilar, el cual establece la relación entre fuerzas viscosas y fuerzas capilares, y por ende a mayor número capilar mayor movilidad del crudo residual presente en los poros de la roca. De esta manera, la recuperación del petróleo se encuentra regida por ambos factores y por lo tanto, un cambio ya sea en la tensión interfacial, en la viscosidad del hidrocarburo o en las permeabilidades efectivas puede ocasionar una estimulación o problema en la producción del yacimiento.

2.7.2 Definición, clasificación y tipos de surfactantes

Definición

En general, el término tensoactivo o surfactante se refiere a una propiedad de la sustancia. Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro), (Salager, 2002).

Estas propiedades las obtienen a través de su estructura molecular. Los tensoactivos se componen de una parte *hidrófoba* (no polar) y un resto *hidrófilo* (polar), o soluble en agua (Khan *et al*, 2013). Se dice que son moléculas anfifílicas. En la Figura 2.28 se muestran varias moléculas de un surfactante aniónico en la que se observa claramente ambas partes de cada molécula.

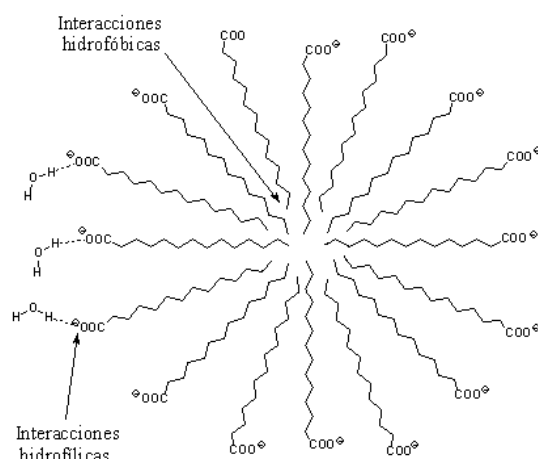


Fig. 2.28. Micela de un surfactante aniónico. (UAM, 2000).

En base en lo anterior, es fácil describir el funcionamiento de estas moléculas y con ello sus innumerables aplicaciones, la más conocida: la *detergencia*.

Clasificación

Existe una gran variedad de surfactantes, y se pueden clasificar de distintas formas. Tomando en cuenta la estructura química del grupo hidrofílico se dividen en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfótericos (Salager, 2002; Olmos & Carbajal, 2012). En la Figura 2.29 se muestra un diagrama de los distintos tipos de tensoactivos.

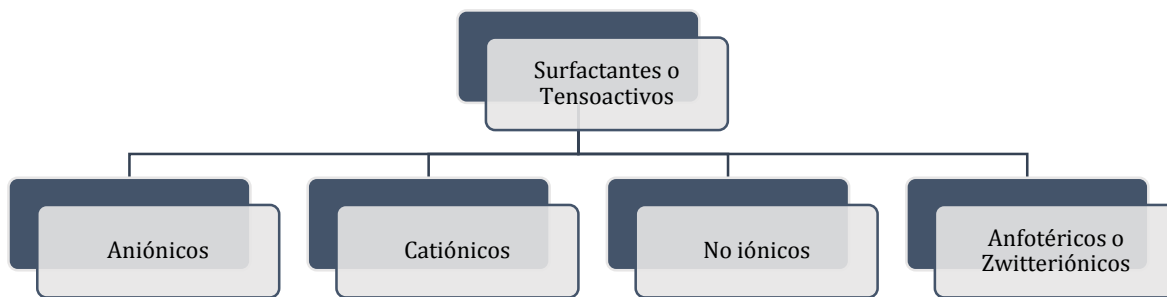


Fig. 2.29. Tipos de tensoactivos.

Los *surfactantes aniónicos* se disocian en un catión y un anión anfífilo; son los de mayor producción a nivel mundial. El anión anfífilo es por lo general un parafina lineal con un grupo polar en el extremo, principalmente los carboxilatos (-COO-), sulfonatos (-SO₃-), sulfatos (-OSO₃-), fosfatos (-OPO(OH)O-), etc. Los cationes más comunes son los iones de sodio, potasio y amonio. Los surfactantes aniónicos son comúnmente usados en procesos de recuperación mejorada debido a que exhiben relativamente baja adsorción en formaciones de areniscas (Olmos & Carbajal, 2012).

El grupo de *surfactantes catiónicos* se disocian en un anión y un catión anfífilo, la carga positiva en la parte polar de la molécula proporciona al surfactante una fuerte actividad en superficies de carga negativa, permiten la formación de emulsiones que pueden ser rotas al ponerlas en contacto con sustratos de carga negativa. Algunos presentan propiedades bactericidas. Están conformados mayoritariamente por moléculas donde el átomo de nitrógeno tiene una carga positiva, como en aminas cuaternarias, imidazolininas y piridinas, entre otros. Pueden adsorberse fuertemente en una roca arenisca; además, no son generalmente usados en formaciones de arenas pero son comúnmente usados en formaciones carbonatadas para cambiar la mojabilidad, de una mojabilidad preferente al aceite a una mojabilidad preferente al agua (Olmos & Carbajal, 2012).

Los *surfactantes no iónicos* son aquellos que en solución acuosa no se disocian, la parte polar está conformada principalmente por cadenas de varios grupos etoxilos (distinguiéndose los alquilfenoles y alcoholes etoxilados), alcanolamidas, oxiamidas, sulfóxidos, derivados de carbohidratos (los cuales son biodegradables), copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, entre otros. Son frecuentemente utilizados en detergencia a bajas temperaturas y

como emulsificantes, siendo compatibles con los otros tipos de surfactantes. Los surfactantes no iónicos sirven principalmente como cosurfactantes para mejorar el comportamiento del sistema de fases. Aunque son más tolerantes a la alta salinidad, su función para reducir la tensión interfacial no es tan buena como los surfactantes aniónicos.

Los *surfactantes anfotéricos* son aquellos anfífilos que poseen un grupo polar aniónico y uno catiónico, siendo el pH del medio el que define el comportamiento aniónico o catiónico del mismo; son compatibles con casi todas las demás clases de surfactantes aunque poco solubles en solventes orgánicos. Son usados en la forma de betaínas (-N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻), sulfobetaínas (-N⁺(CH₃)₂CH₂SO₂⁻), aminopropionatos, entre otros. Sus efectos son mucho más suaves sobre la piel que otros surfactantes, son poco irritantes, por lo que son usados en formulaciones farmacéuticas. Tales surfactantes están a temperatura y salinidad tolerante, pero son muy costosos.

En la Figura 2.30 se muestran varios ejemplos de los distintos tipos de surfactantes.

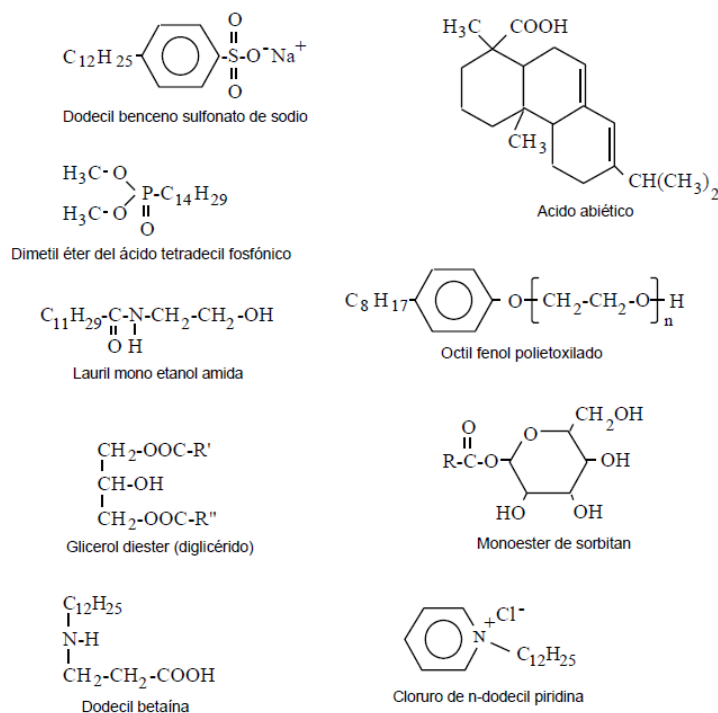


Fig. 2.30. Ejemplos de los diferentes tipos de surfactantes (Salager & Fernández, 2004).

2.7.3 Naturaleza química de los surfactantes

Las propiedades de los surfactantes, que los diferencian de otros compuestos químicos, están basadas en dos fenómenos fundamentales, la capacidad de adsorberse en las interfases y su tendencia a asociarse en agregados llamados micelas.

Debido a la dualidad estructural del surfactante, éste no puede satisfacer su doble afinidad en el seno de un solvente polar ni en uno apolar, a menos que la molécula de surfactante se sitúe en una interfase (agua-aire, agua-aceite), colocando su parte polar en el agua y la hidrofóbica en el aire o en el aceite. En el caso de la interfase agua-aceite, una vez saturada la interfase, la distribución del surfactante en cada fase dependerá del balance entre el grupo hidrofílico y el hidrofóbico que lo componen. Desde un punto de vista energético, la energía libre de una molécula de surfactante es menor en la interfase que en seno de la solución por lo que tiende espontáneamente a ubicarse en la interfase, a adsorberse en ella. Este fenómeno es responsable de la actividad superficial de los surfactantes, de la reducción de la tensión superficial, que favorece la deformación y ruptura de la interfase y la formación de sistemas dispersos como emulsiones o espumas, entre otros.

En interfases sólido-líquido se lleva a cabo también la adsorción, dependiendo principalmente de la atracción entre el grupo polar del surfactante y los grupos estructurales de la superficie sólida, que le pueden dar cierta carga parcial; el efecto hidrófobo y el entorno fisicoquímico del medio (pH, electrolitos, adición de alcoholes) determinarán también dicho fenómeno. Cualquiera sea la interfase, sólido-líquido, líquido-líquido o gas-líquido, la adsorción es un equilibrio dinámico, entre las moléculas adsorbidas y la de los alrededores.

2.7.4 Concentración Micelar Crítica (CMC)

Es la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución. La CMC es un punto definido con precisión para cada compuesto y se puede conocer mediante resonancia magnética nuclear y otros métodos. Para tensoactivos iónicos el método más sencillo y asequible es medir la conductividad molar (Λ) en función de la concentración de tensoactivo, ya que depende directamente de la concentración de la disolución e inversamente de la concentración de electrolito. Por debajo de la

concentración micelar crítica aumenta la conductividad al aumentar la concentración de monómero de tensoactivo y su contraión. Por encima, las adiciones sucesivas producen un aumento de la concentración de micelas, con menor conductividad iónica y con contraiones adsorbidos (Yuzhuo, 2008).

Este proceso de micelización resulta debido a la reducción de contacto entre la porción hidrófoba de los tensoactivos y del agua, reduciendo de este modo la energía libre del sistema. Hay varios factores que afectan los valores de CMC de los tensoactivos, por ejemplo, la longitud de la cadena hidrocarbonada, estructura de la cadena, la temperatura y a menudo la presencia de los no electrolitos / electrolitos (Khan *et al*, 2013).

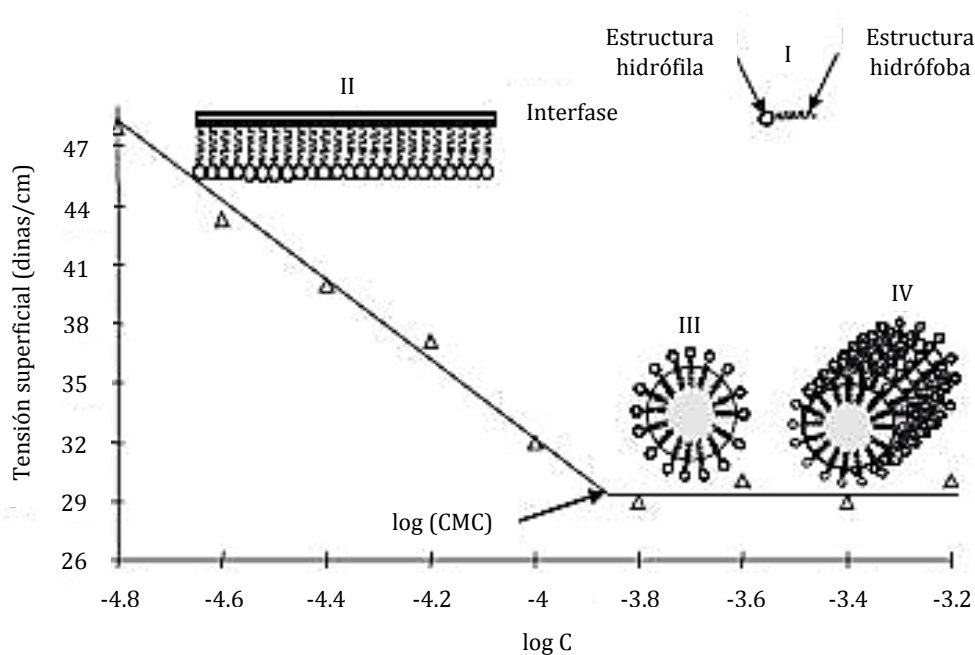
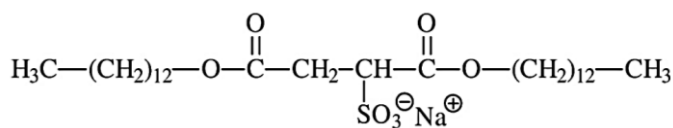


Fig. 2.31. Representación esquemática en el arreglo de las moléculas de tensoactivo alrededor de la CMC. I) Molécula de tensoactivo. II) por debajo de la CMC todo el tensoactivo se encuentra en forma de monómeros, III) por arriba de la CMC, el tensoactivo se encuentra formando micelas; IV) a concentraciones mucho mayores a la CMC se forman superestructuras con arreglos cilíndricos micelares (Jiménez *et al*, 2010).

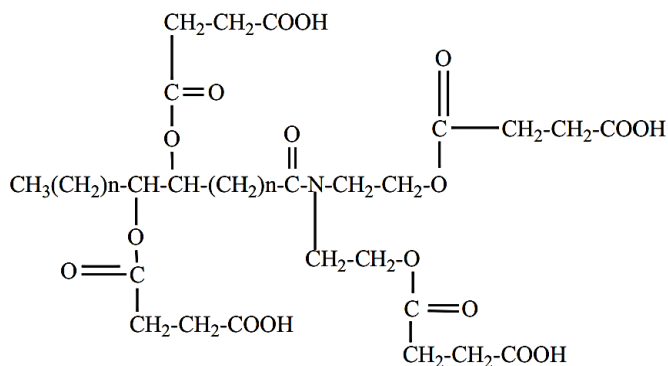
2.7.5 Nueva generación de tensoactivos: Surfactantes Geminales

Los tensoactivos se aplican en la producción y elaboración de alimentos, productos farmacéuticos, productos de lavado, y el petróleo. También se encuentran a lo largo de un amplio espectro de sistemas biológicos y aplicaciones médicas, técnicas de remediación de suelos y otras aplicaciones ambientales, de salud y de seguridad (Khan *et al*, 2013).

En necesidad de extraer fundamentalmente nueva información estructural sobre los sistemas micelares convencionales, los científicos descubrieron los "surfactantes geminales", que tienen elementos estructurales inusuales. *Los surfactantes geminales son estructuralmente un par de agentes tensoactivos convencionales que se mantienen unidos por un enlace covalente entre la cabeza o las unidades de cola* (ver Figura 2.33). Aunque se han reportado algunos geminales asimétricos y con grupos de colas más polares, la gran mayoría (Khan *et al*, 2013) *contiene dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos en su molécula, separados por un espaciador rígido o flexible* (Adewuyi *et al*, 2014). En la Figura 2.32 se muestran dos ejemplos de surfactantes tipo geminal.



A) Éster de ácido sulfosuccínico de di-tridecilo (Iglauer *et al*, 2010)



B) Succinilamida (Adewuyi *et al*, 2014)

Fig. 2.32. Estructuras químicas de dos surfactantes tipo geminal.

Se les puede encontrar una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas como el petróleo, farmacéutica, investigación bioquímica, catalizador, anticorrosivos, agentes antimicrobianos, etcétera, debido a sus propiedades únicas de solución tales como la baja CMC, alta detergencia, alta potencia de solubilización (Khan *et al*, 2013), bajo punto Krafft, mejores propiedades viscoelásticas, etcétera; las cuales pueden resultar más eficientes en la reducción de la tensión superficial y formar micelas que los tensoactivos convencionales (Panda & Din, 2013).

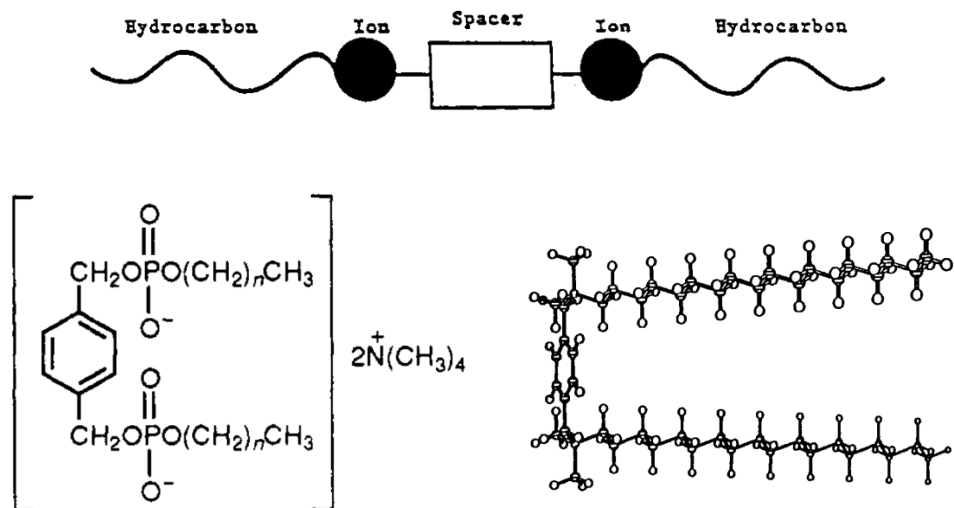


Fig. 2.33. Estructura típica de un surfactante tipo geminal: arriba la estructura general de cualquiera de su tipo, abajo un ejemplo con su arreglo atómico a su derecha (Menger & Littau, 1993).

Referencias y Bibliografía

1. Adewuyi Adewale, Göpfert Andrea, Wolf Thomas. (2014). *Succinyl amide gemini surfactant from Adenopus breviflorus seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium*. Industrial Crops and Products: 52(1), 439-449.
2. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W. Y., Yarranton H. W., Akbarzadeh K. (2002). *Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques*. Energy Fuels: 16(2), 462-469.
3. Alcázar Vara Luis Alberto. (2012). *Experimental study of the influence of asphaltenes on solid-liquid phase equilibrium and rheological behavior of paraffinic model systems and Mexican crude oils*. Doctoral Thesis. Instituto Mexicano del Petróleo. México, D.F.
4. Altamirano J. J., Flores M. A., Pie O., Panivino N., Arzate C., Kappelman G., López M. T., Espinoza S., Rosales S. (1986). *Caracterización físico-química de asfaltenos procedentes de los crudos Maya e Istmo*. Revista Instituto Mexicano del Petróleo: 18, 32-44.
5. Andersen S. I. (1990). *Association of petroleum asphaltenes and related molecules – a study on interactions and phase equilibria*. Tesis de Doctorado. Technical University of Denmark.
6. Andersen S. I., Birdi K. S. (1991). *Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry*. Journal Colloid Interface Science: 142(2), 497-502.
7. Anderson W. G. (1986). *Wettability Literature Survey –Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions of Core Handling on Wettability*. Journal Petroleum Technology: 1125-1144.
8. Andrews R. J., Beck G., Castelijns K., Chen A., Cribbs M. E., Fadnes F. H., Irvine Fortescue J., Williams S., Hashem M., Jamaluddin A., Kurkjian A., Sass B., Mullins O. C., Rylander E., Van Dusen A. (2001). *Quantifying Contamination Using Color of Crude and Condensate*. Oilfield Review: 13(3), 24-43.
9. ASTM-D-3279. (1997). *Standard test method for n-heptane insolubles*. Reapproved in 2001.
10. Atlas de Petrología Sedimentaria. (4 de diciembre de 2013). *pendientedemigracion.ucm.es*. Obtenido de http://pendientedemigracion.ucm.es/info/petrosed/rc/dia/ejemplos_dd.html
11. Beaton W. I., Bertolacini, R. J. (1991). *Resid hydroprocessing at Amaco*. Catalysis Reviews - Science and Engineering: 33(3-4), 281-317.
12. Bestougeff M. A., Byramjee R. J. (1994). *Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science* (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science: 7-66.
13. Buenrostro González Eduardo. (2002). *Caracterización y modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos*. Tesis de Doctorado no publicada. UNAM. México, DF: 133-135, 155-159.
14. Callejas M. A., Martínez M. T. (2000). *Hydroprocessing of a Maya residue 1. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions*. Energy Fuels: 14(6), 1304-1308.
15. Chakma, A. (2000). *Asphaltenes and Asphalts 2. Developments in Petroleum Science* (Yen T. F & Chilingarian, G. V., Editors) Elsevier Science: Chapter 5.
16. Chavarría Gil Sandra del Pilar, Niño Sandoval Angélica. (2010). *Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo Colorado*. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Licenciatura. Bucaramanga, Colombia.
17. Corbett L. W., Petrossi U. (1978). *Differences in distillation and solvent separated asphalt residua*. Industrial Engineering Chemistry, Product Research Development: 17(4), 342-346.
18. Craig F. F. Jr. (1971). *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*, Monograph Vol. 3. Henry L. Doherty Series. 2da. Reimpresión. Nueva York.
19. Dickie J. P., Yen T. F. (1967). *Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods*. Analytical Chemistry: 39(14), 1847-1852.
20. Direct Industry. (28 de enero de 2014). *Directindustry.com*. Obtenido de http://pdf.directindustry.com/pdf/koyo/ball-roller-bearings/19004-327795-_66.html
21. Dou Zhi, Zhou Zhifang, Sleep B. E. (2013). *Influence of wettability on interfacial area during immiscible liquid invasion into a 3D self-affine rough fracture: Lattice Boltzmann simulations*. Advances in Water Resources: 61(1), 1-11.
22. Dullien F. A. L. (1992). *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, Inc. 2da. Ed. Sn. Diego, California: 6, 7.

23. Eslami Maede, Kadkhodaie-Ilkhchi Ali, Sharghi Yousef, Golsanami Naser. (2013). *Construction of synthetic capillary pressure curves from the joint use of NMR log data and conventional well logs*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 111(1), 50–58.
24. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu, Akhmetov B. R. (2003). *Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 37(3-4), 145-152.
25. Evdokimov Igor N., Losev Alexandr P. (2007). *Potential of UV-Visible Absorption Spectroscopy for Characterizing Crude Petroleum Oils*. Oil and Gas Business: 1-21.
26. Farokhpour Raheleh, Bjørkvik Bård J. A., Lindeberg Erik, Torsæter Ole. (2013). *CO₂ wettability behavior during CO₂ sequestration in saline aquifer -An Experimental study on minerals representing sandstone and carbonate*. Energy Procedia: 37(1), 5339–5351.
27. Faruk Civan. (2007). *Reservoir Formation Damage*. Elsevier. Gulf Professional Publishing, 2nd Edition. Nurlington, Estados Unidos.
28. Flores Morales Jessica Magaly. (2008). *Producción y Transporte de Crudos Pesados*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, D.F.
29. Gao Hongjing, Yu Boming, Duan Yonggang, Fang Quantang. (2014). *Fractal analysis of dimensionless capillary pressure function*. International Journal of Heat and Mass Transfer: 69(1), 26-33.
30. Gawrys K. (2002). *Synthesis and characterization of substituted triphenylenes to mimic the solubility behavior and interfacial activity of asphaltenes*. Tesis de Doctorado. Department of Chemical Engineering, North Carolina State University.
31. Hernández Díaz Dante. (2013). *Efecto de la mojabilidad sobre el flujo a través de un medio poroso*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, D.F.
32. Ibarrola Esteban Luis. (2009). *Introducción a los Fluidos No Newtonianos*. Universidad Nacional de Córdoba, Cátedra de Mecánica de Fluidos. España.
33. Iglauer Stefan, Wu Yongfu, Shuler Patrick, Tang Yongchun, Goddard William A. (2010). *New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 71(1), 23–29.
34. Islas-Flores C. A., Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C. (2005). *Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum*. Energy & Fuels: 19, 2080-2088.
35. Islas-Flores Carlos A., Buenrostro-González Eduardo, Lira-Galeana Carlos. (2006). *Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography*. Fuel: 85(1), 1842–1850.
36. Jiménez Islas Donaji, Medina Moreno Sergio A., Gracida Rodríguez Jorge Noel. (2010). *Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos: Una revisión*. Revista Internacional de Contaminación Ambiental: 26(1), 65-84.
37. Khan Farah, Siddiqui Umme Salma, Rub Malik Abdul, Khan Iqrar Ahmad, Din Kabir-ud. (2013). *Micellization and interfacial properties of cationic gemini surfactant (12–4–12) in the presence of additives in aqueous electrolyte solution: A tensiometric study*. Journal of Molecular Liquids.
38. Kharrat Abdel M., Zacharia Jose, Cherian V. John, Anyatonwu Allwell. (2007). *Issues with Comparing SARA Methodologies*. Energy & Fuels: 21, 3618–3621.
39. Leontaritis Kosta J. (1996). *The Asphaltenes and Wax Deposition Envelopes*. Fuel Science and Technology INT'L: 14(1,2), 13-39.
40. Martínez Ibarra Ricardo. (2009). *Dolomitización y generación de porosidad vugular en la brecha K/T del Campo Cantarell, Zona Marina Cantarell, Zona Marina - Campeche*. Tesis de Doctorado no publicada. UNAM. México, D.F.
41. Mejlholm M. (2000). *Structure, characterization, and stability of asphaltenes during hydrotreatment*. Tesis de Maestría. Technical University of Denmark.
42. Meléndez Lesly V., Lachea Adriana, Orrego-Ruiz Jorge A., Pachón Zarith, Mejía-Ospino Enrique. (2012). *Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR Spectroscopy and chemometric methods*. Journal of Petroleum Science and Engineering: 90,91, 56–60.
43. Méndez Sánchez A. F., Perez Trejo L., Paniagua Mercado A. M. (2010). *Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette)*. Latin American Journal of Physics Education: 4(1), 237-245.

44. Menger F. M., Littau C. A. (1993). *Gemini Surfactants: A New Class of Self-Assembling Molecules*. Journal of American Chemical Society: 115, 10083-10090.
45. Mitchell D. L., Speight J. G. (1973). *The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents*. Fuel: 52(2), 149-152.
46. Mojelsky T. W., Ignasiak T. M., Frakman Z., McIntyre D. D., Lown E. M., Montgomery D. S., Strausz O. P. (1992). *Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes*. Energy Fuels: 6(1), 83-96.
47. Montoro Marcos A., Francisca Franco M. (2010). *Transporte de Fluidos No Miscibles en Medios Porosos: Permeabilidad Relativa*. Universidad Nacional de Córdoba.
48. Mullins O. C. (1999). *Optical Interrogation of Aromatic Moieties in Crude Oils and Asphaltenes*. In: Mullins O. C., Sheu E. Y.; Structures and Dynamics of Asphaltenes. New York: Springer: 21-78.
49. Ocaña P. (2006). *Conceptos Fundamentales de Mecánica de fluidos*. McGraw Hill: 25-26.
50. Olmos Montoya Anel Margarita, Carbajal Loredo Ángel. (2012). *Modelo físico de la Reducción de Aceite Remanente por Desplazamiento con Surfactantes*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, D.F.
51. Ospino Caro Teddys Guillermo. (2009). *Aspectos Generales del Daño de Formación por Deposición de Asfaltenos en Yacimientos de Petróleo*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia: 9.
52. PAJ-OSR. (14 de Noviembre de 2013). *pcs.gr.jp*. Obtenido de <http://www.pcs.gr.jp/doc/EMousse/text.htm>
53. Panda Manorama, Din Kabir-ud. (2013). *Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by gemini-conventional mixed surfactant systems*. Journal of Molecular Liquids: 187(1), 106-113.
54. Panuganti Sai R., Tavakkoli Mohammad, Vargas Francisco M., Gonzalez Doris L., Chapman Walter G. (2013). *SAFT model for upstream asphaltene applications*. Fluid Phase Equilibria: 359(1), 2- 16.
55. PEMEX. (08 de Octubre de 2013). *Pemex.com*. Obtenido de http://www.pemex.com/productos/petroleo_crudo/Paginas/default.aspx#Uvh3Jvl50tw
56. Pérez Hernández Iván. (2008). *El costo de la prevención del daño a la formación*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, D.F.
57. Petroleum.co.uk (28 de octubre de 2013). *Petroleum.co.uk*. Obtenido de <http://www.petroleum.co.uk/api>
58. Pirson Sylvain J. (1965). *Ingeniería de Yacimientos Petrolíferos*. Omega, S. A. Trad. Vásquez-Silva Hernando. Barcelona, España: 45-60.
59. PUMPS. (3 de diciembre de 2013). *PumpFundamentals.com* . Obtenido de http://www.pumpfundamentals.com/about_fluids.htm
60. Ramos León Blas Gabriel. (2003). *Estudio de la mojabilidad y ángulo de contacto en sistemas Crudo/Sólido/Fluido*. Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
61. Ramírez Navas Juan Sebastián. (2006). *Introducción a la Reología de los Alimentos*. Universidad del Valle. Combia: 32.
62. Rojas Orlando, Briceño María Isabel, Avendaño Jorge. (2012). *Fundamentos de Reología*. Cuaderno FIRP S521-C. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Esc. de Ing. Química. Mérida, Venezuela.
63. Roussak O.V., Gesser H.D. (2013). *Applied Chemistry: A Textbook for Engineers and Technologists*. Springer Science + Business Media. Nueva York: 41.
64. Salager Jean-Luis. (2002). *Surfactantes Tipos y Usos*. Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Esc. de Ing. Química. Mérida, Venezuela.
65. Salager Jean-Luis, Fernández Álvaro. (2004). *Surfactantes I. Generalidades II. Materias Primas*. Cuaderno FIRP S301-PP. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Esc. de Ing. Química; Lab. de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida, Venezuela.
66. Sánchez Medina Eustaquio. (2010). *Recuperación mejorada por inyección de Álcali, Surfactante y Polímero (ASP)*. Tesis de Maestría de no publicada. UNAM. México, D.F.
67. Sánchez San Román F. Javier. (2011). *Ley de Darcy. Conductividad Hidráulica*. Universidad de Salamanca, Depto. De Geología: 1-11.
68. Sanfeliu T., Ovejero M., De la Fuente, Martín J. D., Salamero M. (2000). *Petrología y caracterización del sistema poroso de las calizas aptienses de Xert (Castellón)*. Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe. Coruña: 25, 349-352 [en línea: <http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/6471/1/CA-25-86.pdf>, consultado: 1 de diciembre, 2013].

69. Savage P. E., Klein M. T. (1989). *Asphaltene reaction pathways, 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin*. Industrial Engineering Chemistry Research: 27(8), 1348-1356.
70. Schlumberger. (4 de diciembre de 2013). *glossary.oilfield.slb.com* . Obtenido de <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/d/dolomitization.aspx>
71. Schorling P.-C., Kessel D.G., Rahimian I. (1999). *Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: 152(1), 95-102.
72. Sheu Eric Y., Mullins Oliver C. (1995). *Asphaltenes Fundamentals and Applications*. Plenum Press. 1ra. Ed. Nueva York, Londres: 4.
73. Speight, J. G. (1994). *Asphaltenes and asphalts. 1. Developments in Petroleum Science*. (T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors). Elsevier Science: Chapter 2.
74. Speight J. G. (1998). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3ra. ed. New York: Marcel Decker Inc.
75. Speight, J. G. (2001). *The Stability/Instability of the Crude Oil System, Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley & Sons, 3ra. edición. Nueva York: 414 - 424.
76. Speight J. G., Moschopedis S. E. (1981). *Chemistry of asphaltenes*. Advances in chemistry series. (M. Joan Comstock, Editor): Chapter 1.
77. Speight J. G., Moschopedis S. E. (1979). *Some observations on the molecular nature of petroleum asphaltenes*. Preprints ACS Division of Fuel Chemistry: 24(4), 910-923.
78. Tojima M., Suhara S., Imamura M., Furuta A. (1998). *Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil*. Catalysis Today: 43(3-4), 347-351.
79. Treiber L. E., Archer D. L., Owens W. W. (1972). *A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil Producing reservoirs*. Society Petroleum Engineering Journal: 531-540.
80. Trejo Zarraga Fernando. (2006). *Cambios estructurales en los asfaltenos durante el hidrot ratamiento catalítico de crudos pesados*. Tesis de Doctorado no publicada. UNAM. México, Distrito Federal: 9-22.
81. UAM. (4 de diciembre de 2013) *uam.es* . Obtenido de http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l16/nota10.html.
82. Yu Bing Song, Dong Hail Liang, Ruan Zhuang. (2008). *Mechanism for calcite dissolution and its contribution to development of reservoir porosity and permeability in the Kela 2 gas field, Tarim Basin, China*. Science in China Series D: Earth Sciences: 51(4), 567-578.
83. Yu Guangzhe, Karinshak Kyle, Harwell Jeff H., Grady Brian P., Woodside Andrew, Ghoshca Moniraj. (2014). *Interfacial behavior and water solubility of various asphaltenes at high temperature*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: 441(1), 378- 388.
84. Yuzhuo Li (2008). *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*. Wiley-Interscience: 734.
85. Xu Wei, Ayirala Subhash C., Rao Dandina N. (2006). *Compositional Dependence of Wetting and Contact Angles in Solid-Liquid-Liquid Systems under Realistic Environments*. The Canadian Journal of Chemical Engineering: 84(1), 44-51.

A black and white photograph of laboratory glassware. In the foreground, a rack holds several pieces of glassware. From left to right, there is a large Erlenmeyer flask partially visible, a graduated cylinder with markings at 10, 20, 30, 40, and 50, and three smaller Erlenmeyer flasks. The glassware is filled with a clear liquid. The background is a plain, light-colored surface.

Capítulo III

Desarrollo Experimental

3.1 Materiales, equipos y reactivos

Tabla 3.1. Material, equipo y reactivos empleados por práctica.

Práctica	Material	Equipo	Reactivos
Extracción de asfaltenos	<ul style="list-style-type: none"> • Contenedor de vidrio ámbar con tapa. • Papel Filtro (poro 45 μm) • Embudo de filtración portamembrana con placa • Matraz kitasato de 4 L. • Barra magnética 	<ul style="list-style-type: none"> • Parrilla con agitador magnético • Rotavapor • Estufa • Balanza analítica 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>n</i>-heptano reactivo analítico. • Petróleo CS. • Petróleo PR.
Extracción de resinas	<ul style="list-style-type: none"> • Contenedor de vidrio ámbar con tapa, 4 L. • Papel Filtro (poro 45 μm). • Embudo Buchner. • Matraz kitasato de 4 L. • Contenedor ámbar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Parrilla con agitador magnético. • Equipo Soxhlet para 1 L. • Rotavapor. • Estufa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Malteno residual. • <i>n</i>-heptano reactivo analítico. • <i>n</i>-hexano reactivo analítico. • Tierra de Fuller. • Cloroformo.
Determinación del tiempo en cambio de mojabilidad	<ul style="list-style-type: none"> • Vasos de precipitado de 30 mL. • Superficies minerales pequeñas de dolomita y calcita. • Matraces volumétricos de 25 y 50 mL. • Pipeta graduada de 10 mL. • Cronómetro. • Termómetro de 100° C. • Cristalizadores para baño María. 	<ul style="list-style-type: none"> • Parrilla eléctrica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua sintética del pozo PR. • Agua sintética CS. • Petróleo del Pozo CS. • Petróleo PR. • Productos químicos a evaluar.
Determinación de la eficiencia de inhibición de agregación y dispersión de asfaltenos	<ul style="list-style-type: none"> • Tubos cónicos de 15 mL con tapa. • Espátula. • Gradilla. • Matraces volumétricos 25 y 50 mL. 	<ul style="list-style-type: none"> • Estufa. • Balanza analítica. • Espectrofotómetro UV-Vis. 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>n</i>-heptano • Tolueno. • Isopropanol. • Sedimento de crudo Jujo. • Asfaltenos obtenidos de P. CS. • Asfaltenos obtenidos de P. PR. • Productos químicos de evaluación.
Evaluación del efecto de productos químicos sobre comportamiento reológico (curvas reológicas de flujo) de aceites	<ul style="list-style-type: none"> • 5 Frascos ámbar de 20 mL. • Perilla. • Pipeta graduada de 5 mL. • 6 Vasos de precipitado de 30 mL. • 2 Matraces volumétricos de 25 mL. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reómetro. 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>n</i>-heptano • Crudo CS. • Crudo PR. • Productos químicos a evaluar.

3.1.1 Datos de las muestras de aceites utilizados

Los aceites de interés utilizados en este estudio fueron de dos campos de pozos petroleros mexicanos, los cuales se denominarán como: CS y PR.

En este apartado se presentan algunos datos importantes de los pozos y por consiguiente de los crudos como su gravedad API, tipo de roca en el campo, etcétera.

A. Crudo CS y PR

La Tabla 3.2 y 3.3 muestran el análisis SARA reportado del crudo CS y PR, respectivamente (*n*-pentano, agente precipitante de asfaltenos)

Tabla 3.2. Análisis del contenido SARA del aceite CS en % p/p.

Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Inorgánicos
15.82	28.54	33.79	21.86	N/D*

*N/D, No determinado

Tabla 3.3. Análisis del contenido SARA del aceite PR en % p/p.

Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	Inorgánicos
41.07	36.66	20.32	1.97	N/D*

*N/D, No determinado

C. Datos del Petróleo Jujo

En la siguiente Tabla se presentan los datos del crudo Jujo a partir del cual se obtuvo su sedimento por centrifugación para ser utilizado en los experimentos de dispersión de asfaltenos.

Tabla 3.4. Análisis SARA del petróleo Jujo

Dato	Valor
Composición / % p/p	
Saturados	71.5
Aromáticos	17.7
Resinas	10.5
Asfaltenos	0.30
Inorgánicos	0.00
Ceras	4.40
Sólidos Orgánicos en suspensión	3.00
Densidad / g/cm³	0.844
° API	35.3

3.1.2 Composición de la salmuera

Salmuera Sintética

Tabla 3.5. Composición química de la salmuera sintética.

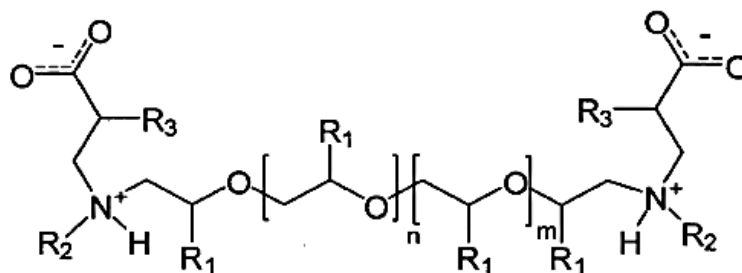
Compuesto	Concentración / gL ⁻¹
NaCl	12.21
Na ₂ SO ₄	0.480
NaHCO ₃	1.478
MgCl ₂ · 6H ₂ O	1.829
CaCl ₂ · 2H ₂ O	122.1
FeCl ₃ · 4H ₂ O	0.005
BaCl ₂ · 2H ₂ O	0.018

3.1.3 Productos Químicos Surfactantes utilizados

Es importante dejar en claro en este apartado que la información aquí mostrada es con la única que se dispone, ya que por propiedad intelectual del Instituto Mexicano del Petróleo no es posible brindar más información para posteriores análisis ya que los surfactantes trabajados se encuentran en proceso de investigación, mejora y desarrollo.

Surfactante Zwitteriónico (Hernández *et al*, 2012)

A continuación se describe la estructura “general” del tipo de líquido zwitteriónico geminal desarrollado en el IMP y utilizado en el presente trabajo. La estructura “específica” no puede ser mostrada en este trabajo debido a que se encuentra en proceso de ser patentada.



Estructura general de los líquidos zwitteriónicos geminales desarrollados en el IMP

Donde:

- R₁ es un radical representado por -H ó -CH₃,
- R₂ es una cadena alquílica o alquénílica, o un grupo cicloalquil ó aril,
- R₃ es un radical representado por -H ó -CH₃,
- n y m pueden tener valores de 1 a 250 dependiendo del peso molecular del poliéter utilizado

Surfactante Amesus 1100 (Y.00123.P.S.)

El Amesus 1100 es un aditivo espumante con propiedades modificadoras de la mojabilidad e inhibidoras de la corrosión desarrollado a partir de complejos supramoleculares derivados de la interacción de la coco-amido-propil hidroxisulfatna con dodecil-a-olefin sulfonato de sodio y dodecilhidroxi sulfonato de sodio, solubles en agua y salmueras que contienn altas cantidades de sólidos totales disueltos e iones divalentes como Ca y Mg. Está diseñado para generar espumas estables y modificar la mojabilidad de litologías heterogéneas a altas temperaturas (hasta 180° C) y altas presiones (hasta 5,000 psi).

El producto tiene la propiedad de controlar la canalización de fluidos en yacimientos carbonatados naturalmente fracturados, altera la mojabilidad de la roca de forma favorable en procesos de recuperación mejorada de aceite crudo y controla problemas de corrosión uniforme que se presentan en aparejos de producción bajo condiciones de alta temperatura y alta salinidad.

La Tabla 3.6 muestra algunas de las propiedades típicas del surfactante Amesus 1100.

Tabla 3.6. Propiedades del surfactante Amesus 1100.

Prueba	Unidades	Método	Especificación
Contenido de activo	% Peso	TGA	28.0 – 30.0
Sólidos	% Peso	Gravimétrico	32.0 – 34.0
Apariencia	N/A	Visual	Líquido viscoso amarillo ámbar
Peso específico 25/4 ° C	N/A	ASTM-D-1298	1.06 – 1.10
Viscosidad a 25° C	cP	Reómetro (20s ⁻¹) o viscosímetro	6,000 mínimo
FTIR	cm ⁻¹	05LA-0618-TEM-MP-02	PASA o NO PASA
pH (Al 10% en solución acuosa)	N/A	ASTM-E-70	6.0 – 10.0
*Estabilidad de la espuma	minutos	Programa experimental	Mínimo 160

*La prueba se realiza a una concentración de 2,000 ppm de IMP-AMESUS-1100

3.2 Procedimientos Experimentales

3.2.1 Extracción de asfaltenos de una muestra de aceite crudo

Preparación de la mezcla

1. Pesar aproximadamente 1 gramo de aceite.
2. Disolver y enjuagar completamente el aceite anterior en 100 ml de *n*-heptano (*n*-C₇).
3. Agitar la mezcla anterior por 15 minutos (preferentemente con agitación ultrasónica).
4. En caso de requerir mayor cantidad de Asfalteno, preparar las proporciones adecuadas de solvente (*n*-C₇) con las cantidades de aceite pesadas previamente, por ejemplo: 5 g en 500 ml de *n*-heptano.
5. Dejar reposar de 18 a 24 horas aproximadamente.

Filtración de la mezcla y obtención de asfaltenos

1. Pesar el papel filtro sobre el que se llevará a cabo la separación.
2. Filtrar la mezcla preparada previamente en un sistema de filtración como el siguiente:

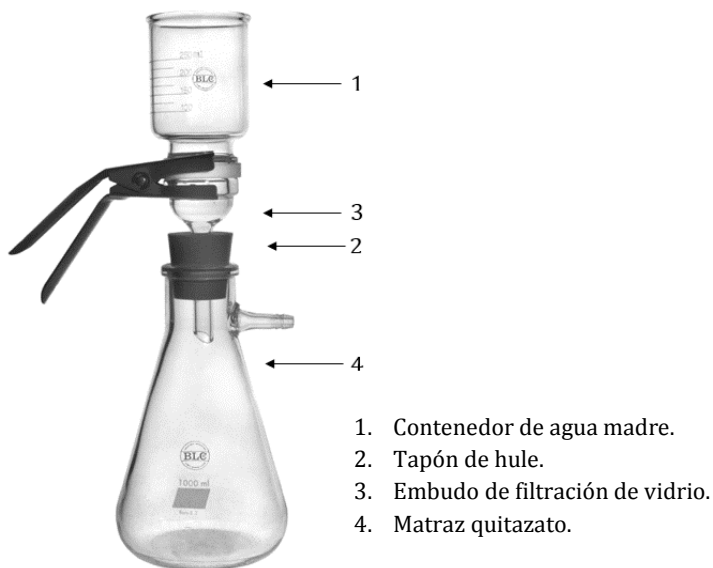


Fig. 3.1. Imagen que muestra el montaje para la filtración de asfaltenos.

3. Una vez filtrados los sólidos, dejar secar e inmediatamente ponerlos en la estufa a 70° C por 24 h aproximadamente.
4. Pesarlos nuevamente y calcular el contenido de asfalteno.

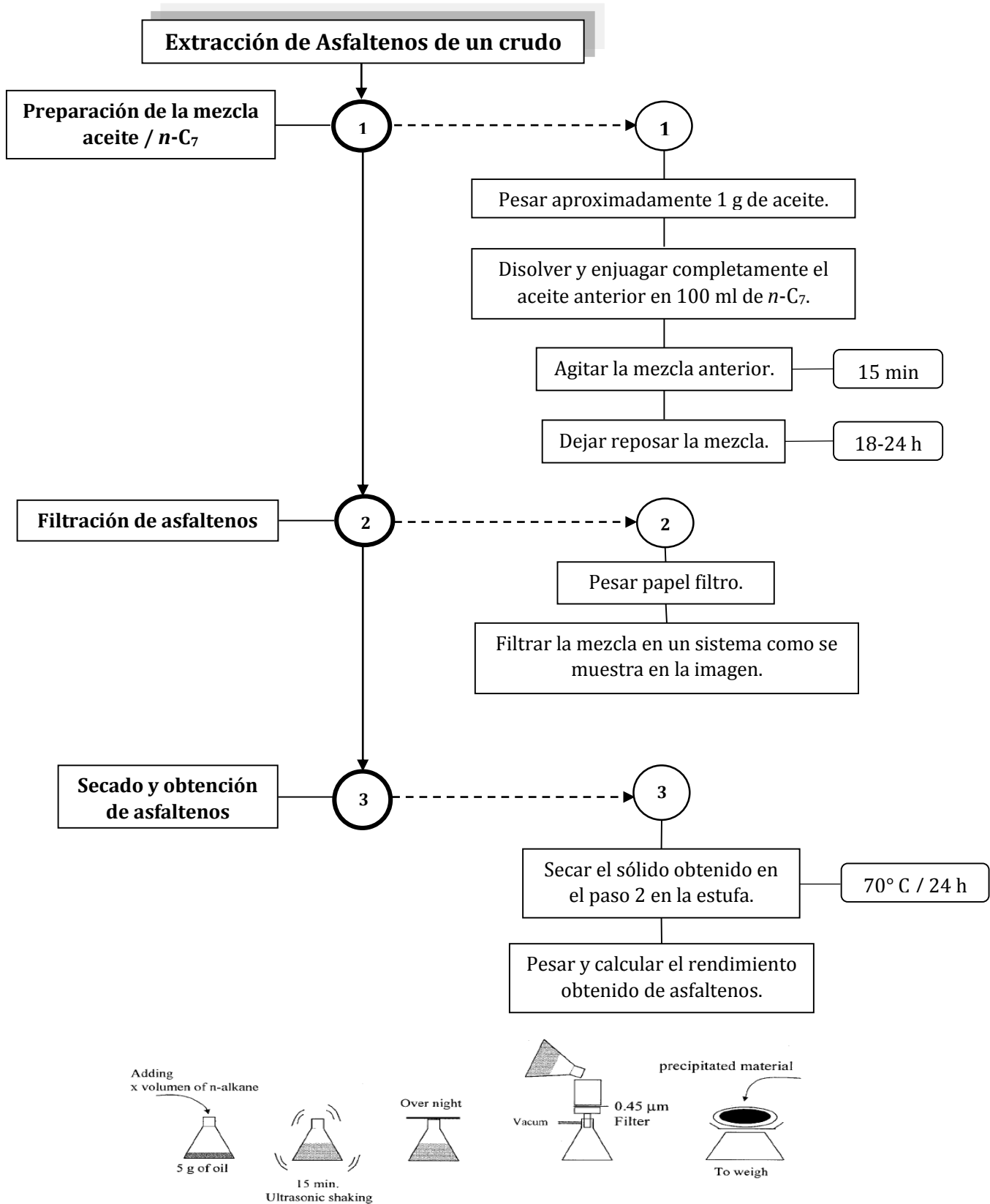


Fig. 3.2. Diagrama de flujo de la extracción de asfaltenos de un crudo y breve descripción gráfica del procedimiento.

3.2.2 Obtención de resinas de maltenos concentrados

Obtención de Maltenos

1. De la extracción de asfaltenos es importante señalar que se tiene que recuperar el solvente (*n*-heptano) de las aguas madres obtenidas durante la filtración de los sólidos por destilación simple a 110° C.
2. El residuo obtenido de la destilación (maltenos o aceite sin asfalteno) es el que se utilizará para esta metodología.

Adsorción de resinas en tierra de Fuller

1. Colocar aproximadamente 20 g de maltenos concentrados en un contenedor de vidrio ámbar.
2. Añadir al mismo la cantidad necesaria de una mezcla 1:1 de *n*-heptano/*n*-hexano en proporción de 1 g de malteno por 150 mL de mezcla de solventes. Para 20 g de malteno se requieren 3 L de mezcla.
3. Posteriormente, agregar a la mezcla el adsorbente (tierra de Fuller) en una relación malteno/adsorbente 1:10. Para 20 g de malteno añadir 200 g de adsorbente.
4. Mantener la mezcla anterior en agitación 24 h a temperatura ambiente.
5. Detener la agitación y filtrar a vacío sobre papel filtro.
6. Secar el adsorbente (tierra de Fuller) en la estufa a 70° C por 24 h.
7. Recuperar la mezcla de disolventes de las aguas madres por destilación.

Obtención de resinas mediante extracción Soxhlet.

1. Preparar un cartucho de papel filtro para extracción Soxhlet y colocar dentro de éste la tierra de Fuller seca.
2. Colocar el cartucho dentro de un Soxhlet e iniciar la extracción como se indica a continuación:

- a) *Primera Etapa:* Lavado de hidrocarburos saturados.
- Primer lavado: Iniciar la extracción con 400 mL de *n*-hexano a 70° C, por 2 horas con agitación continua utilizando barra magnética. Tras el lavado recuperar solvente y desechar las impurezas extraídas.
- b) *Segunda Etapa:* Extracción de resinas.
- Iniciar la extracción con cloroformo durante 6 h a 62° C con agitación magnética moderada constante. Detener la extracción y realizar un cambio de solvente (cloroformo) cada 6 h. Realizar lo anterior de 3 a 4 veces durante 24 h; o bien 2 lavados de 16 horas continuas. Dichos lavados están en función de la coloración del solvente, ya que cuando la coloración sea mínima es indicativo de que la tierra ya casi no tiene resinas. *NOTA:* En todos los casos emplear 400 mL de cloroformo fresco por cada lavado.

Concentrado y secado de extractos

1. Concentrar los productos de extracción obtenidos en la segunda etapa, utilizando rotavapor hasta sequedad.
2. Recuperar los extractos (resinas) de los matraces, usando volúmenes mínimos de cloroformo y trasvasar a un vial de vidrio ámbar previamente pesado.
3. Colocar el extracto recuperado dentro de un desecador para eliminar el exceso de solvente aproximadamente 2 días. Si el producto se encuentra aún muy fluido colocar el producto en estufa a 50° C hasta la evaporación total de cloroformo.
4. Finalmente cuantificar las resinas totales recuperadas.

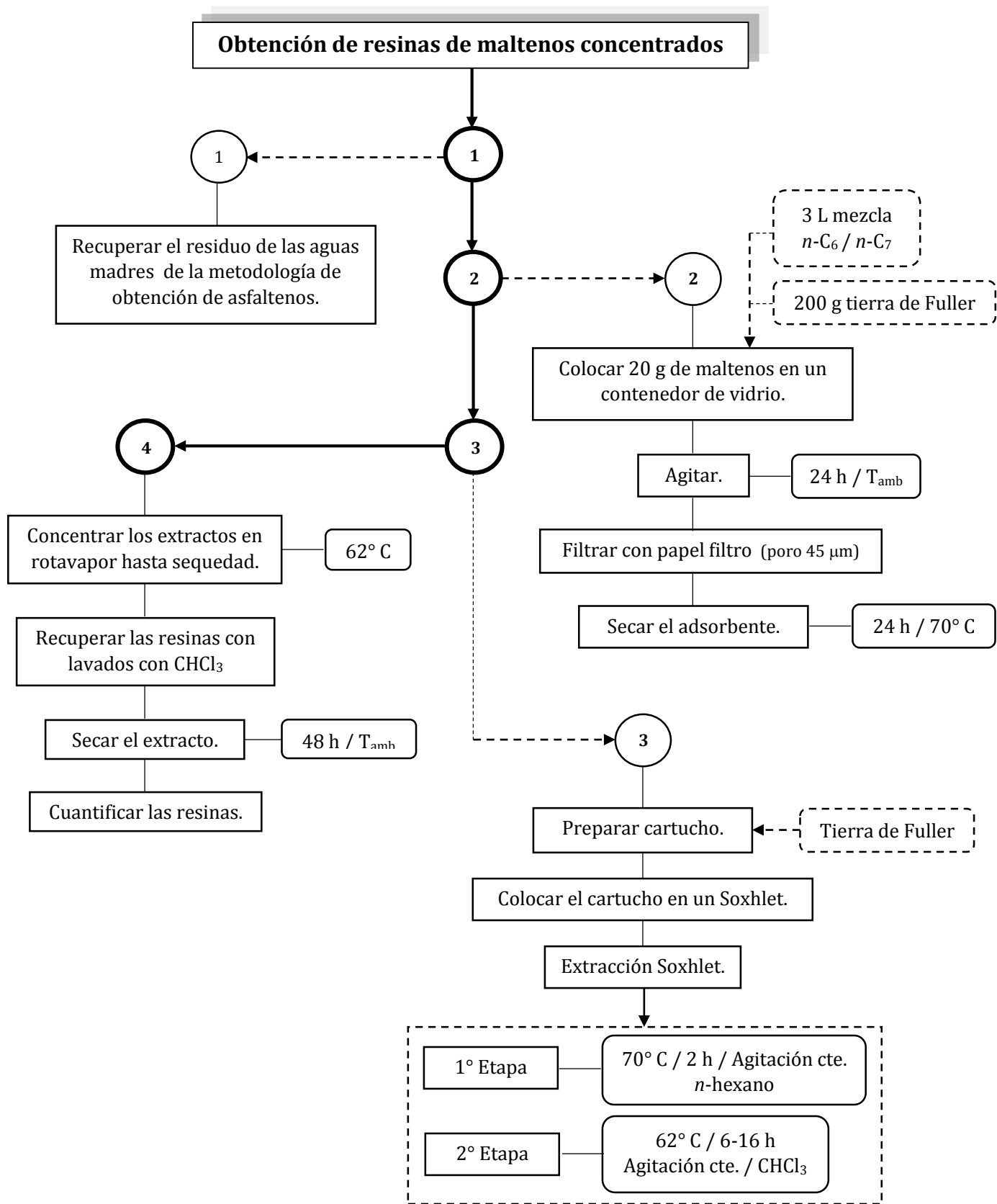


Fig. 3.3. Diagrama de flujo para la obtención de resinas de maltenos concentrados.

3.2.3 Preparación de las curvas de calibración de asfaltenos en tolueno

1. Preparar una solución de 1,000 ppm de asfaltenos sólidos en tolueno.
2. Tomar alícuotas de la solución anterior y aforar cada una a 10 mL en tolueno con el fin de obtener soluciones a distintas concentraciones como se muestra en la siguiente Tabla.

Curva de Calibración directa sin dilución de asfaltenos en tolueno.

Sistema	1	2	3	4	5	Blanco
$V_{\text{alícuota}} / \text{ml}$	0.2	0.6	1.0	1.6	2.0	0
$C_{\text{final}} / \text{ppm}$	20	60	100	160	200	0
$V_{\text{final}} / \text{ml}$	10	10	10	10	10	10
Absorbancia (410 nm)						

3. Obtener el espectro de absorción del sistema más concentrado en un intervalo de λ de 350-600 nm aproximadamente. Determinar la λ_{max} del sistema.
4. Medir la absorbancia a la λ_{max} determinada (aprox. 410 nm) de cada uno de los sistemas y registrarla en la Tabla anterior.
5. Graficar la absorbancia en función de la concentración real de los sistemas.
6. Obtener la regresión lineal de la gráfica anterior y anotar la ecuación calculada.

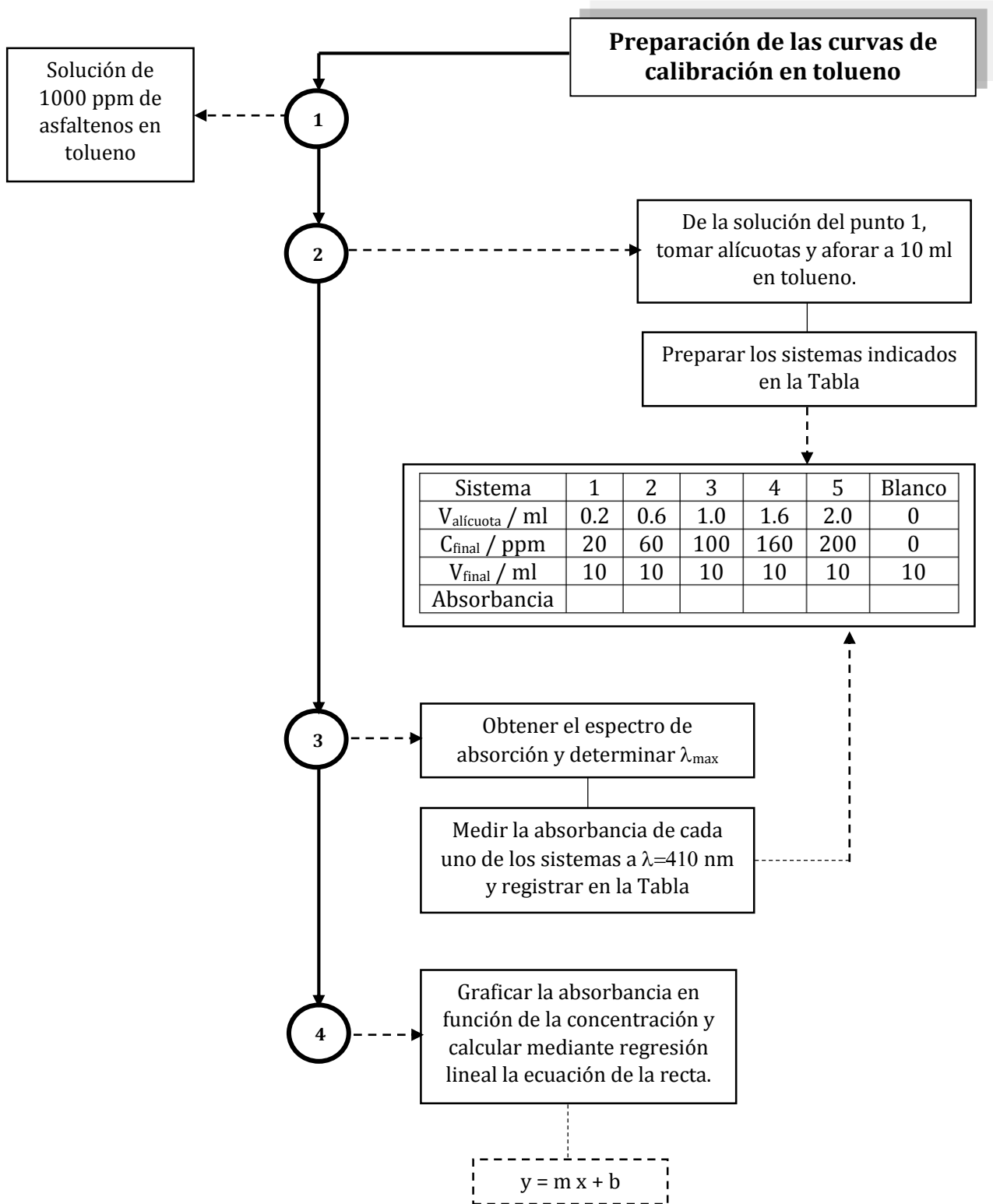


Fig. 3.4. Diagrama de Flujo para la preparación de curvas de calibración de asfaltenos en tolueno.

3.2.4 Determinación del tiempo de modificación de mojabilidad de minerales carbonatados

1. Preparar soluciones de la concentración a evaluar de surfactante en salmuera*.
 2. Colocar sobre la superficie a evaluar (superficie mineral porosa, por ejemplo dolomita), una pequeña gota de aceite crudo en el centro de esta y dejar reposar por 30 minutos.
 3. Colocar 10 mL de cada solución de surfactante en un vaso de precipitado de 30 ml.
 4. Una vez pasados los 30 min, sumergir la roca con el aceite en los 10 ml de solución de surfactante e iniciar la medición del tiempo.
 5. Tomar el tiempo desde la colocación de la roca en los 10 ml hasta que el desprendimiento de la primera gota de aceite toque la superficie de agua. Realizar esto en cada prueba.
 6. Realizar un blanco de prueba con agua sintética sin surfactante.
 7. Realizar la prueba por triplicado.
 8. En caso de observar un desprendimiento por parte de la prueba blanco, restar este tiempo a las pruebas con surfactante.
- Para realizar el experimento a otra temperatura, calentar previamente la solución de los 10 mL en un baño María en un cristizador a la temperatura de trabajo. Esto con el fin de observar el desprendimiento de gota.
 - Verificar que la solución sobre la que se sumergirá la roca esté a la temperatura deseada y no a la del baño María.

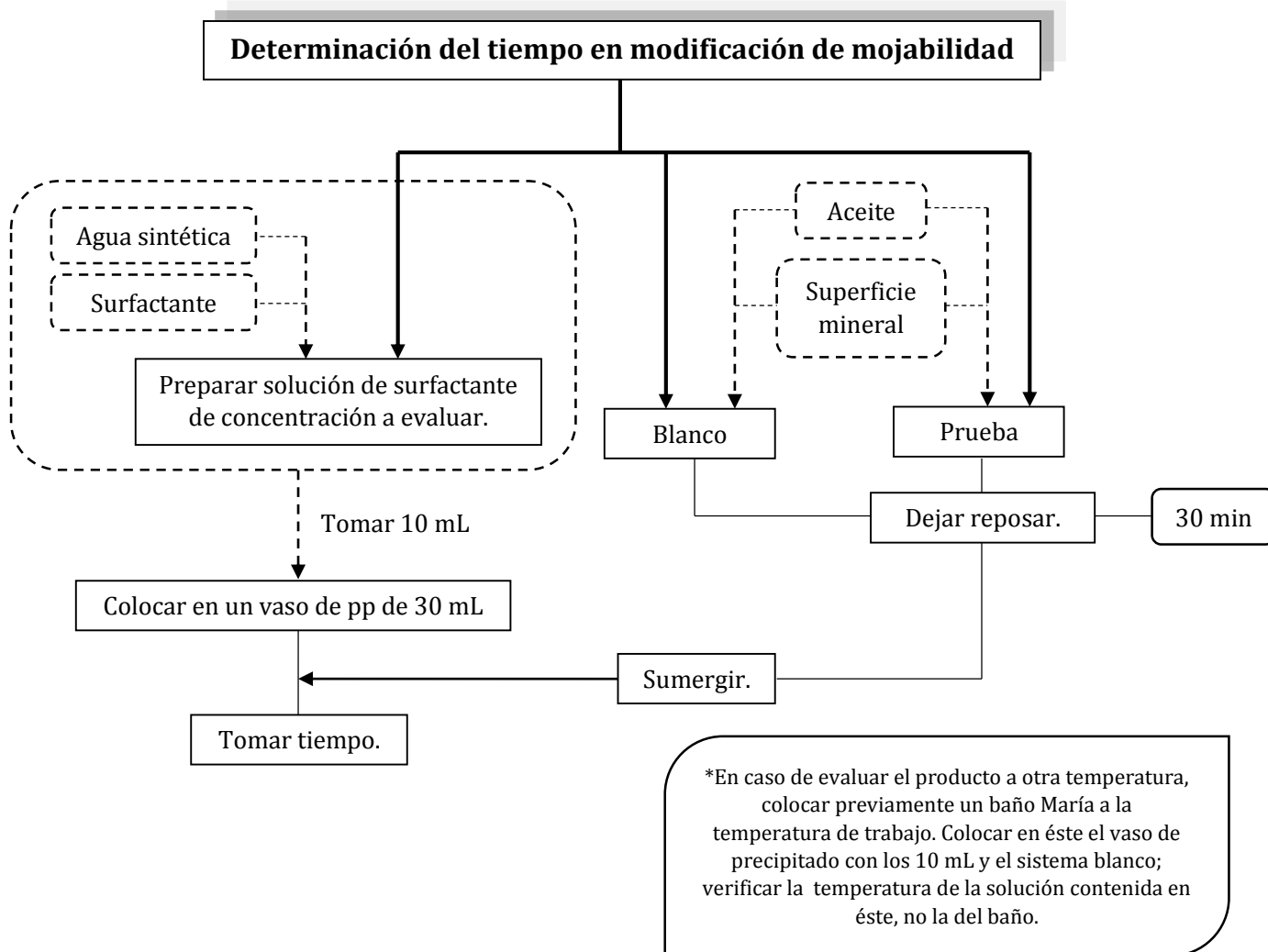


Fig. 3.6. Diagrama de Flujo para la determinación del tiempo en modificación de la mojabilidad en minerales carbonatados.

3.2.5 Determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos

1. Preparar una solución de la concentración a evaluar del producto químico en *n*-heptano, en caso de que el surfactante no se disuelva, agregar unas gotas de isopropanol hasta observar su disolución. Para 500 ppm, agregar aproximadamente 1 mL de isopropanol en 50 mL de solución.
2. Preparar una solución de 5,000 ppm de asfaltenos en tolueno.
3. De la solución anterior tomar 1 mL y llevar a un aforo final de 10 mL en tolueno. Esta solución es la referencia al 100 % de eficiencia del producto.
4. Posteriormente en un tubo cónico preparar una solución agregando 9 mL de la solución del producto químico y 1 mL de la solución de asfalteno (5,000 ppm).
5. Agitar durante 5 min tanto las referencias como la solución de prueba.
6. Dejar reposar ambas soluciones de 18 a 24 h aproximadamente.
7. Tomar 1 mL de los sobrenadantes de la prueba de surfactante y de la referencia y llevar a un volumen final de 5 ml en tolueno.
8. Medir las absorbancias de las soluciones anteriores a 410 nm frente a un blanco de tolueno.
9. Calcular la eficiencia del producto químico con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{A_{\text{prueba}}}{A_{\text{blanco}}} \times 100$$

10. Para llevar la prueba a una temperatura diferente, dejar reposar los tubos en la estufa a la temperatura de evaluación.

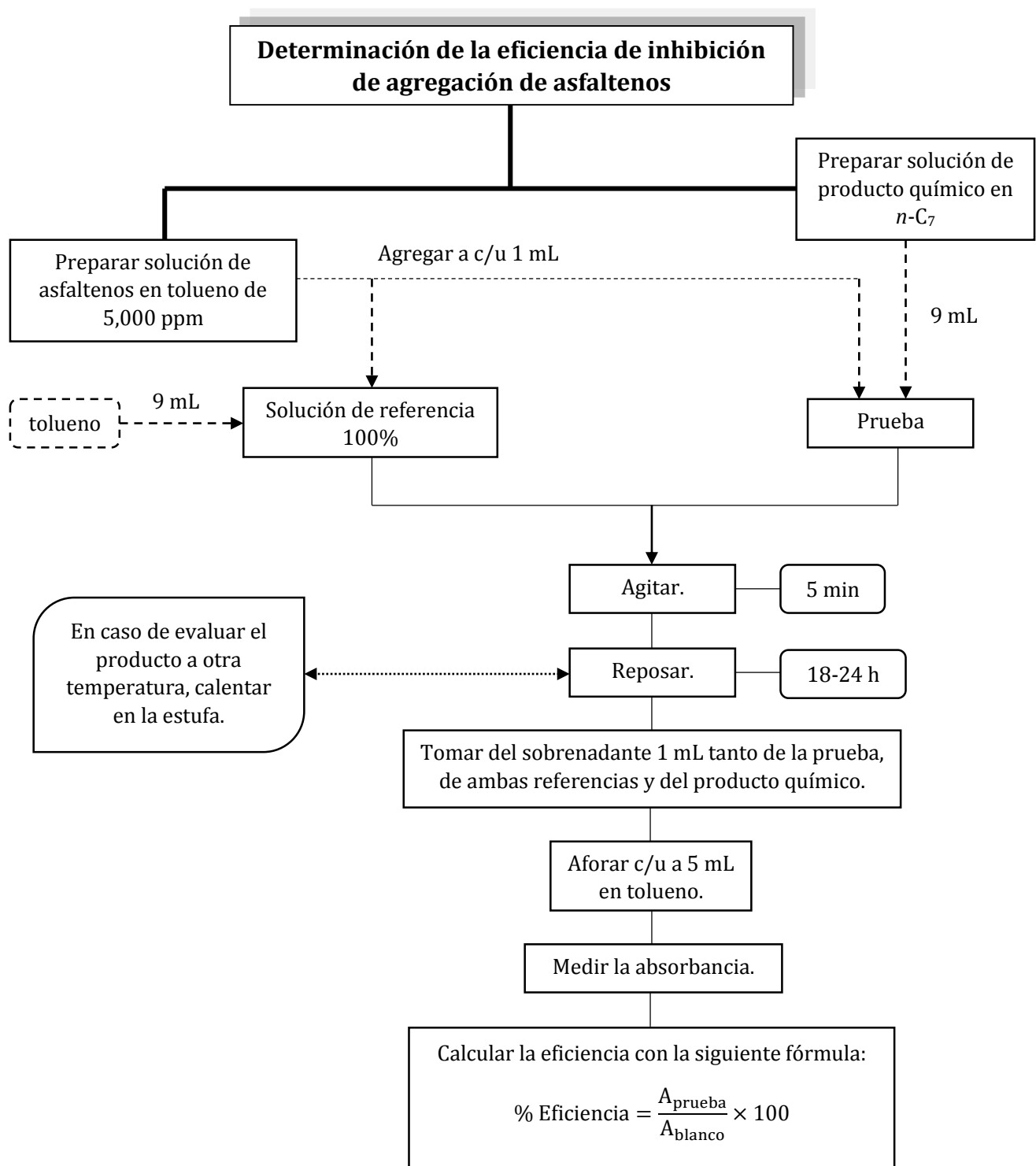


Fig. 3.7. Diagrama de flujo para la determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos.

3.2.6 Determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimentos de petróleo

1. Preparar una solución de la concentración a evaluar del producto químico en *n*-heptano (*n*-C₇). En caso de que el surfactante no se disuelva, agregar unas gotas de isopropanol hasta observar su disolución.
2. Pesar aproximadamente 0.085 g de sedimento en un tubo cónico. Repetir este punto de acuerdo al número de evaluaciones que se desee realizar y uno para la solución de referencia.
3. Agregar a un tubo 10 mL de tolueno, para la solución de referencia,
4. A otro tubo agregar 10 mL de la solución de producto químico.
5. Agitar las soluciones aproximadamente 5 minutos o hasta observar que el sedimento se haya disuelto o las soluciones se observen homogéneas.
6. Dejar reposar las soluciones de 18 a 24 h aproximadamente.
7. Tomar 1 mL de los sobrenadantes de la prueba de surfactante y de la referencia y llevar a un volumen final de 5 ml en tolueno.
8. Medir las absorbancias de las soluciones anteriores a 410 nm frente a un blanco de tolueno.
9. Calcular la eficiencia del producto químico con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{A_{\text{prueba}}}{A_{\text{blanco}}} \times 100$$

10. Para llevar la prueba a una temperatura diferente, dejar reposar los tubos en la estufa a la temperatura de evaluación.

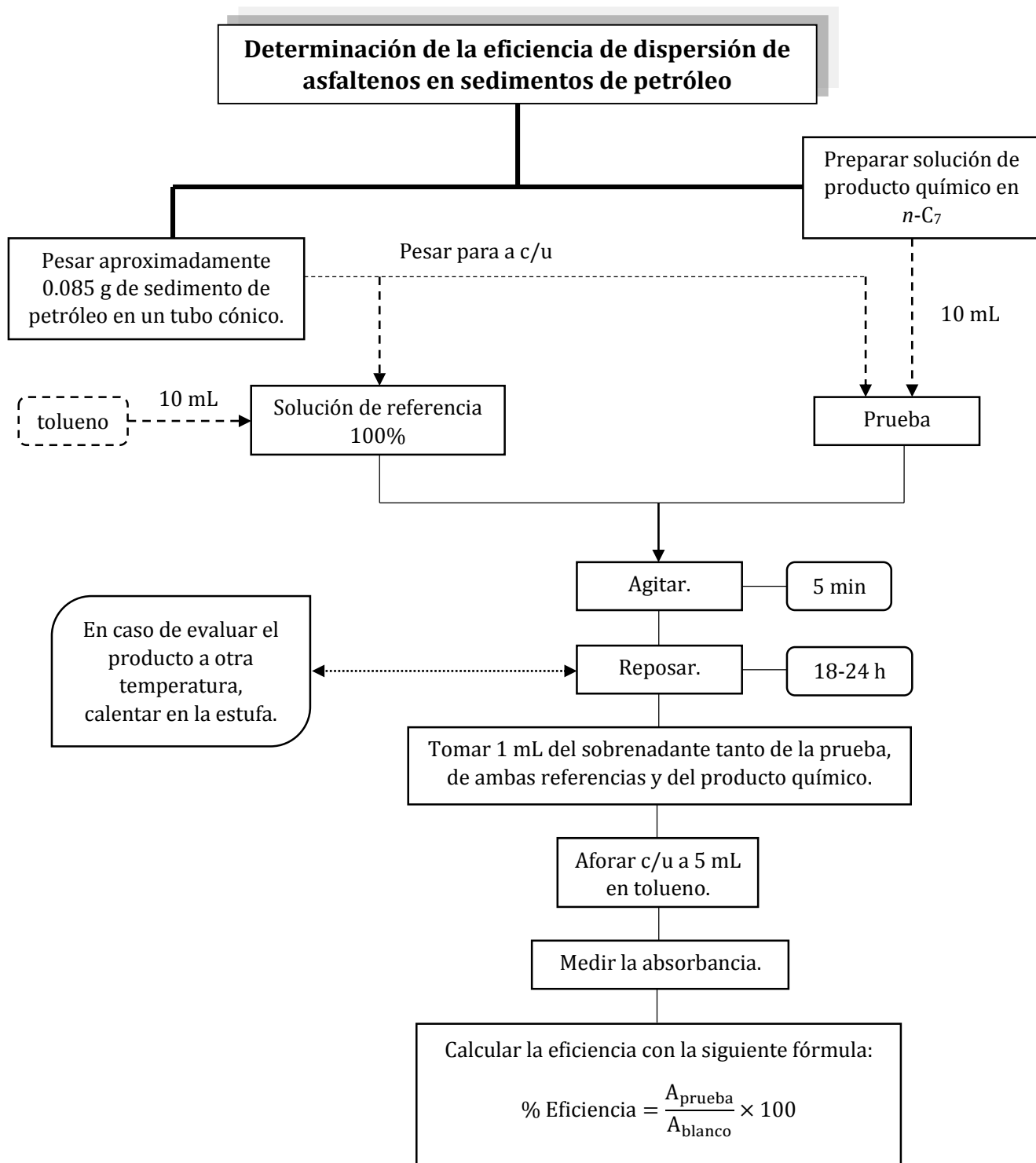


Fig. 3.8. Diagrama de flujo para la determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimentos de petróleo.

3.2.7 Evaluación del efecto de productos químicos sobre comportamiento reológico (curvas reológicas de flujo) de aceites

Preparación de soluciones

1. Preparar una solución 1:10 de isopropanol en *n*-heptano.
2. Preparar soluciones de los surfactantes de la concentración a evaluar, por ejemplo, 1000 y/o 2000 ppm utilizando para su disolución la mezcla preparada en el punto 1.
3. Colocar en un frasco ámbar una muestra de aproximadamente 15 mL de crudo CS. Realizar lo mismo en los otros dos frascos restantes.
4. A uno de ellos agregar 0.5 mL de la mezcla 2-propanol/*n*-heptano, mientras que a otro 0.5 mL de la solución de surfactante preparada en el punto 2.
5. Agitar las últimas dos soluciones. La que contiene la mezcla de 2-propanol será el blanco de referencia mientras la que contiene al surfactante será la prueba a evaluar.

Evaluación de la viscosidad

1. Verificar si el crudo a evaluar es fluido o muy viscoso. En caso de ser el primero, ajustar físicamente el reómetro con la *geometría de vasos concéntricos*; o en su defecto, de ser muy viscoso, colocar la *geometría de placas paralelas*. Por ejemplo, para el crudo CS se utiliza la última, ya que es un aceite muy viscoso. En la siguiente página se muestra la Figura con imágenes del reómetro utilizado y sus respectivas geometrías.
2. Tomando en cuenta el punto 1, las indicaciones del equipo (reómetro) y sus especificaciones (verificación de funcionamiento del compresor, flujo de agua, aire, etc.), encenderlo.
3. Una vez abierto el software del equipo, iniciar una medición de viscosidad en función de la velocidad de corte a temperatura constante. En este caso, se iniciará a temperatura de 25° C.
4. Especificar en el mismo software los puntos de medición deseados para la velocidad de corte, por ejemplo, 50 puntos.
5. Obtenida la gráfica anterior, realizar el mismo procedimiento a otra temperatura que a la que se desee evaluar el producto, por ejemplo: 40, 50 y/o 60 °C, etcétera.
6. Terminado el trabajo, en caso de estar caliente el equipo esperar su enfriamiento.
7. Apagar y limpiar adecuadamente.



Fig. 3.9. Reómetro utilizado donde se muestra la geometría de placas paralelas.

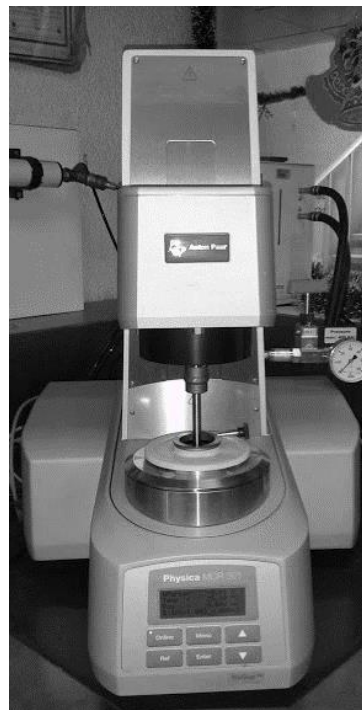
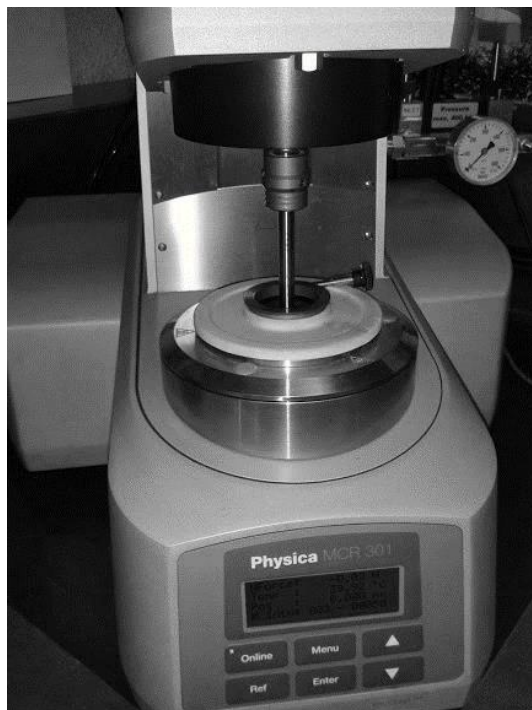


Fig. 3.10. Reómetro utilizado donde se muestra la geometría de vasos concéntricos.

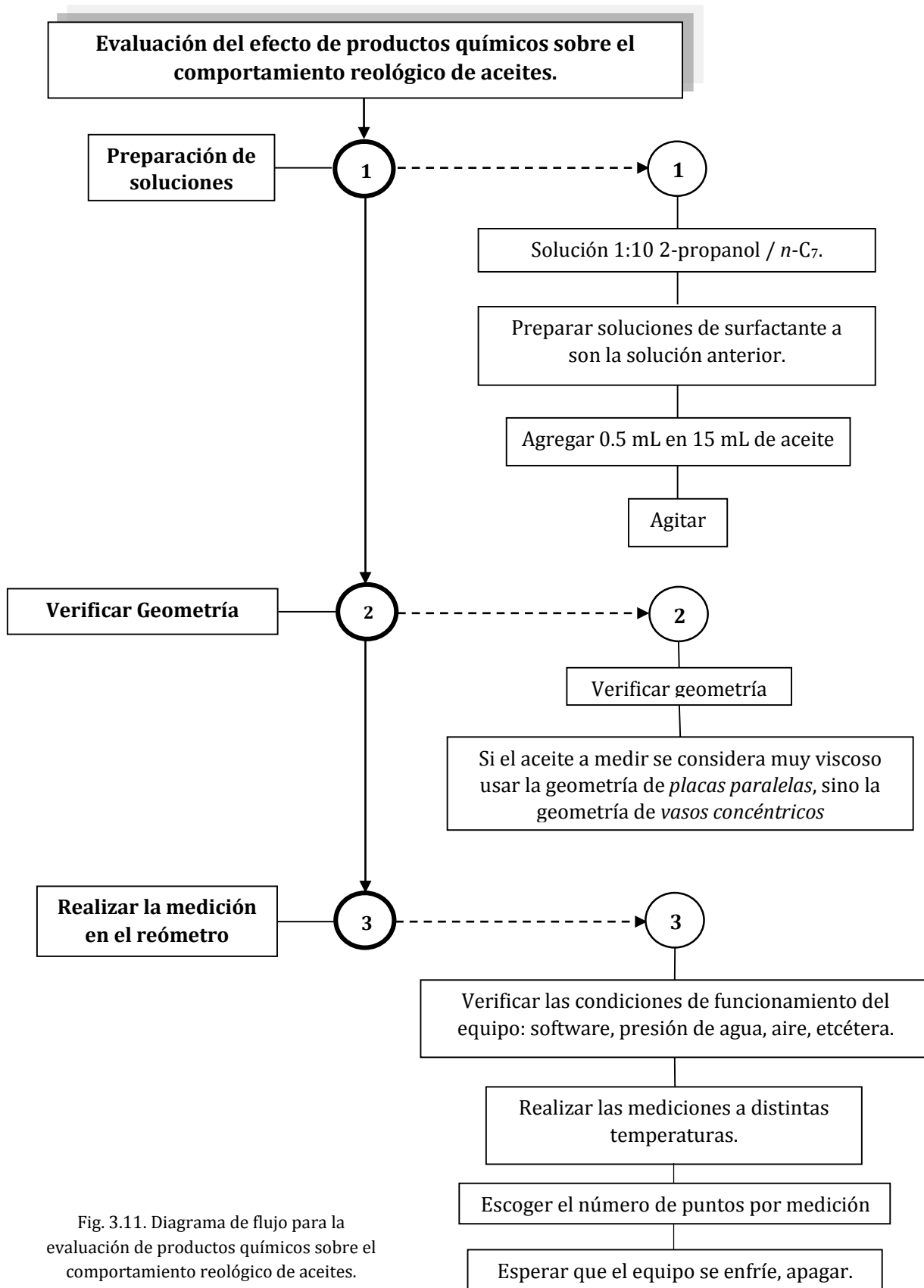
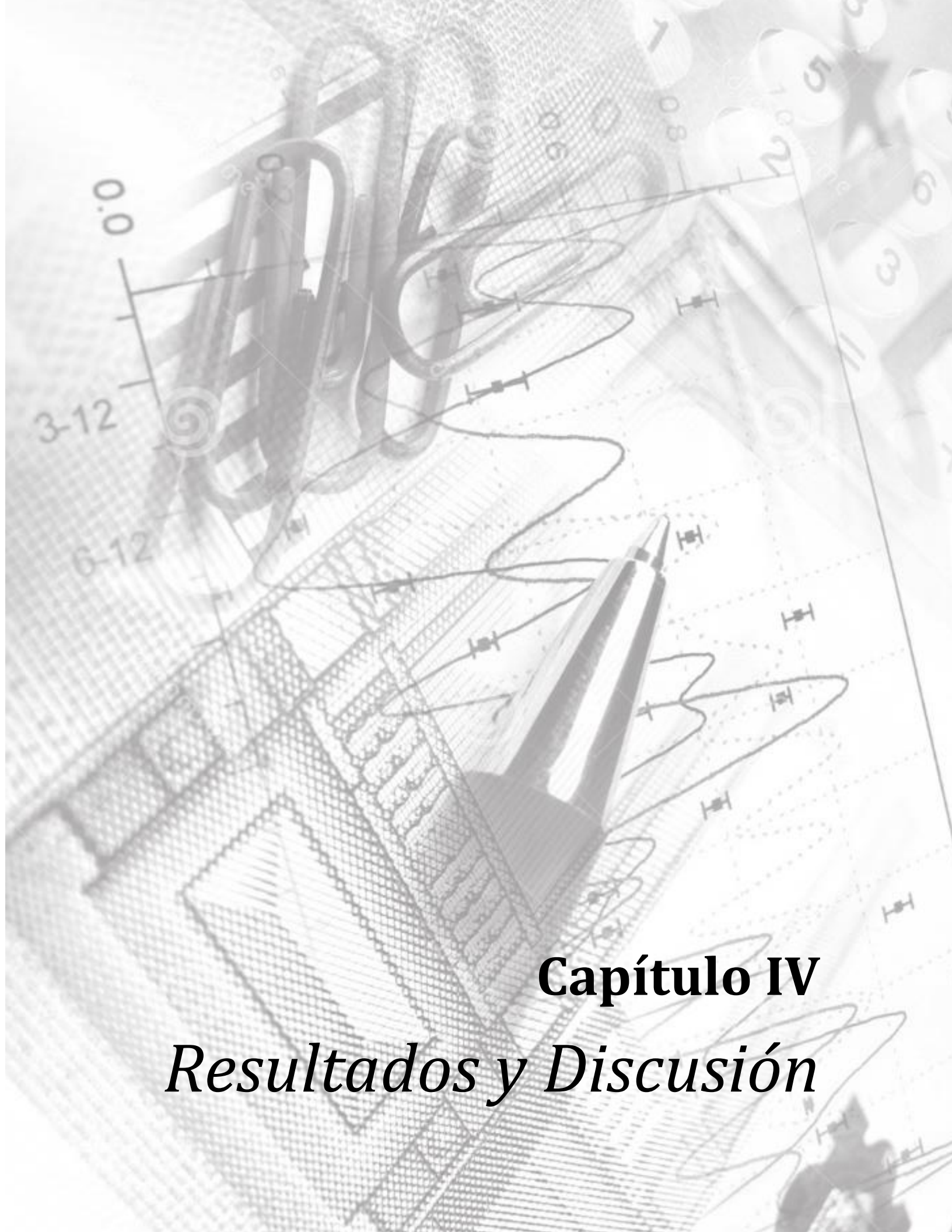


Fig. 3.11. Diagrama de flujo para la evaluación de productos químicos sobre el comportamiento reológico de aceites.

Bibliografía y Referencias

1. Hernández Altamirano Raúl, Zamudio Rivera Luis Silvestre, Mena Cervantes Violeta Yasmín, Beltrán Conde Hiram Isaac, Durán Valencia Cecilia de los Ángeles, López Ramírez Simón, Buenrostro González Eduardo. (2012). *Composición Base de Líquidos Zwitteriónicos Geminales como modificadores de la Mojabilidad en Procesos de Recuperación Mejorada de Petróleo*. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, PCT. No. de Publicación: WO 2012/064168 A1.
2. Y.00123.P.S. (s.f.). *Proceso de RM en yacimientos carbonatados fracturados de alta salinidad y temperatura con base en el diseño, desarrollo y escalamiento de productos químicos AD-HOC*. México.



Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1 Separación y extracción de asfaltenos de los aceites crudos PR y CS

Siguiendo la metodología planteada en el capítulo III, se eligió como solvente para la extracción de asfaltenos el *n*-heptano, ya que como se indica en el capítulo II, la elección del agente precipitante de los asfaltenos es una parte medular para su separación. Y siguiendo el orden, según la literatura citada, las sustancias que precipitan asfaltenos en mayor cantidad van de acuerdo al siguiente orden:

Olefina terminal < *n*-Parafinas < iso-Parafinas

Respetando lo anterior, se dispuso de *n*-heptano, pues según Tojima *et al* (1998) empleando este solvente se obtiene buena repetibilidad si se llevan a cabo varias extracciones.

Molecularmente, según el modelo de micelización, el mecanismo se basa en las interacciones de naturaleza repulsiva entre las resinas adsorbidas en la superficie de los pequeños agregados de moléculas de asfaltenos, que evitan o limitan el crecimiento de los agregados. Por lo que es una manera de explicar el uso de un alcano lineal como lo es el heptano, ya que este mecanismo depende de la concentración de resinas en el aceite y de la fracción de sitios ocupados por éstas en las superficies de los asfaltenos. Al adicionar heptano al crudo, dada su polaridad y semejanza con las cadenas de tipo lineal típicas en moléculas de resinas, el *n*-C₇ tiende a disolver las resinas y con ello modificar la concentración de las mismas en el aceite lo que ocasiona que la cantidad de resinas adsorbidas en la superficie asfáltica disminuya al punto de permitir que las partículas o moléculas asfálticas se aproximen lo suficiente entre sí para poder asociarse y generar agregados más grandes, rompiendo la estabilidad de la suspensión y provocando su precipitación.

Experimentalmente se ha observado que en muchos casos entre mayor sea la proporción resinas - asfaltenos en un petróleo crudo, mayor será la estabilidad del sistema coloidal asfaltano-aceite.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos durante la separación de asfaltenos en aceite CS con *n*-C₇.

Tabla 4.1. Contenido de asfaltenos en aceite crudo CS.

Fecha de extracción	Mezcla	Aceite / g	Volumen de n-C ₇ / L	Asfalteno obtenido / g	% Asfalteno en el aceite	Asfalteno recuperado / g
14/03/2013	1	30.0911	3.00	5.9216	19.679	5.8187
15/03/2013	2	15.3175	1.53	3.0444	19.875	2.9837
19/03/2013	3	23.1023	2.30	4.3350	18.764	4.2965
20/03/2013	4	24.5208	2.45	4.6923	19.136	4.6517
05/06/2013	5	30.5900	3.10	6.1360	20.058	6.0500

A continuación se muestra una gráfica de la variación del porcentaje de asfalteno contenido en el aceite. En ella se puede notar que la variación en el contenido de asfalteno fue reproducible durante las cinco extracciones llevadas a cabo.

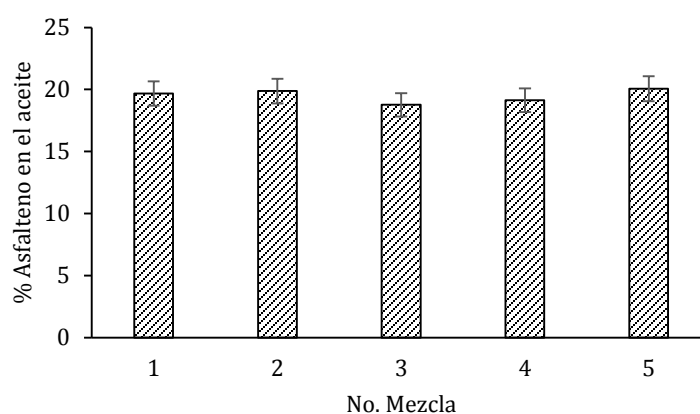


Fig. 4.1. Gráfica que muestra los datos de la Tabla 4.1.

Por otro lado, en la Tabla 4.2 se muestran los resultados para el segundo aceite, PR.

Tabla 4.2. Contenido de asfaltenos en aceite crudo PR.

Fecha de extracción	Mezcla	Aceite / g	Volumen de n-C ₇ / L	Asfalteno obtenido / g	% Asfalteno en el aceite	Asfalteno recuperado / g
11/03/2013	1	35.0100	3.50	0.7603	2.1716	0.5539
02/04/2013	2	24.1001	2.40	0.6187	2.5672	0.6036
16/05/2013	3	35.0109	3.50	0.9181	2.6220	0.8835

Nuevamente, en la Figura 4.2 se muestra la gráfica de los porcentajes de asfalteno obtenido en el aceite PR. De igual forma se observa la reproducibilidad de la obtención de asfaltenos.

En ambas Tablas se muestran los resultados obtenidos de la extracción de asfaltenos para ambos aceites, notándose que el crudo CS tiene un contenido de asfaltenos promedio de **19.25 %**, mientras que el segundo **2.013 %**.

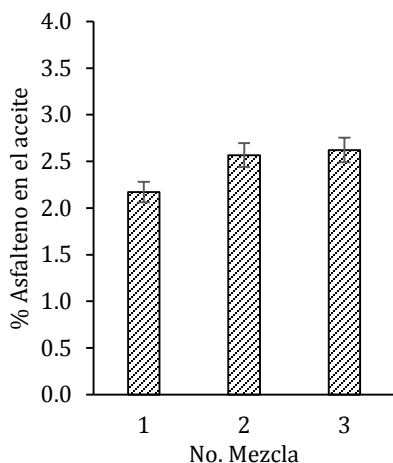


Fig. 4.2, Gráfica que muestra los datos de la Tabla 4.2.

Durante el desarrollo de la metodología se optó por llevar a cabo una relación de agente precipitante ($n-C_7$) de 100 ml por cada gramo de aceite con el fin de que al tener mayor tiempo de contacto exista cantidad suficiente de precipitante que propicie la precipitación de una mayor cantidad de asfaltenos; bajo este concepto, se justifica el uso de la misma relación para el aceite PR: conservar una similitud en la metodología empleada.

Continuando el análisis en base a los factores que afectan la extracción de asfaltenos en el laboratorio, otro importante es el tiempo de reposo. Variando un poco lo indicado en la literatura, el tiempo de contacto que se maneja fue de 24 horas a temperatura ambiente, pues como se indicó antes, este tiempo en conjunto con la cantidad de precipitante propiciarían una mejor obtención de asfaltenos sin dejar a un lado a un factor más: la temperatura; ya que también afecta la precipitación de estas especies químicas, pues *se ha demostrado que la solubilidad de los asfaltenos tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura, lo cual provoca que se afecte el equilibrio en el seno del crudo, originando con ello la precipitación de los mismos* (Speight & Moschopedis, 1981). Con lo que se eligió trabajar a temperatura ambiente.

4.2 Separación y extracción de resinas de maltenos PR y CS

Para la extracción de resinas se llevó a cabo el procedimiento descrito en el capítulo III. Siguiendo la metodología mencionada se obtuvieron los resultados mostrados en las Tablas 4.3 y 4.4 para los crudos CS y PR, respectivamente:

Tabla 4.3. Contenido de resinas obtenido de maltenos de crudo CS.

No.	Masa de Malteno / g	Masa de resina / g	Porcentaje de resina obtenida en la masa de malteno
1	20.63	3.9629	19.2094
2	20.39	3.4389	16.8656

Tabla 4.4. Contenido de resinas obtenido de maltenos de crudo PR.

No.	Masa de Malteno / g	Masa de resina / g	Porcentaje de resina obtenida en la masa de malteno
1	20.08	3.0344	15.1115
2	19.84	2.9841	15.0408

En la Tabla 4.3 se muestra el porcentaje obtenido de resinas para el crudo CS. Tomando en cuenta los porcentajes obtenidos, el contenido promedio de resinas en el crudo CS por masa de malteno es **18.0375 %**. En la Tabla 4.4 se presenta un caso similar para el crudo PR a lo que se tiene un porcentaje promedio de resinas de **15.0761 %**.

4.3 Preparación de Curvas de Calibración de asfaltenos de ambos aceites: CS y PR

Para la medición de las pruebas que más adelante se analizan, se prepararon 2 curvas de calibración de asfaltenos de ambos crudos. Dichos sistemas se prepararon en tolueno, pues las pruebas se realizan en este solvente, además de ser más polar que los saturados ($n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_6$, etc.) que precipitan los asfaltenos. Las curvas de calibración realizadas fueron del tipo directas sin dilución.

Dadas las condiciones descritas en el capítulo anterior, se determinó experimentalmente el espectro de absorción de los asfaltenos de cada crudo como se muestra en la Figura 4.3.

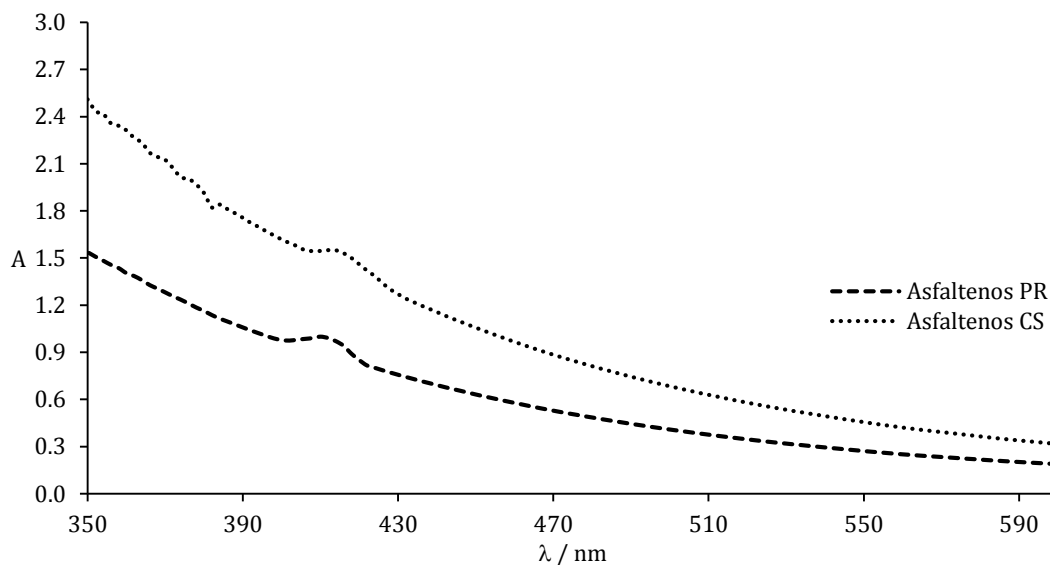


Fig. 4.3. Espectros de absorción de asfaltenos en tolueno: CS (113 ppm) y PR (60 ppm).

En los espectros de absorción se observa la longitud de onda máxima, $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ responsable de la banda de Soret. Según Miller *et al* (1999), esta banda se identifica por la absorción aproximadamente a 410 nm debido a que cerca del 10% del residuo de Ni y V está presente en la fracción de asfaltenos no coloidales en las que son características las petroporfirinas de estos metales.

Por tal motivo, $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ fue la longitud utilizada para medir las series de sistemas de ambas curvas. En la Figura 4.4 y 4.5 se muestran los datos experimentales y curva de calibración de los asfaltenos de crudo CS y PR en tolueno, respectivamente.

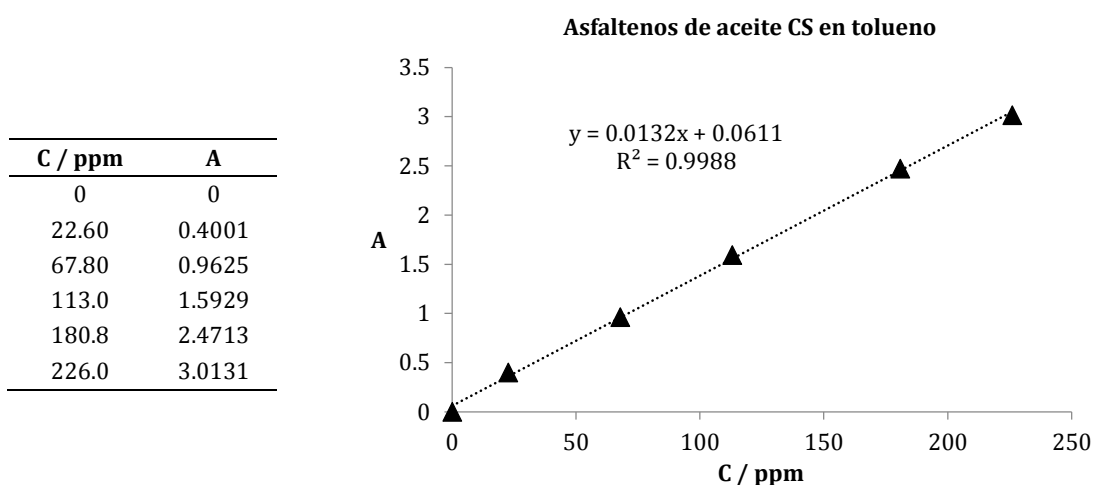


Fig. 4.4. Datos experimentales y gráfica de la curva de calibración de asfaltenos CS en tolueno.

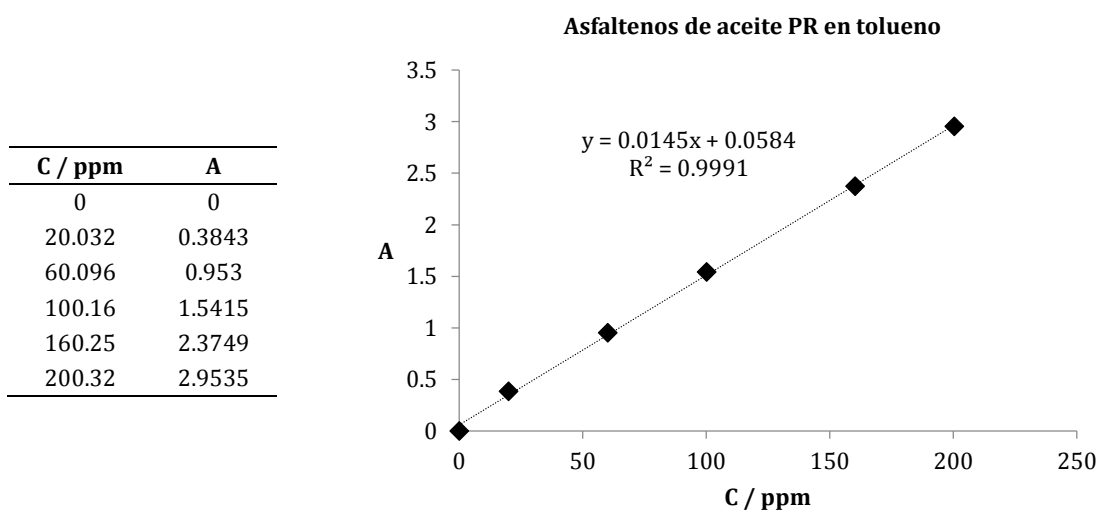


Fig. 4.5. Datos experimentales y gráfica de la curva de calibración de asfaltenos PR en tolueno.

Por tanto, se utilizarán las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración para el cálculo de posteriores concentraciones en las metodologías experimentales de determinación de eficiencias de productos químicos en inhibición de agregación y dispersión de asfaltenos descritas en el capítulo anterior.

4.4 Pruebas de solubilidad de los productos químicos a evaluar

Durante el desarrollo del proyecto y propiamente de los experimentos realizados se llevaron a cabo pruebas de solubilidad directas e indirectas, de las cuales se enlistaron los resultados de las mismas en la Tabla 4.5 de ambos productos químicos.

Tabla 4.5. Resultados de las pruebas de solubilidad de los productos químicos: Zwitteriónico y Amesus 1100.

Disolvente	Producto	
	Zwitteriónico	Amesus 1100
Agua Bidestilada	Sí	Sí
Agua Sintética PR	No	Sí
Agua Sintética CS	No	*
Agua Sintética Jujo	No	*
Agua Potable	Sí	*
Tolueno	No	*
Isopropanol	*	*
Heptano (<i>n</i> -C ₇)	No	*
1:10 ; 2-propanol/ <i>n</i> -C ₇	Sí	Sí

* No determinado

4.5 Determinación de la eficiencia de inhibición de agregación de asfaltenos de ambos aceites crudos

Durante esta prueba se evaluó la capacidad del producto químico zwitteriónico para inhibir la agregación de asfaltenos, dando como resultado el porcentaje de eficiencia del producto respecto al porcentaje de asfalto precipitado. La metodología se describe en el capítulo III. Cabe mencionar que no se evaluó la capacidad de inhibición del tensoactivo AMESUS 1100, ya que éste no es soluble en *n*-C₇, como se indica en la Tabla 4.5, lo cual resulta inconveniente para realizar esta evaluación.

La prueba se realizó a dos temperaturas: temperatura ambiente y a 90° C. Bajo esta premisa, se inicia el análisis con los asfaltenos del crudo CS. Los resultados experimentales que se obtuvieron se presentan en la Figura 4.6. Es importante señalar que se presenta el promedio

obtenido de las pruebas que se realizaron por duplicado. Así, graficando la eficiencia (%) en función de la concentración (ppm) del producto químico se tiene que:

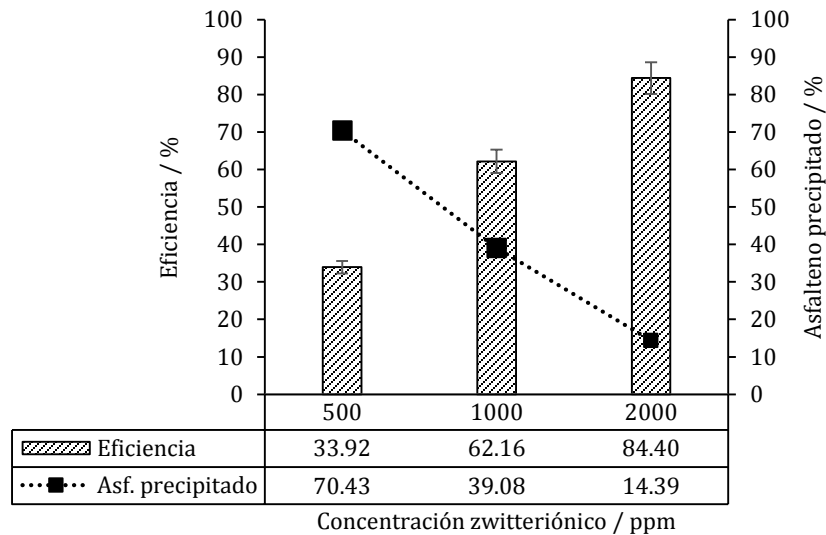


Fig. 4.6. Gráfica que muestra el efecto de la concentración en la eficiencia del producto sobre los asfaltenos CS a temperatura ambiente.

En la Figura 4.6 se ve claramente que a mayor concentración de producto químico zwitteriónico se incrementa la eficiencia de este sobre la inhibición de agregación de asfaltenos en los sistemas modelo evaluados y evidentemente disminuye el porcentaje de asfalto precipitado. Por otro lado y con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura, la prueba se realizó siguiendo la misma metodología y dejando los sistemas en reposo a 90° C; obteniendo los siguientes resultados:

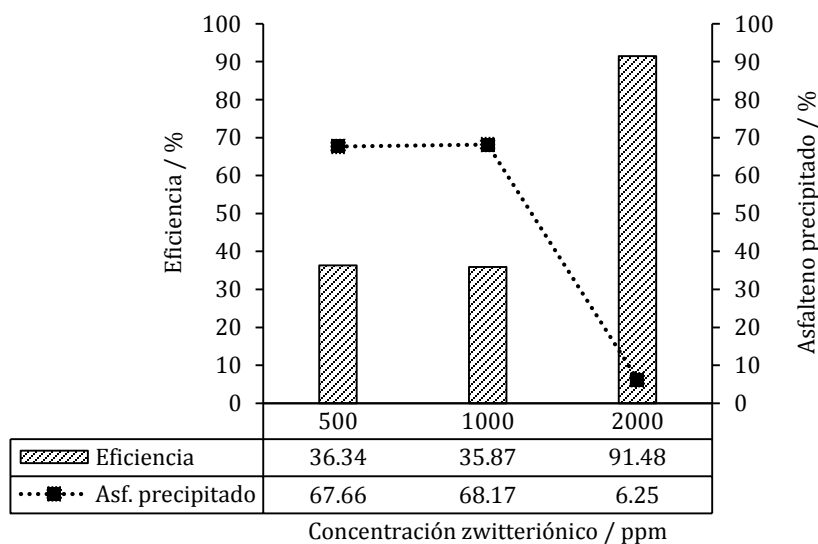


Fig. 4.7. Gráfica que muestra el efecto de la concentración en la eficiencia del producto sobre los asfaltenos CS a T=90° C.

Al igual que los resultados obtenidos a temperatura ambiente y presentados en la Figura 4.6, se puede observar que a mayor concentración del producto químico, la eficiencia en la inhibición de agregación de asfaltenos mejora notablemente, específicamente a la concentración máxima utilizada, 2000 ppm. Tras analizar ambas temperaturas, en la Figura 4.8 se comparan cada una ellas y sus respectivas concentraciones.

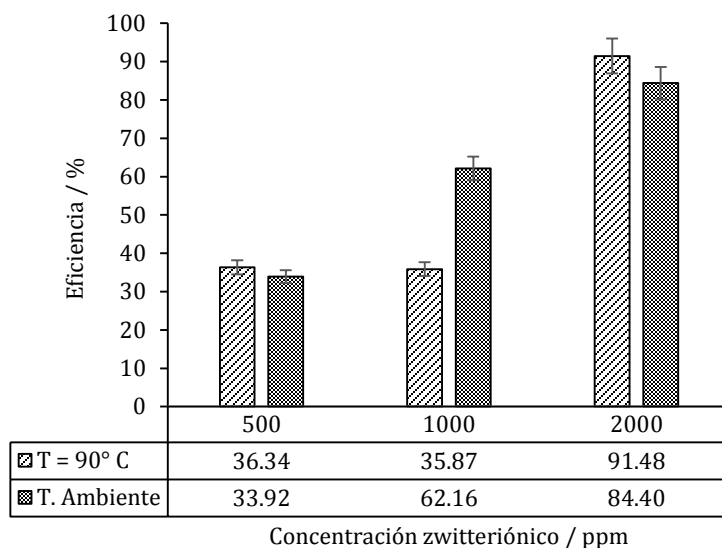


Fig. 4.8. Gráfica que compara las eficiencias del producto a ambas temperaturas para los asfaltenos del crudo CS.

Mena *et al* (2013) realiza esta misma prueba, tratando que el producto químico que evalúan impida la agregación de asfaltenos, disolviendo el producto en un entorno precipitante. Mencionan que el éxito de la química del producto depende en gran medida de la rapidez con la que la cabeza polar del producto químico pueda encontrar grupos polares presentes en asfaltenos, pero lo más importante en lo que esto respecta es que la cabeza sea capaz de interactuar con especies de asfaltenos (por efecto de la temperatura). Ellos comparan su experimento con sustancias químicas de referencia. Mencionan que el bajo rendimiento relativo en su estudio podría ser atribuido a la ausencia de un efecto estérico generado por el compuesto evaluado.

Bajo el concepto del párrafo anterior, la mejoría de la eficiencia a alta temperatura ($T=90^{\circ}\text{C}$) principalmente a la concentración de 2000 ppm de producto químico mostrada en Figura 4.28 se deba probablemente a que la energía a 90°C propicia una mayor interacción entre partículas y con ello un acercamiento de los grupos polares del producto químico con los grupos polares

de los asfaltenos, lo que conllevó a un mejor impedimento de agregación entre moléculas de asfaltenos, aumentando la concentración en solución resultando en una mejor eficiencia. Aunado a esto, el incremento en la temperatura puede disminuir por si mismo la agregación de asfaltenos (Buenrostro *et al*, 2004), por lo que la combinación de ambos factores: producto químico e incremento de temperatura inhiben sinérgicamente de una manera mas eficiente la agregación de asfaltenos. El efecto inverso, es decir una mayor eficiencia del producto a menor temperatura, a la concentración de 1000 ppm mostrado en Figura 4.28, puede estar relacionado con la naturaleza molecular de la estructura del asfalteno, su estado de agregación e interacción con el producto químico bajo esas condiciones de concentración y temperatura.

Posteriormente se realizó la misma prueba con los asfaltenos CS, pero evaluando ahora como producto inhibidor las resinas del mismo aceite. De igual forma se llevaron a cabo las pruebas a las mismas concentraciones: 500, 1,000 y 2,000 ppm a ambas temperaturas, ambiente y 90 °C. En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran los resultados de esta prueba a temperatura ambiente y T=90° C, respectivamente.

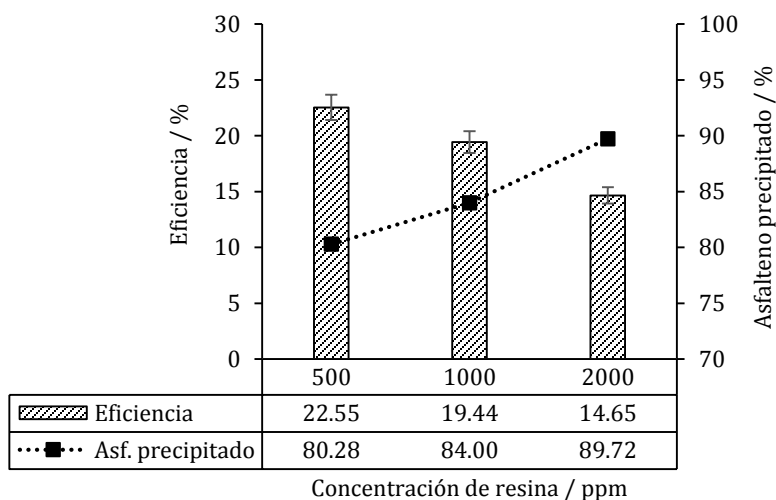


Fig. 4.9. Gráfica que muestra el efecto de la concentración de las resinas en la eficiencia de inhibición de asfaltenos CS a temperatura ambiente.

Es evidente notar que el comportamiento ahora es de tipo lineal, resultando más efectivo el efecto de las resinas como inhibidoras de la agregación de asfaltenos a concentraciones bajas de éstas, obteniéndose la mejor eficiencia a una concentración de resinas de 500 ppm como se puede observar en la Figura 4.9. Al realizar estos experimentos se observó que el cambio en el comportamiento de la forma como actúa el producto químico y las resinas fue diferente: la

eficiencia de las resinas como inhibidoras naturales de la agregación de asfaltenos es inversamente proporcional a su concentración.

Ahora bien, en la Figura 4.10 se muestran los resultados a 90° C de manera gráfica, en donde se observa el mismo comportamiento, mejor eficiencia a menor concentración de resina.

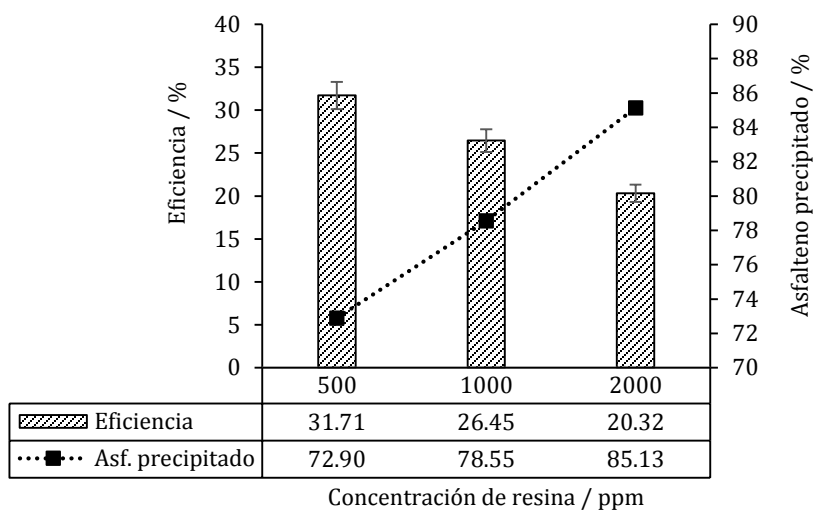


Fig. 4.10. Gráfica que muestra el efecto de la concentración de las resinas en la eficiencia de inhibición de asfaltenos CS a T=90° C.

Como se esperaba, la eficiencia a 90° C mejora ligeramente en comparación con el experimento que se realiza a temperatura ambiente, a pesar de ello se observa que el comportamiento permanece lineal, no habiendo un cambio notable. Por otro lado, en la Figura 4.11 se observa la comparación de ambos comportamientos: T. Ambiente y T=90° C. Se observa que una mayor temperatura propicia que las resinas inhiban mas eficientemente la agregación de asfaltenos.

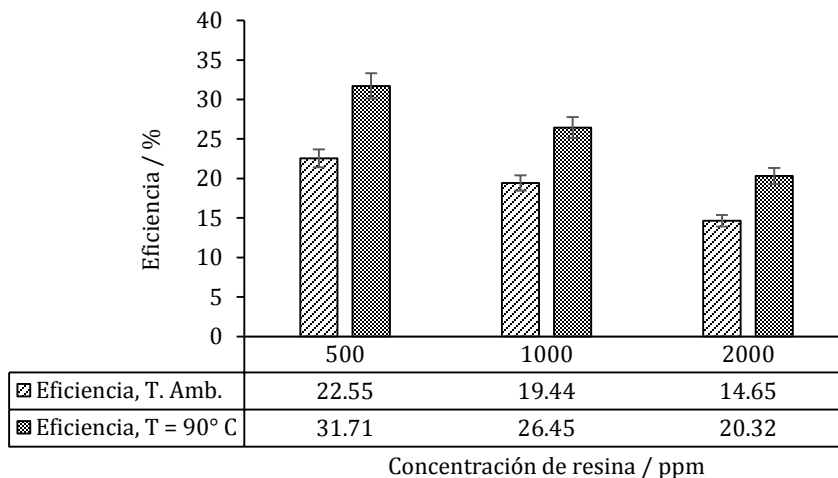


Fig. 4.11. Gráfica que compara el comportamiento de las resinas como inhibidores de la agregación de asfaltenos CS a ambas temperaturas.

Asímismo, tras observar el comportamiento de las gráficas obtenidas por el producto químico y las resinas en la Figura 4.12 se muestra la comparación entre el producto químico y las resinas como inhibidores a ambas temperaturas.

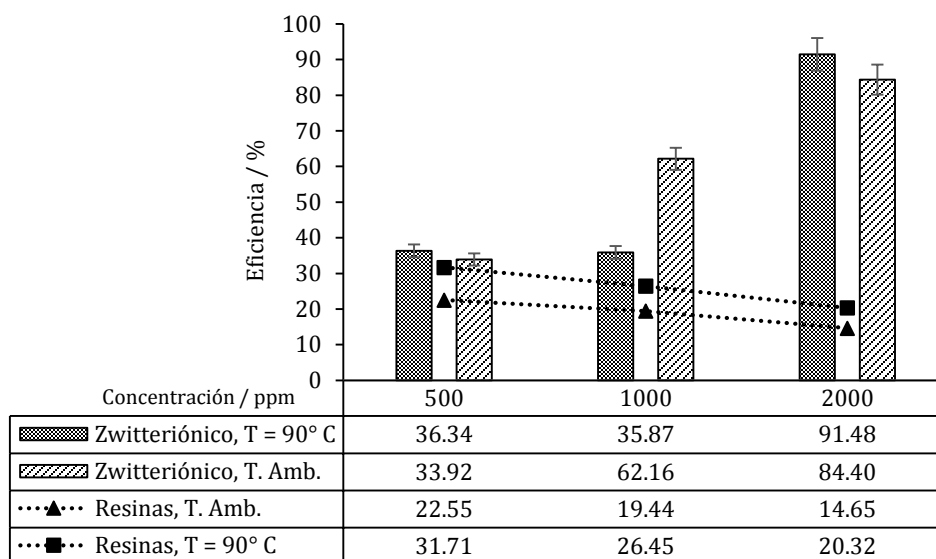


Fig. 4.12. Comparación entre el producto zwitteriónico y las resinas CS, cada uno a ambas temperaturas como inhibidores de la agregación de asfaltenos CS.

En la gráfica anterior claramente se observa que el producto químico tuvo un mejor desempeño como inhibidor de agregación de asfaltenos que las resinas. Es importante señalar que, como se mencionó anteriormente, la temperatura es un factor importante, por lo que se recalca que mejoró la eficiencia tanto en las resinas como en el mismo producto. Por otro lado, se demuestra que las resinas pueden actuar como inhibidores naturales de la agregación de asfaltenos, aunque con eficiencias menores comparadas con las obtenidas con el agente zwitteriónico utilizado.

En resumen, quien mejor tuvo eficiencia en la inhibición de agregación de los asfaltenos de este aceite es el producto zwitteriónico a T=90° C y a 2000 ppm aproximadamente.

En la Figura 4.13 se muestran uno de los lotes de pruebas realizadas con los asfaltenos CS.



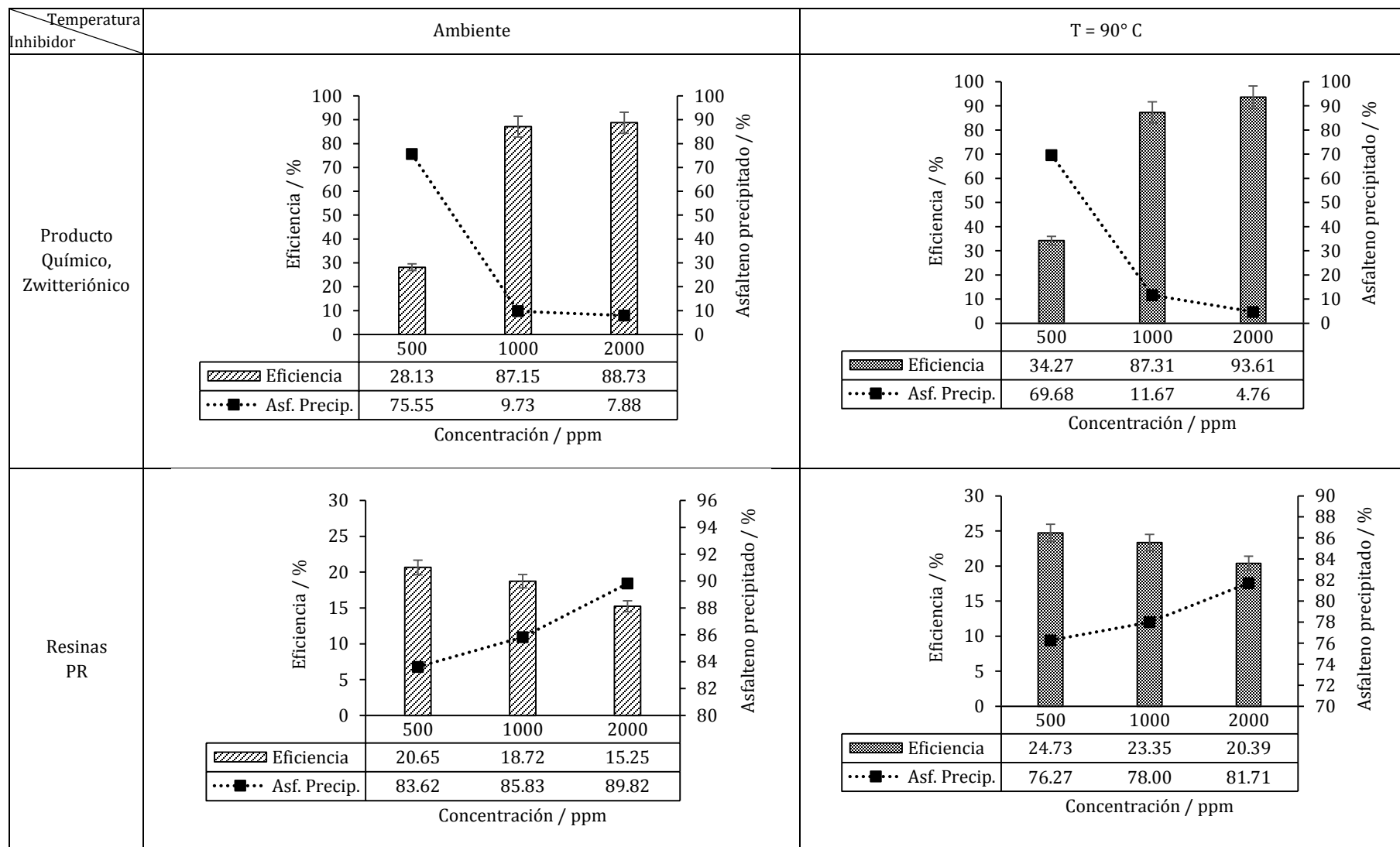
Figura 4.13. Pruebas de inhibición de agregación de asfaltenos CS con resinas CS (izquierda) y producto zwitteriónico (derecha).

Aceite PR

Haciendo un análisis similar al anterior, este experimento se realizó evaluando el producto químico y las resinas del aceite PR como inhibidores de la agregación de los asfaltenos del mismo crudo.

En la Tabla 4.6 se muestran las gráficas de las 4 pruebas llevadas a cabo, donde la comparación entre cada uno de los resultados es fácil de visualizar.

Tabla 4.6. Gráficas que muestran las eficiencias de los experimentos de inhibición realizados para los asfaltenos del aceite PR.



Primeramente se observa el comportamiento de la evaluación del producto químico; en lo que a esto refiere, no se puede considerar un efecto por parte de la temperatura más sí de la concentración, pues las eficiencias del experimento con respecto a la temperatura son muy similares, no presentando un cambio significativo entre cada una. Se puede inferir que la eficiencia del producto como inhibidor de la agregación de este tipo de asfaltenos (PR) es independiente de la temperatura, pero dependiente de la concentración, siendo más efectivo a concentraciones mayores, aproximadamente a 2000 ppm. Sin embargo, si se comparan en una sola gráfica las pruebas que se llevaron a cabo a cada temperatura se observa que el cambio en la eficiencia es ligeramente mayor a 90° C (Figura 4.14); más no considerándose un cambio significativo. Esto significa que la influencia de la temperatura en la agregación de asfaltenos del aceite “ligero” PR es significativamente diferente a lo observado con los asfaltenos del aceite “pesado” CS, indicando que estos asfaltenos PR presentan condiciones similares de “agregación” a temperatura ambiente y a 90°C, por lo que el efecto ó eficiencia del producto en la inhibición de agregación es similar a ambas temperaturas como se observa en Figura 4.14.

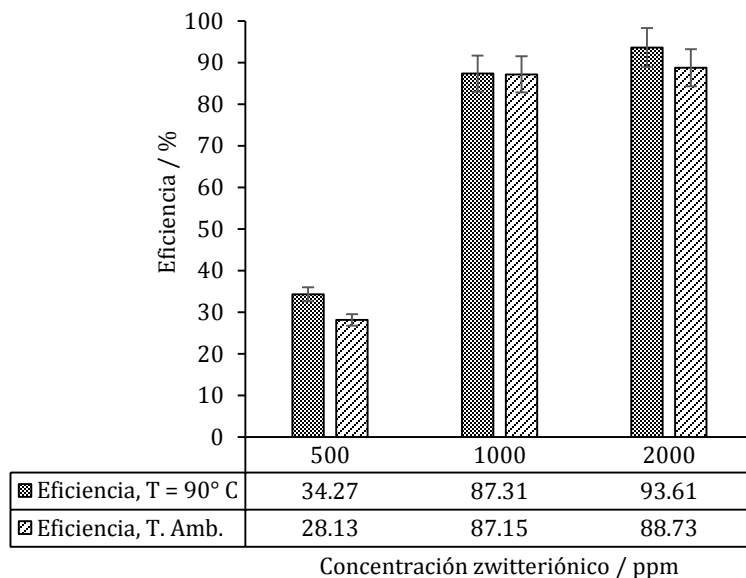


Fig. 4.14. Comparación de los resultados de la inhibición de asfaltenos PR con producto zwitteriónico a ambas temperaturas.

Por otra parte, si se realiza un análisis similar de las resinas, se tiene entonces:

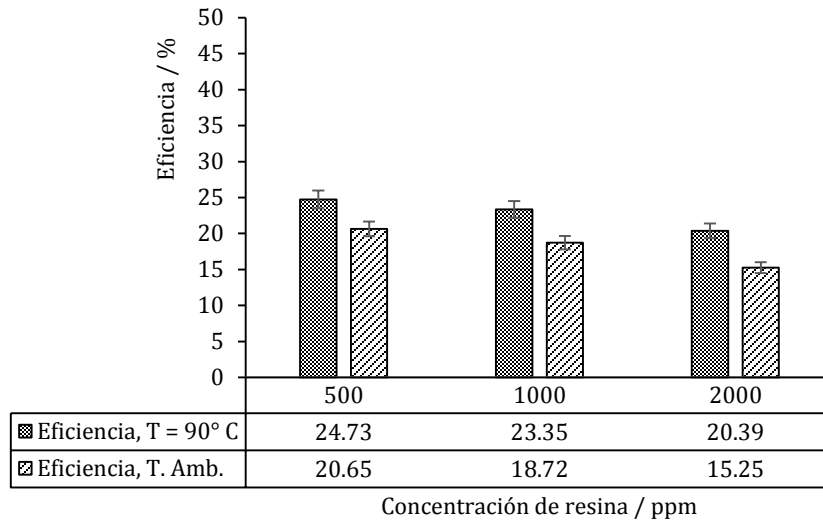


Fig. 4.15. Comparación de los resultados de la inhibición de asfaltenos PR con resinas a ambas temperaturas.

En la Figura 4.15 se compara el efecto que tiene la temperatura en la capacidad de las resinas para inhibir la agregación de asfaltenos. Se puede apreciar que hay una ligera mejora en la eficiencia debido a la temperatura, esto probablemente se deba a que la temperatura propicia una mejor interacción entre las partículas de resinas y las de asfaltenos, mejorando así la inhibición. Por otro lado, nuevamente se observa que a menores concentraciones de resinas, estas tienen una mejor eficiencia como inhibidores naturales de la agregación de asfaltenos PR.

A pesar de que en cada prueba las condiciones de concentración y temperatura fueron similares entre las de resinas y las de producto químico para cada aceite, los resultados obtenidos fueron diferentes. Pues en el caso de la prueba de inhibición con resinas no hay que olvidar que los asfaltenos y sus resinas utilizados provienen del mismo aceite en cada caso, no obstante, en el mismo aceite las proporciones de cada componente (resinas y asfaltenos) no son las mismas. Esto quiere decir que si en el mismo aceite esas proporciones pueden mantener a los asfaltenos estables, sin embargo, al realizar estos experimentos estas proporciones resina – asfalteno se alteran aunado a que el medio no es el mismo. Todo lo anterior sugiere que tal vez sean las propias estructuras moleculares de cada resina y asfalteno de cada uno de los aceites los que en la misma naturaleza del aceite los mantiene estables.

En la Figura 4.16 se muestran unos de los lotes de pruebas realizadas con los asfaltenos PR con producto químico y resinas.



Figura 4.16. Pruebas de inhibición de agregación de asfaltenos PR con resinas PR (izquierda) y producto Zwitteriónico (derecha).

Comparación de ambos asfaltenos y resinas

Con el objetivo de estudiar el efecto que tiene el tipo de asfalteno (proveniente de aceite *ligero* PR o de aceite *pesado* CS) sobre la eficiencia del producto químico y resina en la inhibición de agregación de asfaltenos; en esta sección se lleva a cabo un análisis comparativo de los resultados obtenidos utilizando ambos tipos de asfaltenos. De este modo, extendiendo un poco el análisis respecto a las pruebas de inhibición y queriendo dejar en claro los comportamientos de cada asfalteno y resina, en la Figura 4.17 se muestra una gráfica en el que se comparan las eficiencias de inhibición de ambos asfaltenos por el producto químico.

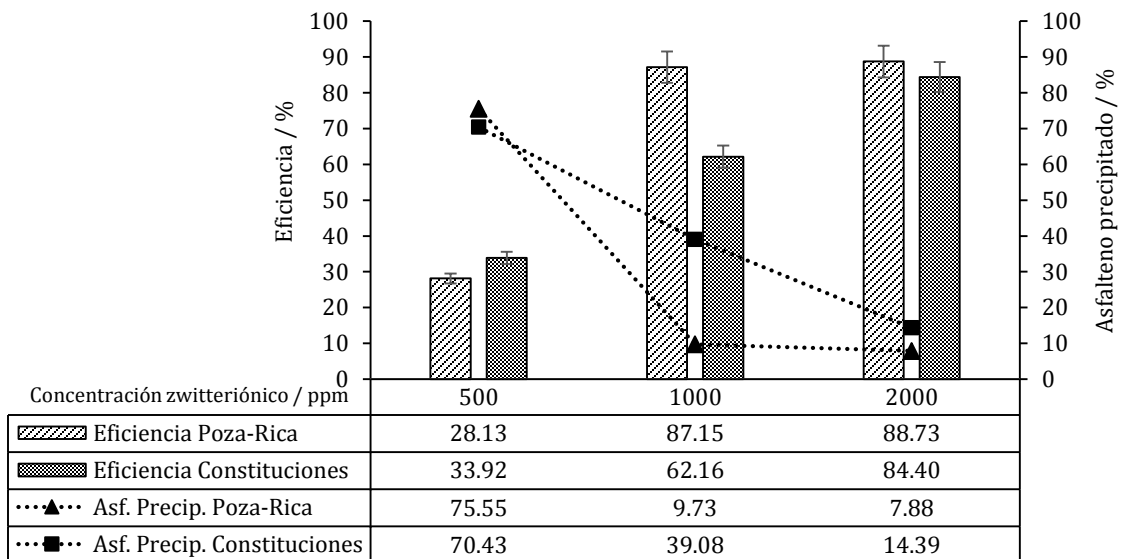


Fig. 4.17. Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por el producto zwitteriónico a temperatura ambiente.

En la gráfica anterior se puede apreciar claramente que el comportamiento de la eficiencia para el caso CS es de tipo lineal mientras que para el PR a partir de 1,000 ppm la eficiencia es cercana al 90%. Por otro lado, se observa que el producto químico presenta en general una mejor eficiencia como inhibidor de la agregación de asfaltenos de aceite *ligero* PR, sobretodo a una concentración de 1000 ppm. Este efecto, que el tipo de asfalto (extraído de un aceite ligero o pesado) tiene sobre la eficiencia del producto químico en la inhibición de agregación, probablemente este relacionado con la estructura molecular del asfalto, en donde sus características estructurales como aromaticidad, cadenas alifáticas, peso molecular, etcétera, tienen un efecto importante en la interacción que estos tienen con el producto químico en el proceso de inhibición de la formación de agregados.

Según Evdokimov (2005) en su artículo señala que los asfaltenos forman suspensiones estables en los crudos, siempre que no haya alteraciones introducidas en el sistema. Las principales alteraciones que conducen a la precipitación de los asfaltenos son: (1) la alteración de la abundancia natural de fracciones de petróleo; (2) la alteración química o física de los constituyentes durante la migración y la recuperación, incluyendo los cambios provocados por la temperatura y las variaciones de presión, y (3) alteración de la distribución de los grupos polares durante la oxidación por exposición al oxígeno del aire o agua. La causa importante de los cambios en la abundancia de especies polares también es la adsorción selectiva en superficies minerales. En la gráfica de la Figura 4.18 se muestra la eficiencia de ambos asfaltenos con el producto químico zwitteriónico a 90° C.

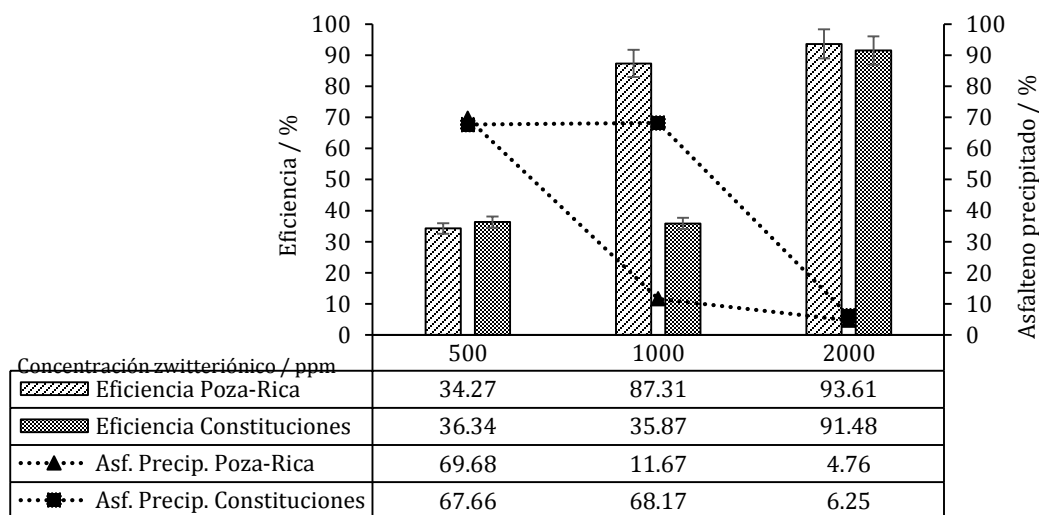


Fig. 4.18. Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltenos en la inhibición de su agregación por el producto zwitteriónico a T=90° C.

Se observa nuevamente que el producto químico a una concentración de 1000 ppm presenta una significativa mejor eficiencia como inhibidor de la agregación de asfaltenos de aceite *ligero* PR.

Basándose en la última explicación según Evdokimov (2005), probablemente la alta temperatura propicie una mayor interacción entre el producto químico y los grupos polares de los asfaltenos, lo que hace que la tendencia en las eficiencias varíe entre cada uno de los asfaltenos extraídos de ambos crudos. A pesar de que se desconocen aún las estructuras moleculares de los asfaltenos de cada crudo, quizá el PR tenga una cantidad mayor de grupos polares debida a sus heteroátomos, lo que hace que a ambas temperaturas a partir de una concentración de 1,000 ppm sea suficiente para hacer que la eficiencia de inhibición sea ~90%. En cambio, en el caso de los asfaltenos del aceite crudo *pesado* CS, en los que se podría especular que los grupos polares sean menos se requiere una concentración de 2,000 ppm para que la eficiencia en la inhibición sea ~90% y sea la adecuada para provocar una mayor interacción entre el producto químico y estos asfaltenos.

Por otra parte, en la Figura 4.19 y 4.20 se muestran las eficiencias donde se comparan las pruebas de inhibición con resinas a temperatura ambiente y T=90° C, respectivamente.

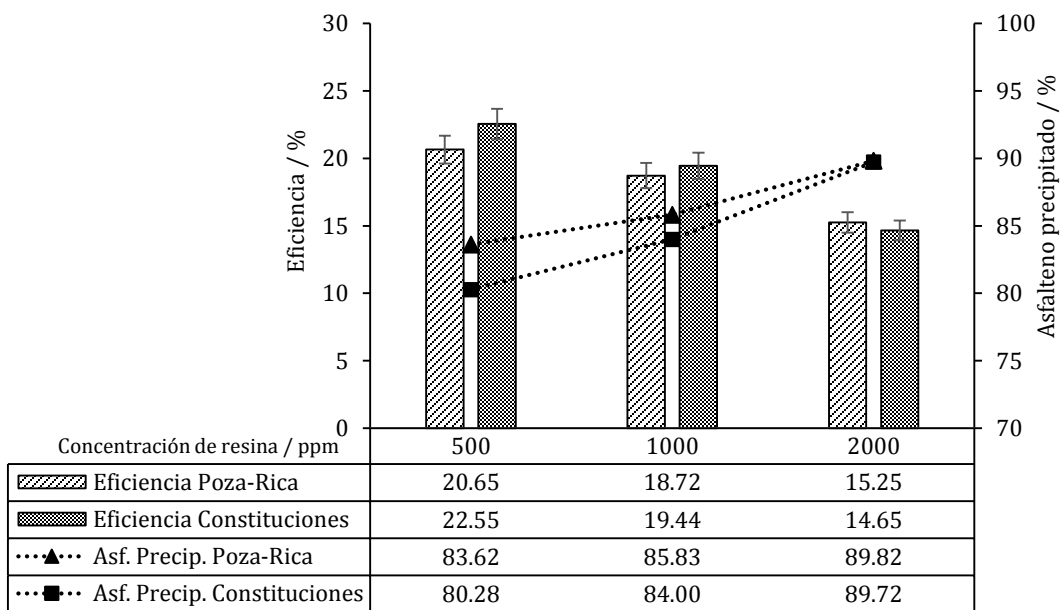


Fig. 4.19. Comparación de las resinas como inhibidoras de la agregación de asfaltenos a temperatura ambiente.

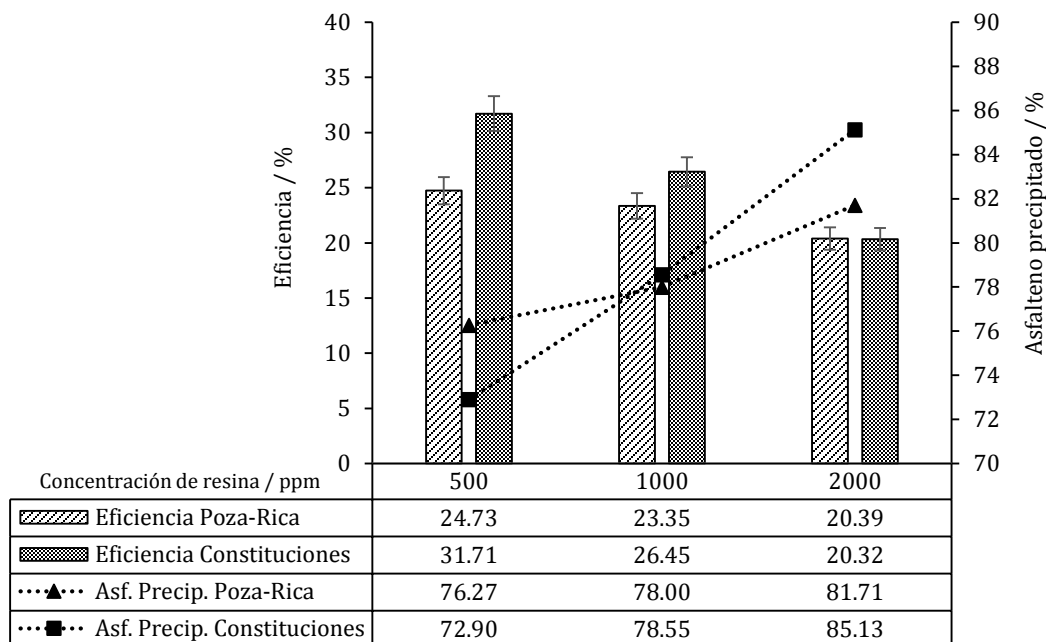


Fig. 4.20. Comparación de las eficiencias entre ambos asfaltos en la inhibición de su agregación por sus propias resinas a T=90° C.

En ambas gráficas se observa el mismo comportamiento descrito anteriormente: a menor concentración de resina, mayor eficiencia. La diferencia en cada una de las gráficas es una mejor eficiencia a la temperatura de 90° C. También se pueden observar en general mejores eficiencias en la inhibición de agregación de asfaltos para el sistema resinas - asfalto provenientes del aceite tipo pesado CS. Este resultado podría ser explicado en función de las estructuras moleculares de las resinas y asfaltos y de la forma en que como estas interactúan en el medio inhibiendo la formación de agregados de asfalto

De acuerdo a los resultados obtenidos, se obtiene una mejor eficiencia en la inhibición de agregación de asfaltos a una concentración de 500 ppm de resinas. Esto último se puede explicar haciendo un análisis diferente. Realizando los cálculos para la relación resinas/asfaltos, esto es:

$$R = \frac{\text{Resinas}}{\text{Asfaltos}}$$

Considerando que, por ejemplo, en la prueba de 1,000 ppm se tomaron 9 mL de esta concentración, entonces en la prueba final

$$C_{\text{Resinas}} = \frac{9 \text{ mL} \times 1,000 \text{ ppm}}{10 \text{ mL}} \text{ entonces } C_{\text{Resinas}} = 900 \text{ ppm}$$

Por lo que dividiendo esta cantidad entre

$$C_{\text{Asfaltenos}} = \frac{5,000 \text{ ppm} \times 1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 50 \text{ ppm}$$

Resulta $R=900 \text{ ppm}/50 \text{ ppm} = 18$. En la Tabla 4.7 se muestran las relaciones de cada prueba y los de cada aceite con las composiciones determinadas en porcentaje del contenido de resinas y asfaltenos.

Tabla 4.7 Relación resina/asfalteno de sistemas modelo de 500, 1,000 y 2,000 ppm y original de cada aceite.

	Aceite		Sistemas modelo, concentración de resina / ppm		
	CS	PR	500	1,000	2,000
Relación Resina / Asfalteno	0.937	7.489	9	18	36

Con base en los datos calculados y mostrados en Tabla 4.7, se observa claramente que la relación resina/asfalteno de los sistemas modelo mas cercana a la relación “natural” resina/asfalteno en aceites, corresponde a la menor concentración de resinas (500 ppm) utilizada. Esta observación resulta bastante interesante tomando en cuenta que en los resultados obtenidos utilizando a las resinas como inhibidoras de la agregación de asfaltenos, se obtuvo un mejor desempeño ó eficiencia de estas a la menor concentración de resinas utilizada (500 ppm).

Esto explica como la eficiencia de las resinas como inhibidoras de la agregación de asfaltenos disminuye a medida que la concentración de resina se aumenta, puesto que entre más se aleje la relación resina/asfalteno en los sistemas modelo de la relación natural en el respectivo aceite, la eficiencia será cada vez menor. En cambio a menores concentraciones, como lo fue la prueba de 500 ppm el relación ó relación está cada vez más cerca de la relación natural mejorando la eficiencia.

Para hacer más evidente el efecto que tiene la relación resina/asfalteno sobre la eficiencia de las resinas como inhibidoras de la agregación de asfaltenos, se puede observar la Figura 4.21.

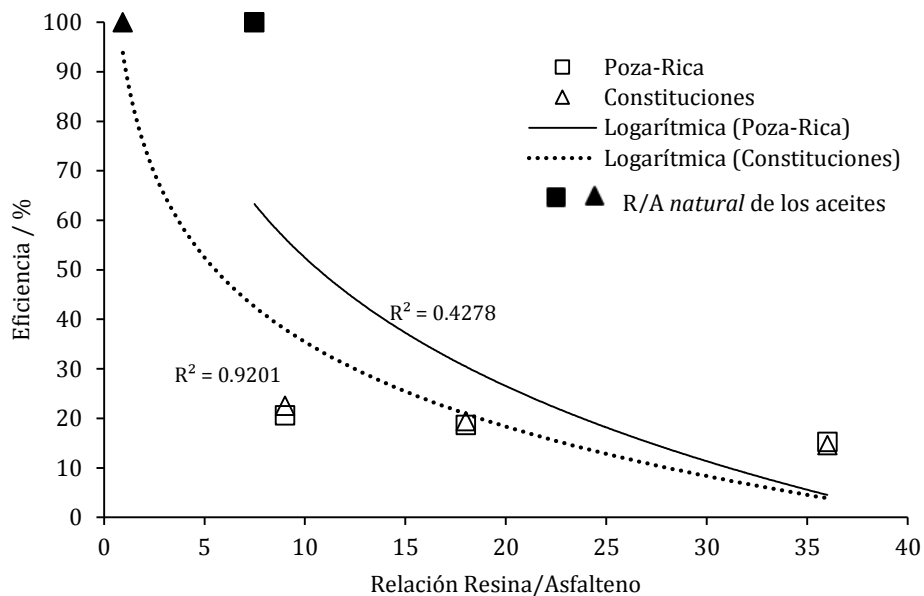


Fig. 4.21. Gráfica que muestra la eficiencia en función de la relación R/A de ambos crudos a temperatura ambiente.

Únicamente para efecto de poder hacer evidente las observaciones anteriores, se consideró una eficiencia de 100 % para la relación natural de resina/asfalteno de los aceites crudos. Se realizó un ajuste tipo logarítmico de los datos obtenidos con el objetivo de visualizar en la gráfica la tendencia que presentan estos resultados. Como se puede observar, la eficiencia se incrementa a medida que las relaciones resina/asfalteno de los sistemas modelo se acercan a las relaciones “naturales” de los aceites.

Es importante señalar que esto no significa que entre más se acerque al relación natural del aceite significa habrá una eficiencia cercana al 100% sino que los asfaltenos estarán cada vez más estables en solución (mayor estabilidad coloidal), como lo menciona Evdokimov (2005), pues las relaciones naturales también dependen de la cantidad de compuestos saturados y aromáticos presentes en el crudo.

4.6 Determinación de la eficiencia de dispersión de asfaltenos en sedimento de petróleo Jujo

La metodología que se siguió para esta prueba fue la que se describe en el capítulo III. Brevemente, se coloca aproximadamente 0.085 g de sedimento de petróleo en 10 mL de tolueno, con la finalidad de disolver los orgánicos pesados presentes en el sedimento de

petróleo. Este sistema es el blanco de referencia. A diferencia del blanco que se prepara en tolueno, para cada lote de pruebas se disuelve el sedimento en 10 mL del producto disuelto en heptano. Tanto el blanco como el lote de pruebas, se agitan hasta la total dispersión del sedimento del crudo y se dejan reposar 24 h. Pasado este tiempo se hace una dilución del sobrenadante de 1:5 mL y se mide en el espectrofotómetro. Se calcula la eficiencia con la fórmula indicada en el capítulo III. El sedimento de petróleo utilizado en estas pruebas fue obtenido por centrifugación.

La evaluación, totalmente contraria a la de inhibición, se basa en la capacidad del producto químico de dispersar agregados de asfaltenos para impedir su precipitación y con ello su posterior depósito. Se mide la absorbancia, entre más concentrado se encuentre el sobrenadante, significa que el producto químico está actuando de manera eficiente, impidiendo la precipitación de los agregados.

En estos experimentos se estudiaron el efecto de la concentración de producto químico, de la cantidad de masa de sedimento y de la temperatura, sobre el desempeño del producto como dispersante de asfaltenos.

4.6.1 Efecto de la concentración de producto

En la Figura 4.22 se muestran los resultados obtenidos utilizando tres diferentes concentraciones de producto químico (500, 1,000 y 2,000 ppm), donde se puede observar un ligero incremento de la eficiencia de dispersión de asfaltenos a medida que se incrementa la concentración del producto. Estas pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente.

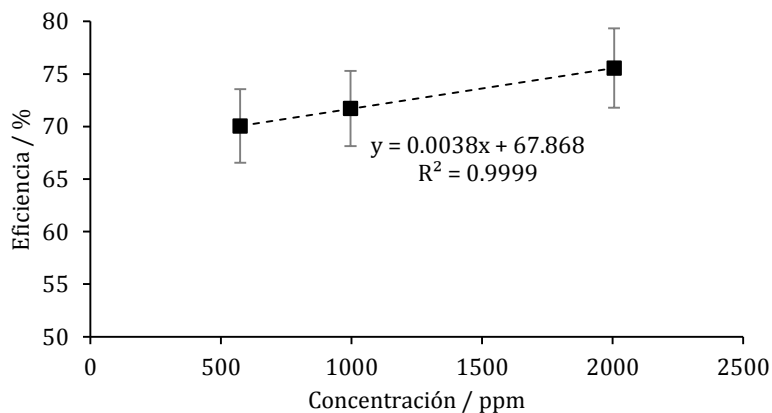


Fig. 4.22. Gráfica que muestra el efecto de la concentración de producto zwitteriónico en la capacidad de dispersión de asfaltenos a temperatura ambiente.

En la Figura 4.23 se muestran fotografías tomadas de los tubos cónicos en donde se llevaron a cabo estas pruebas de dispersión. Se puede apreciar el cambio de coloración, indicando el estado de agregación/dispersión de asfaltenos en los sistemas modelo, causado por efecto de la concentración del producto químico y su capacidad dispersiva.



Figura 4.23. Pruebas de dispersión en el que se logra apreciar el cambio de coloración debido a la concentración de surfactante, de izquierda a derecha: 500, 1000 y 2000 ppm.

Debido a que se observó un efecto evidente de la concentración del producto químico en la eficiencia de dispersión, se decidió llevar a cabo una segunda serie de experimentos a concentraciones menores a 600 ppm de producto, a temperatura ambiente y masa constante de sedimento. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos de la evaluación de dispersión a masa constante y concentraciones de producto menores a 600 ppm.

Masa sedimento / g	C _{Producto n-C₇} / ppm	Abs	% Eficiencia
0.0852	55.20	0.5033	42.12
0.0855	110.4	0.5331	44.61
0.0852	220.8	0.6107	51.10
0.0849	331.2	0.7012	58.68
0.0855	441.6	0.7681	64.27
0.0855	552.0	0.8115	67.90

En Figura 4.24, se muestran los datos graficados de la Tabla anterior y se aprecia que la variación en la eficiencia de producto químico es proporcional a la concentración de producto, tal que al realizarse una regresión de tipo lineal se tiene una varianza de 0.99.

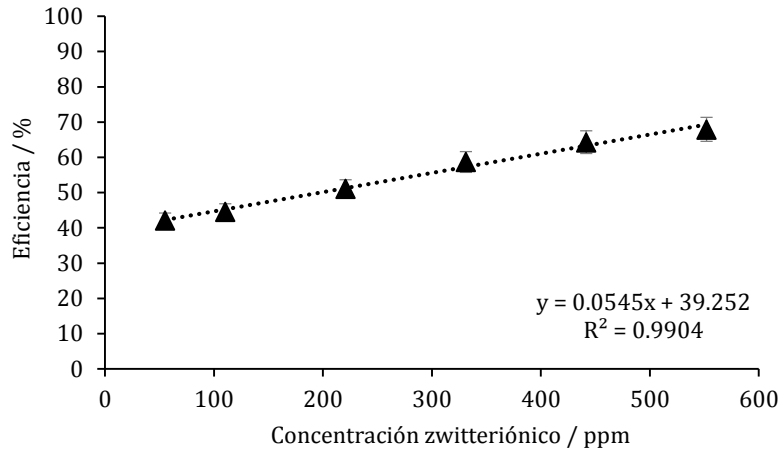


Fig. 4.24. Gráfica de los resultados de la evaluación de dispersión a masa de sedimento constante, temperatura ambiente y variación en la concentración de producto químico.

Con lo anterior se comprueba que la cantidad de asfaltenos a dispersar guarda una relación estrecha con la cantidad de producto químico capaz de dispersarlos, por lo que la eficiencia disminuye al no ser suficiente la cantidad de producto químico, mientras que al ir aumentando la concentración de producto la eficiencia mejora, pues hay más producto disponible para dispersar más asfaltenos.

En Figura 4.25 se tienen los resultados obtenidos y mostrados en Figuras 4.22 y 4.24, en donde se puede ver el efecto de la concentración del producto químico en el intervalo de 55 a 2000 ppm, sobre la eficiencia de dispersión de asfaltenos en los sistemas modelo.

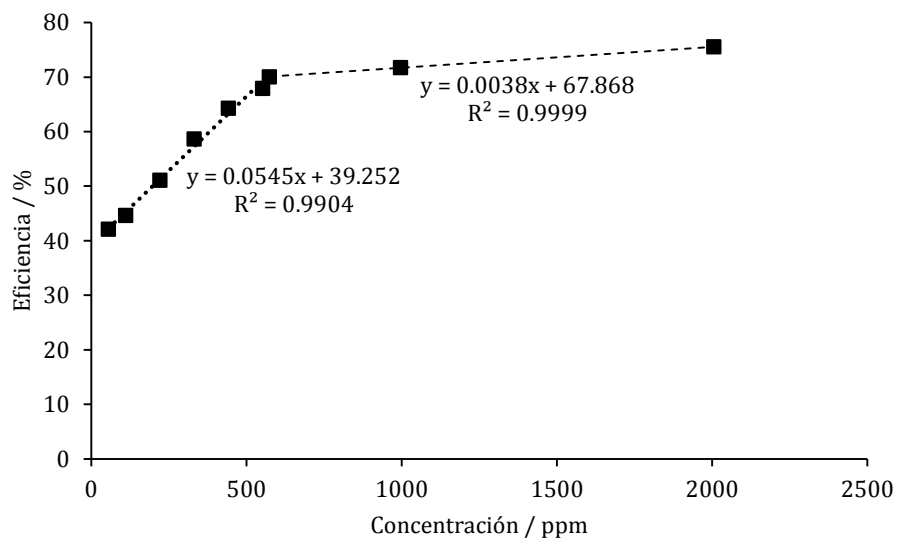


Fig. 4.25. Gráfica que muestra los resultados de las Figuras 4.22 y 4.24.

La gráfica anterior muestra dos tendencias aparentemente lineales pero con pendientes muy diferentes, donde en el intervalo aproximado de concentraciones de 55 a 550 ppm, se observa que la eficiencia se incrementa significativamente a medida que se incrementa la concentración de producto, mientras que a partir de una concentración de 550 ppm y hasta 2000 ppm, el incremento de la eficiencia se presenta en forma gradual con un valor de pendiente mucho menor comparado con aquel obtenido en el intervalo de 55 a 550 ppm, como se puede observar en la Figura 4.25.

4.6.2 Efecto de la cantidad de masa de sedimento

Con el objetivo de evaluar el efecto de la cantidad de masa sobre la capacidad dispersiva del producto químico, se realizó un experimento de cinco puntos, en los que se variaba la masa de sedimento en un intervalo 0.080 g a 0.100 g y manteniendo una concentración constante del producto químico, en este caso 1040.62 ppm. No obstante, para realizar esta prueba se tuvieron que preparar blancos de masa similar o lo más cercana posible al de cada punto para poder calcular su eficiencia. Tras realizar el experimento se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 4.9. Resultados de la evaluación de dispersión a distintas masas de sedimento, concentración constante de producto químico y temperatura ambiente.

Masa sedimento / g		Absorbancias		Eficiencia / %
Prueba	Blanco de tolueno	Aprueba	Ablanco de tol	
0.0803	0.0801	0.8609	1.1411	75.44
0.0849	0.0849	0.9053	1.1950	75.76
0.0910	0.0905	0.9698	1.2696	76.38
0.0951	0.0948	0.9972	1.3219	75.43
0.1015	0.1023	1.1040	1.4633	75.45

En la Figura 4.26 se muestran los datos graficados de la Tabla anterior. Se observa claramente que al menos en el intervalo de masa de sedimento evaluado (0.08 – 0.1 g), a una concentración de producto de aprox. 1000 ppm y a temperatura ambiente, la eficiencia de dispersión obtenida no cambia significativamente. Esto significa que la interacción que tiene el producto con los asfaltenos durante el proceso de dispersión de estos, no es afectada en el intervalo de masa de sedimento evaluado, esto no implica sin embargo que para mayores cantidades de sedimento con asfaltenos a dispersar, el producto presente el mismo desempeño obtenido a una concentración de 1000 ppm.

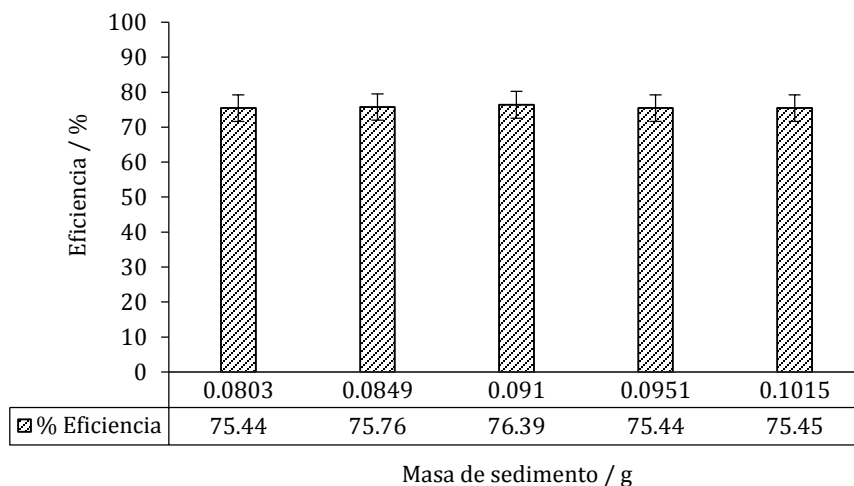


Fig. 4.26. Gráfica de los resultados de la Tabla 4.9 en la que se observa la eficiencia variando la masa de sedimento Jujo a una concentración constante de producto químico (1040.65 ppm).

De aquí se puede concluir que el factor que mas incide sobre la eficiencia de dispersión del producto en las pruebas realizadas es la concentración del mismo, mas que la masa del sedimento, al menos a las condiciones evaluadas.

4.6.3 Efecto de la temperatura

Posteriormente y con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura sobre el desempeño del producto químico en la dispersión de asfaltenos de sedimento de petróleo, se llevó a cabo un experimento a una concentración de 500 ppm de producto químico, ahora a una temperatura de 90 °C. En la Figura 4.27 se puede ver el efecto de la temperatura sobre la capacidad del producto químico a una concentración fija de 500 ppm, donde se observa que no hay un efecto significativo de la temperatura sobre la eficiencia de dispersión del producto a la concentración probada.

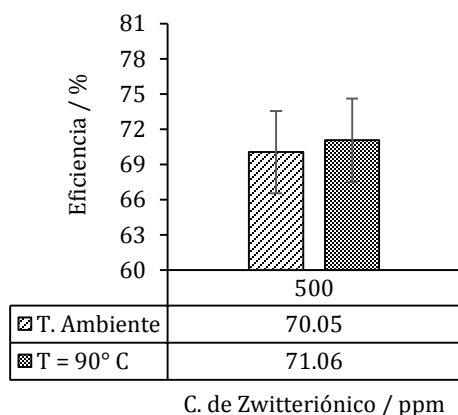


Fig. 4.27. Gráfica que muestra el efecto de la concentración de producto químico en la capacidad de dispersión de asfaltenos en sedimento Jujo a ambas temperaturas.

Finalmente en la Figura 4.28, se compara el efecto de la temperatura sobre el desempeño de dispersión del producto Zwitteriónico en un intervalo de concentraciones de 500 a 2000 ppm., donde es evidente que la temperatura no modificó el comportamiento de dispersión de asfaltenos del producto químico.

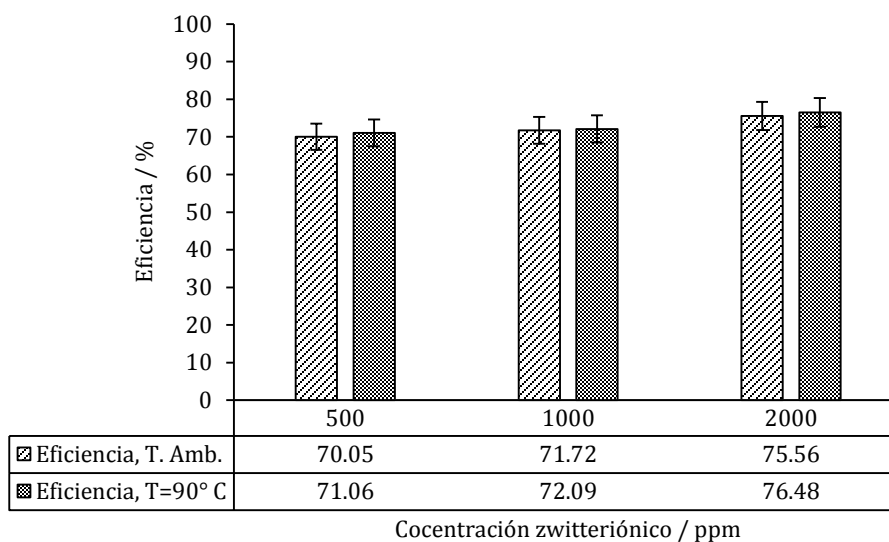


Fig. 4.28. Comparación de las evaluaciones a ambas temperaturas en la dispersión de asfaltenos de sedimento de petróleo Jujo con producto químico zwitteriónico.

4.7 Determinación del tiempo en modificación de la mojabilidad

La determinación del tiempo en el cambio de la mojabilidad, como su nombre lo indica, es una prueba realmente sencilla en la que se toma el tiempo que demora el producto químico en modificar la mojabilidad de la roca de mojable al aceite a mojable al agua.

La metodología general para esta evaluación se describe en el capítulo III. Ahora bien, es importante dejar en claro que experimentos se realizaron modificando algunas variables. En la Tabla 4.10 se muestran las condiciones y variables que se modificaron para la realización de estos experimentos.

Tabla 4.10. Tipos de variables utilizados en este experimento.

Variable	Descripción
Surfactantes	Amesus 1100, Zwitteriónico
Aceites crudos	PR, CS
Medios	Agua sintética y agua bidestilada
Tipos de roca	Calcita y dolomita
Temperatura	T. Ambiente y T=50° C
Concentraciones	500 – 10,000 ppm

Sin embargo, antes de comenzar con el análisis es importante señalar que no se hizo una combinación de todas las condiciones, ya que se fue experimentando conforme las pruebas iban mostrando sus resultados, cambiando parámetros y condiciones y con ello modificando lo que se consideraba necesario, pues la investigación dio pie a que en ocasiones se trabajara de una forma u otra.

Como se menciona anteriormente, en estos experimentos se utilizaron dos tipos de rocas: dolomita y calcita, con el fin de simular superficies de rocas de pozos y yacimiento debido a sus características petrofísicas como porosidad y composición mineralógica.

Inicialmente se realizó un experimento con el Amesus 1100 y aceite CS sobre dolomita a dos temperaturas: ambiente y 50° C. Los resultados promedio de la prueba que se realizó por duplicado se presentan en la siguiente Tabla:

Tabla 4.11. Tiempos promedios del cambio de mojabilidad en roca dolomita, Amesus 1100 con aceite CS en agua sintética CS a ambas temperaturas.

Lote	Concentración / ppm	Temperatura / °C	
		Amb.	50
1	10058	8.74 s	0.74 s
2	5029	7.59 s	1.08 s
3	2514.5	7.31 s	1.37 s

En la Figura 4.26 se muestra la gráfica de los datos anteriores en la que se muestra la variación de los tiempos respecto a la concentración del producto.

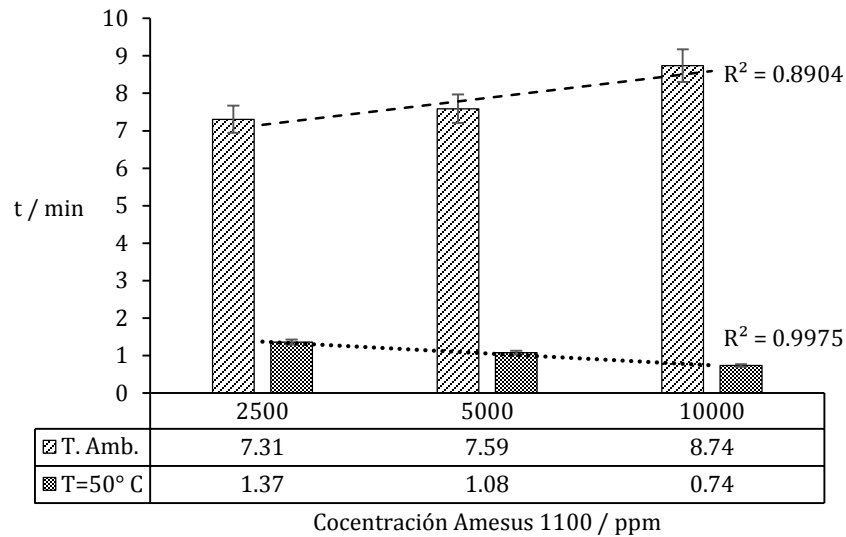
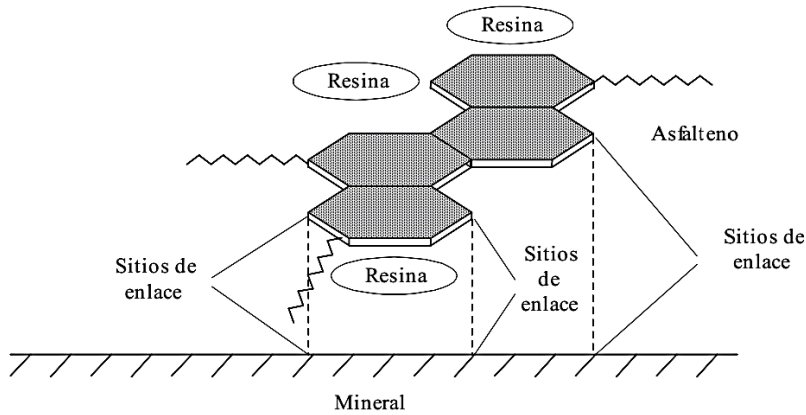


Fig. 4.29. Gráfica que muestra el comportamiento del surfactante Amesus 1100 a distintas concentraciones y a ambas temperaturas.

Es importante mencionar que en todas las pruebas de mojabilidad realizadas siempre se preparó un sistema blanco (es decir un sistema sin producto químico) en el cual se colocaba la roca con petróleo y tras pasar sus 30 minutos, se sumergía en agua sintética y/o bidestilada según la prueba. En todos los sistemas blanco no se observó desprendimiento de gota de aceite de superficie mineral aún después de 24 h, indicando que el sistema acuoso (agua bidestilada o salmuera sintética) no es capaz de modificar por sí sólo la mojabilidad de la roca.

Así, en la misma gráfica de la Figura 4.29 se observan dos tendencias de este producto bien definidas a cada temperatura de evaluación, observando que esta última es el factor que más incide sobre los resultados obtenidos. No obstante, a pesar de las tendencias, ambas se invierten debido a la temperatura; aunque los tiempos obtenidos utilizando el intervalo de concentraciones de 2,500 a 10,000 ppm y a una temperatura de 50° C diferencian entre ellos apenas algunos segundos; los tiempos obtenidos de las pruebas a temperatura ambiente presentan variaciones más significativas, observándose que a esta temperatura la eficiencia del producto como modificador de la mojabilidad disminuye a medida que se incrementa su concentración en el medio acuoso, probablemente porque a mayores concentraciones de producto, estas moléculas pueden presentar una mayor preferencia a interactuar entre ellas, lo que conlleva a que demoren en arribar al sitio activo (entre los afaltenos depositados y la superficie mineral).

En la siguiente imagen, presentada en el capítulo II (Fig. 2.16, pág. 47), se muestra nuevamente el esquema de los sitios activos que se localizan entre la superficie mineral y los asfaltenos.



Enlace horizontal entre un asfalto y la superficie de un mineral;
Speight, 1999. (Ramos, 2003).

Producto Químico Surfactante Zwitteriónico

Haciendo a un lado la evaluación del producto Amesus 1100, se analizan las pruebas utilizando este producto.

Primeramente se evaluó el producto zwitteriónico en un sistema de superficie mineral dolomita y aceite CS a dos temperaturas en agua sintética. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.30.

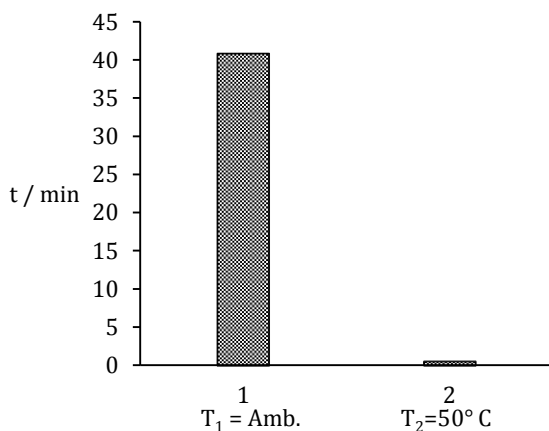


Fig. 4.30. Gráfica de resultados de la prueba aceite CS / Dolomita / Zwitteriónico (10,000 ppm) a ambas temperaturas. Medio: Agua sintética.

En la Figura 4.30 se muestran los resultados obtenidos en minutos para ambas pruebas.

Fácilmente se observa que el producto zwitteriónico a una concentración de 10,000 ppm es significativamente más efectivo como modificador de la mojabilidad a 50° C, pues como se puede ver en la Figura 4.30, el tiempo de desprendimiento de gota de aceite de la superficie mineral es de 0.6 min a una T = 50 °C, mientras que el tiempo obtenido a temperatura ambiente fue de 40.84 min. Nuevamente el producto tarda más en llegar al sitio activo, interactuar y modificar la mojabilidad a temperatura ambiente.

Sin embargo, comparando este resultado con el surfactante Amesus 1100 es más tardado el primero pues Amesus 1100 demora, a la misma temperatura, un tiempo medio de 8.74 min, lo que de antemano sugiere que éste suele ser más efectivo como modificador de la mojabilidad. Más adelante se hace una comparación más detallada.

El mecanismo propuesto mencionado anteriormente sugiere que las partículas de tensoactivos entren a los sitios activos donde se conjuntan los asfaltenos y la parte sólida de la superficie mineral, lo cual, desconociendo la estructura química del Amesus 1100 (por propiedad intelectual del IMP), resulta complicado suponer esta interacción química como modificador de las interfases, contrario a lo que ocurre con el Zwitteriónico. Según Hernández *et al* (2012), en su patente menciona que la estructura química general del líquido zwitteriónico utilizado es:

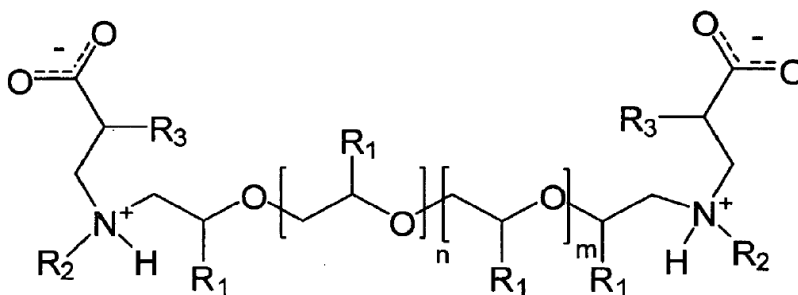


Fig. 4.31. Estructura química general de los líquidos zwitteriónicos geminales sintetizados por el IMP (Hernández *et al*, 2012).

Donde:

- R₁ es un radical representado por -H ó -CH₃,
- R₂ es una cadena alquílica o alquénílica, o un grupo cicloalquil ó aril,
- R₃ es un radical representado por -H ó -CH₃,
- n* y *m* pueden tener valores de 1 a 250 dependiendo del peso molecular del poliéter utilizado

del cual también se desconoce el poliéter utilizado y por tanto *n* y *m*.

Con una estructura general conocida se puede interpretar de manera química la interacción asfalteno-superficie basándose al mismo tiempo en el mecanismo sugerido por Xu *et al* (2006) que propone que los asfaltenos precipitados que quedan cercanos a la superficie contienen grupos negativos como carboxilatos y/o grupos carbonilos que cargados total o parcialmente interaccionan con los iones Ca^{2+} y/o Mg^{2+} que se encuentran en la superficie; por lo que el surfactante al tener ambos grupos, tanto positivos como negativos por su naturaleza zwitteriónica, le es factible interaccionar en la interfase roca-asfalteno.

Esto último lleva a pensar: Si el surfactante debido a su naturaleza zwitteriónica interacciona en la interfase roca-asfalteno, ¿cómo es que se llega a la separación entre la roca y el aceite? La respuesta a la interrogante es el medio, pues el tensoactivo se preparó en salmuera sintética CS la cual tiene alto contenido en sales Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ inclusive Fe^{3+} y algunos contraiones como SO_4^{2-} y Cl^- en cantidades mínimas, los cuales al estar disueltos junto con el surfactante sirven de distractores tanto de los grupos negativos de los asfaltenos como positivos de la superficie. Así, una vez que el surfactante arriva al sitio activo e interactúa en él, estos iones, en el caso de los cationes, *distráen* al surfactante separándolo de los grupos negativos del aceite mientras que en la interacción roca-surfactante los aniones *distráen* tanto al surfactante como a la misma roca, separándolos y al mismo tiempo volviendo a esta última mojable al agua.

Quizás la versatilidad de la naturaleza zwitteriónica de este tensoactivo aunado a una cinética promovida por la temperatura, cómo es el caso del $T_2=50^\circ \text{C}$ permiten que la interacción sea más rápida comparada con la que se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Lo descrito anteriormente lleva al análisis del siguiente punto.

Efecto del medio

Para analizar el efecto del medio, se tomaron en cuenta algunas consideraciones: se utilizó Calcita, ya que contiene solo en su superficie iones Ca^{2+} y no Mg^{2+} como ocurre con la dolomita que contiene ambos, para evitar la competencia de iones en la superficie. El aceite utilizado fue PR “despuntado” (residuo después de la evaporación de compuestos volátiles, quedando un residuo con orgánicos pesados y un aceite más viscoso).

Una vez definidos los parámetros se realizó el experimento en dos medios: agua sintética y agua bidestilada; con el fin observar la influencia de la concentración del producto químico zwitteriónico en dos diferentes medios acuosos (salmuera sintética y agua bidestilada) sobre el tiempo de modificación de la mojabilidad.

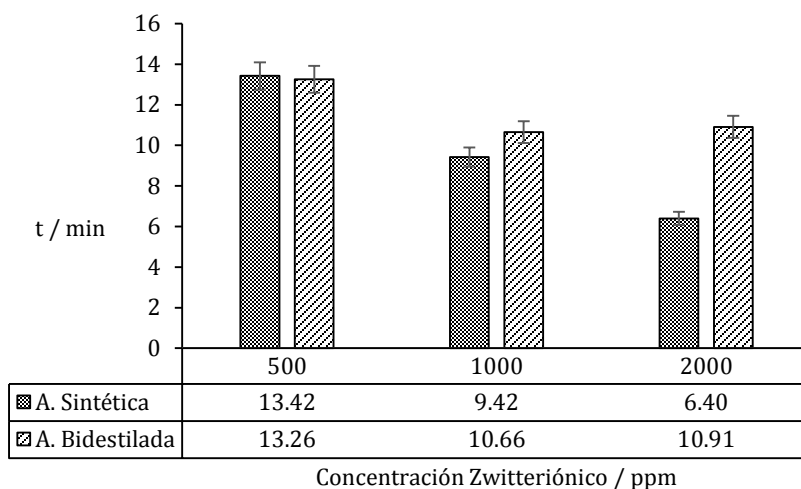


Fig. 4.32. Gráfica en la que se compara el efecto que tiene la concentración del producto químico zwitteriónico en un medio salino y uno no salino sobre el tiempo de modificación de mojabilidad.

Como se puede ver en la Figura 4.32, se observa en general que la eficiencia del producto químico zwitteriónico como modificador de la mojabilidad, mejora a medida que se incrementa su concentración en el medio acuoso, además se obtienen mejores eficiencias cuando se utiliza un medio acuoso salino, principalmente a las concentraciones de producto de 1000 y 2000 ppm.

Los resultados obtenidos coinciden con el trabajo reportado por Zhang *et al* (2007). En este trabajo, mediante experimentos de imbibición espontánea en núcleos de calcita, se observó en general un incremento significativo del factor de recuperación de aceite a medida que se incrementaba la temperatura así como también el contenido de sales en el medio acuoso como consecuencia del cambio en la mojabilidad de la roca.

La explicación a estos resultados puede estar relacionada al hecho de que al utilizar un medio acuoso salino, se modifica evidentemente el pH del sistema, de esta forma, los compuestos ácidos presentes en el aceite crudo reaccionan con el medio alcalino formando nuevas sales con propiedades surfactantes que ayudan a modificar la mojabilidad de la roca, así como también a reducir la tensión interfacial (Brown & Neustadter, 1980), este mecanismo es acelerado por efectos cinéticos a temperaturas mayores, como resultado de esto, el tiempo necesario para

desprender la primer gota de aceite de la superficie mineral se reduce significativamente, como se puede ver en la Figura 4.32.

Bajo este fundamento se puede ver el rol que juega la salmuera en el mecanismo de modificación de mojabilidad. Incluso, se puede fundamentar el tiempo en el que ambos medios demoraron en modificar la mojabilidad teniendo presente al surfactante. Entonces, el que tenía salmuera demoró menos tiempo ya que los iones al tener una mejor movilidad en el medio acuoso, esto les permitía una interacción previa entre los compuestos orgánicos del aceite y la superficie de calcita mientras el surfactante llegaba al sitio activo. Probablemente esto generó una ventaja en los sistemas para ganar tiempo mientras el surfactante arrivaba. Con ello también es justificable el tiempo que tardaron las pruebas que no contenían salmuera y solo agua bidestilada.

Comparación de ambos tensoactivos

Para finalizar el análisis de mojabilidad, se hace una comparación de algunos de los anteriores experimentos que coinciden tanto en condiciones como en parámetros: dolomita, aceite CS, ambas temperaturas a 10,000 ppm aproximadamente (Zwitteriónico, 10,014.3 ppm; Amesús 1100, 10,018 ppm).

En los análisis previos se menciona brevemente la comparación de ambos surfactantes, sin embargo, es importante observarlo de manera gráfica.

Ahora bien, en la gráfica de la Figura 4.33 el eje izquierdo tabula el tiempo del experimento realizado a temperatura ambiente, mientras el del lado opuesto el de 50° C. Para ser breves, y como se esperaba, ambos surfactantes resultaron ser más efectivos a 50° C, pues a pesar de que la temperatura es un factor que ayuda a la cinética del sistema, también aumenta la actividad del Mg^{2+} en la dolomita permitiendo que los surfactantes actuaran de manera efectiva.

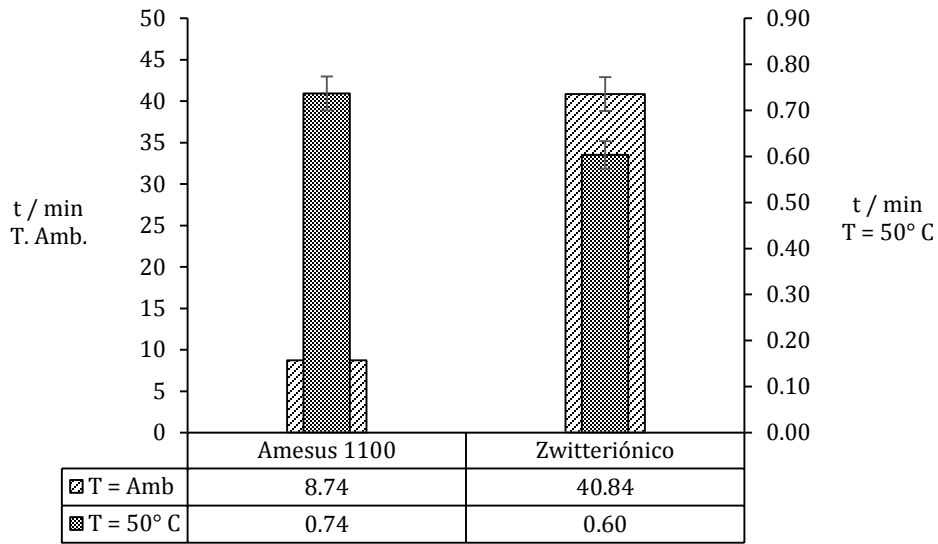


Fig. 4.33. Gráfica que muestra los tiempos de modificación de mojabilidad de ambos tensoactivos a 10,000 ppm en dolomita/aceite CS a ambas temperaturas.

Por otro lado, en el experimento a temperatura ambiente fue distinto, en este caso el más efectivo resultó ser el Amesus 1100 con 8.74 min comparado con 40.84 min del zwitteriónico. Aquí probablemente tenga que ver más por la naturaleza de cada surfactante y de su interacción en el sitio activo, pues a esta temperatura ni el Mg^{2+} ni el Ca^{2+} o alguno de los iones presentes en la salmuera y/o dolomita interfieren a esta temperatura. A pesar de ello, el tiempo en el que el Amesus 1100 demora en actuar no lo llega a ser tanto comparado con los 40.84 min que el zwitteriónico demora.

Observando los resultados, también hay un mecanismo propuesto por Ayirala & Rao (2004) en el que justifican como es que los tensoactivos pueden hacer una roca mojable al aceite y al mismo tiempo mojable al agua. En la Figura 4.34 se muestra una imagen del mecanismo propuesto, donde la parte hidrofóbica (cola) del surfactante se une a la superficie de una pequeña gota de aceite mientras que la parte hidrofílica (cabeza) de éste se une a la pequeña película de agua que se forma sobre la superficie de la roca.

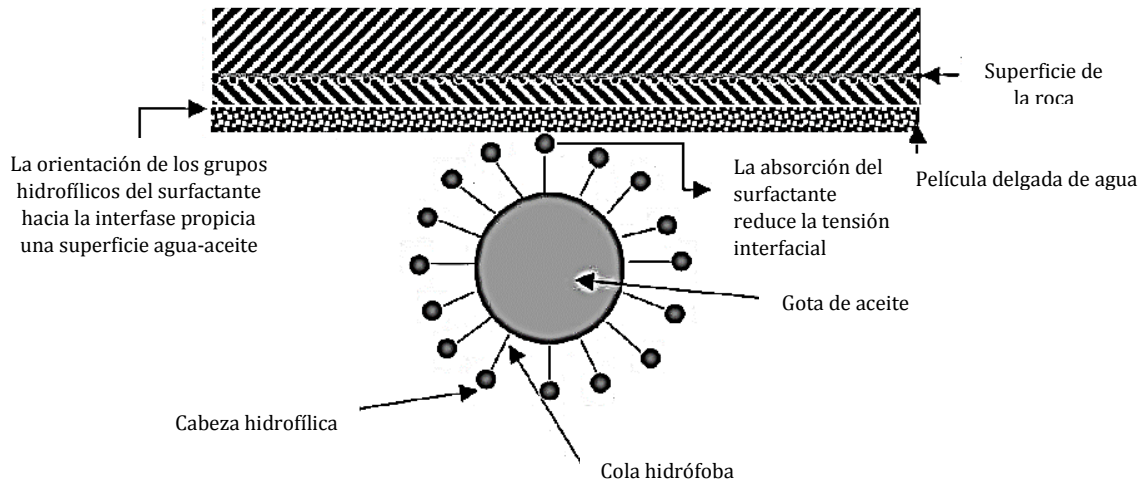


Fig. 4.34. Mecanismo propuesto por Ayirala & Rao (2004) sobre mojabilidad mixta.

Basándose en este mecanismo, quizá sea que el surfactante zwitteriónico al que le toma tiempo formar a nivel microscópico este tipo de “micelas” con el aceite lo que hace que su tiempo de efectividad sea tardado a temperatura ambiente a diferencia del Amesus 1100.

En la siguiente página se muestran imágenes en las que se observa como se lleva a cabo el desprendimiento de gota en estas evaluaciones.

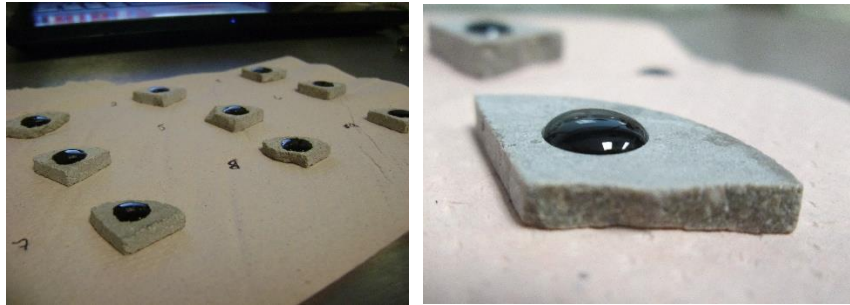
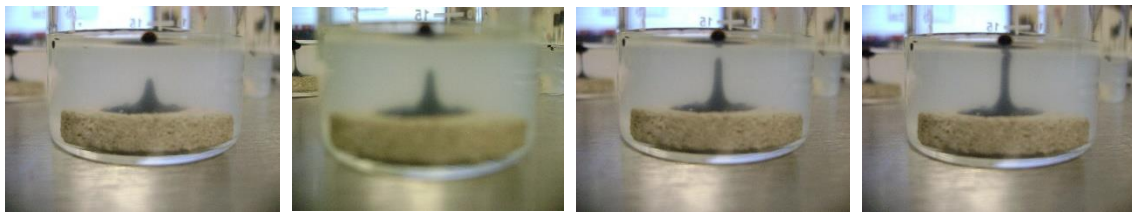
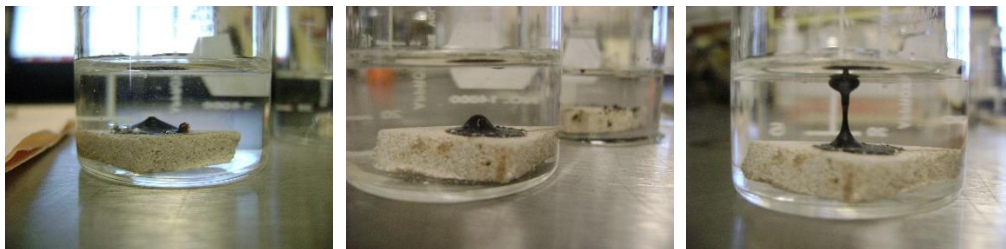


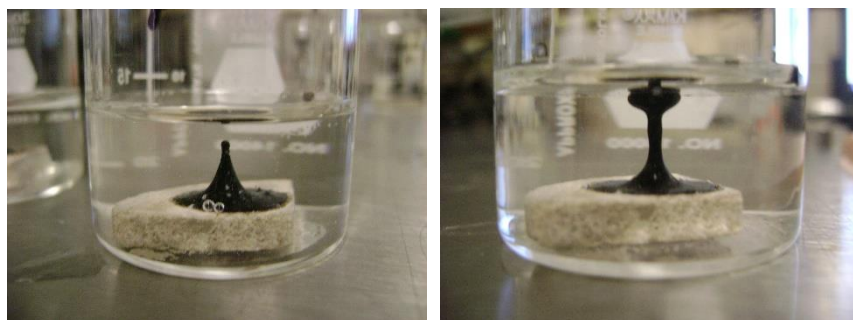
Imagen que muestra el reposo del aceite en la roca



De izquierda a derecha, en orden cronológico el desprendimiento en medio salino.



De izquierda a derecha, en orden cronológico el desprendimiento en medio no salino



Desprendimiento del crudo CS con Amesús 1100

4.8 Evaluación del comportamiento reológico en aceites crudos en presencia de productos surfactantes

Siguiendo la metodología que se describe en el capítulo III, en estas pruebas se llevo a cabo la evaluación experimental del efecto de dos surfactantes: Zwitteriónico y Amesus 1100; sobre las propiedades reológicas, particularmente la viscosidad, de dos aceites crudos (PR y Constituciones), a dos temperaturas: 25 y 60° C y dos concentraciones del producto químico.

El propósito de este experimento es observar y comparar el efecto que tienen los productos químicos sobre las viscosidades de los crudos, que son capaces de modificarla y el efecto que tiene la temperatura sobre estos sistemas: crudo-producto químico.

Como se indica anteriormente, la metodología general de todos los sistemas fue la siguiente:

1. Se prepararon los siguientes sistemas de productos químicos en *n*-C₇/2-propanol:
Zwitteriónico: 2768 y 1384 ppm.
Amesus 1100: 2204 y 1102 ppm.
2. Se prepararon los sistemas de crudo/surfactante colocando 0.5 mL de surfactante en *n*-C₇ en 15 mL de crudo para cada sistema a evaluar, agitando y dejando reposar. Se realizaron sistemas blancos para referencia (ver metodología). También se midieron en el reómetro ambos aceites sin producto químico como referencia de su viscosidad.
3. Posteriormente se midieron cada uno de los sistemas crudo/surfactante a cada temperatura.
 - * Observada la fluidez de los aceites, el aceite CS se midió en la geometría de placas paralelas, mientras que el aceite PR se midió en la geometría de vasos concéntricos.
 - * El crudo CS que se utilizó fue filtrado, para eliminar cualquier contenido de arena, roca, basura, etcétera para que no afectara al reómetro o en su defecto que interfiriera en las mediciones.

Una vez descrita la metodología general, es importante mostrar los reogramas de los crudos y sus respectivas viscosidades ya que en las gráficas posteriores se comparan los resultados con los blancos y no con el aceite directamente puesto que el efecto del solvente (*n*-C₇) en el que va

preparado el producto químico tiene un efecto considerable en la reología de ambos crudos. En la Figura 4.35 se muestran estas gráficas.

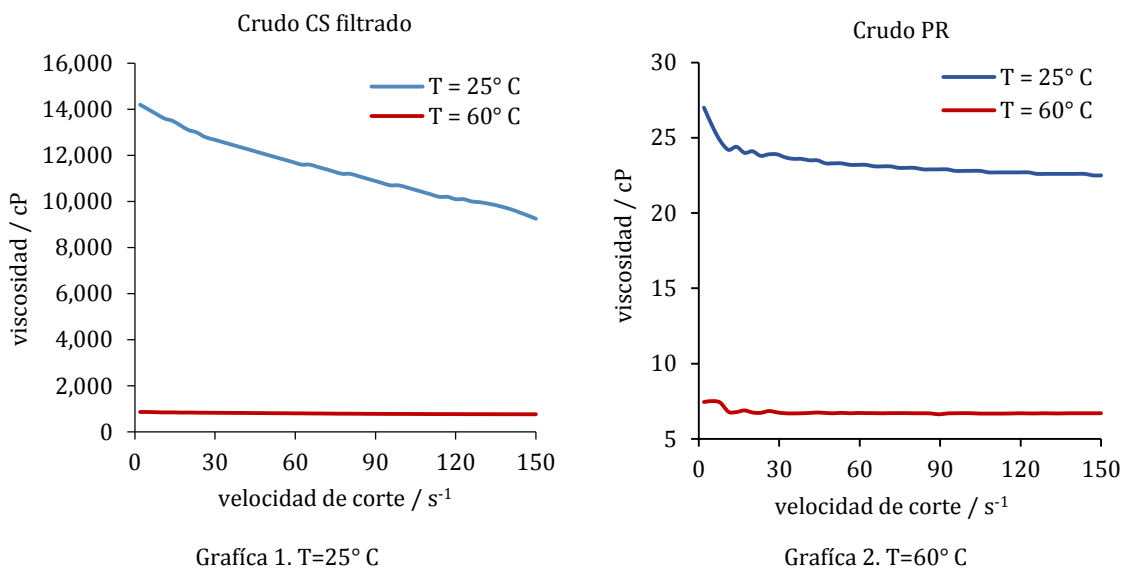
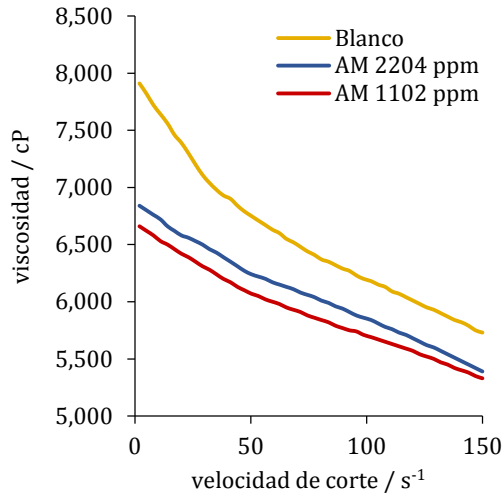


Fig. 4.35. Gráficas que muestran la reología de ambos crudos a las temperaturas trabajadas: 25° y 60° C.

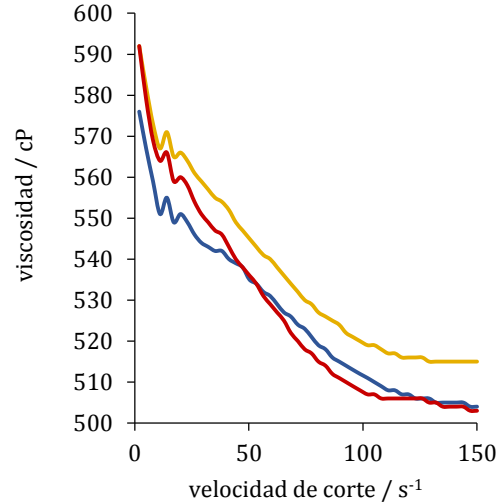
De forma general, se puede decir a partir de los resultados mostrados en la Figura 4.35, que evidentemente el aceite crudo CS es significativamente mas viscoso que el aceite PR. Por otro lado, a una temperatura de 60 °C ambos aceites presentan características reológicas de tipo newtoniano, es decir la viscosidad no depende la la velocidad de corte; mientras que a una temperatura de 25 °C, se observa claramente el comportamiento no newtoniano, el cual puede estar relacionado con la presencia de agregados de fases sólidas de parafina. El efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico de los aceites es mucho más significativo para el caso del aceite CS, en donde un incremento en la temperatura de 25 a 60 °C ($\Delta T=35^\circ C$) reduce la viscosidad inicial de aproximadamente 14,000 a 1,000 cP ($\Delta\gamma = 13,000$ cP), mientras que para el aceite PR la reducción en viscosidad por efecto de este cambio en temperatura es de apenas ~20 cP.

Aceite crudo CS

Inicialmente se muestran los resultados obtenidos del *Amesus 1100* a distintas temperaturas.



Gráfica 1. T=25° C

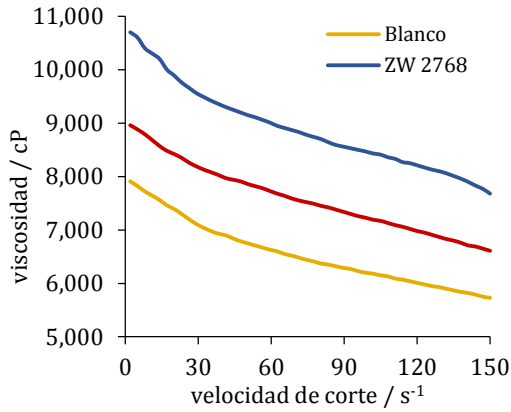


Gráfica 2. T=60° C

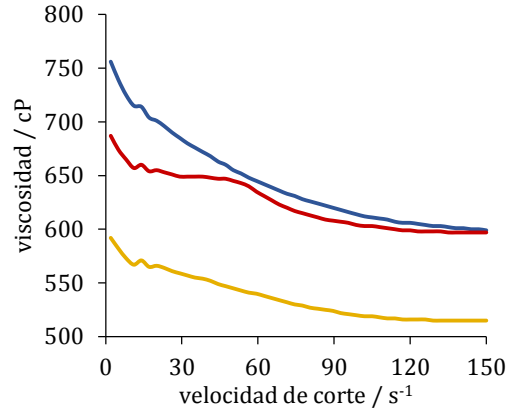
Fig. 4.36. Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto *Amesús 1100* en la viscosidad del aceite CS a dos temperaturas: 25° y 60° C.

En la Figura 4.36 se observa el efecto que tiene el producto *Amesús 1100* sobre la viscosidad del aceite a dos concentraciones del mismo y a su vez a dos temperaturas. Los resultados muestran que el comportamiento reológico del aceite CS se ve afectado por la presencia del producto *Amesús*, principalmente a la temperatura de 25 °C, en donde la mayor reducción de viscosidad es obtenida a una concentración de producto de 1102 ppm, mientras que para el caso del sistema a la temperatura de 60 °C, el efecto de la concentración del producto sobre la viscosidad varía con la velocidad de corte: a velocidades de corte bajas (menores a 40 s⁻¹) el producto a la concentración de 1,102 ppm tiene un mayor efecto en la reducción de la viscosidad del aceite, mientras que a velocidades de corte en el intervalo de aproximadamente 65 - 114 s⁻¹, el mayor efecto en la reducción de viscosidad es obtenido a una concentración de 2,204 ppm de producto, finalmente a velocidades de corte mayores a 115 s⁻¹, el efecto es el mismo a ambas concentraciones de producto como se puede ver en la gráfica 2 de la Figura 4.37

Analizando, por otra parte el *zwitteriónico*, se muestran los resultados de la misma forma que el surfactante *Amesús 1100*.



Grafica 1. T=25° C



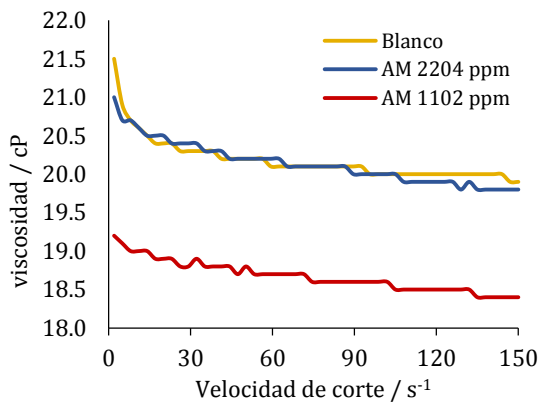
Grafica 2. T=60° C

Fig. 4.37. Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto *zwitteriónico* en la viscosidad del aceite CS a dos temperaturas: 25° y 60° C.

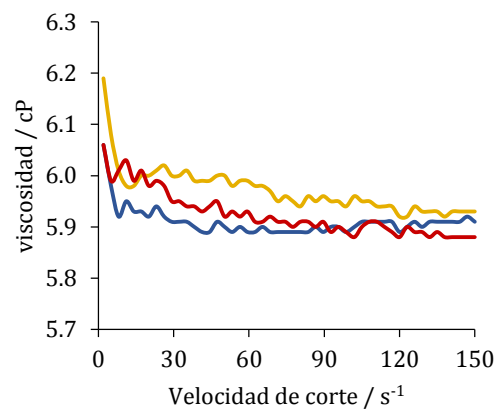
Los resultados mostrados en la Figura 4.37 indican que a diferencia del producto Amesus, el producto Zwitteriónico incrementa la viscosidad del aceite CS a las dos temperaturas evaluadas. El mayor incremento en la viscosidad del aceite con el producto Zwitteriónico fue alcanzado a la temperatura de 25 °C, con incrementos en viscosidad de hasta 2500 cP a una concentración de 2768 ppm de producto en comparación con incrementos de hasta 150 cP a la misma concentración pero a una temperatura de 60 °C.

Aceite crudo PR

En la Figura 4.38, se presentan al lector los resultados obtenidos con las concentraciones evaluadas de producto Amesus 1100 en el aceite PR.



Grafica 1. T=25° C



Grafica 2. T=60° C

Fig. 4.38. Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto *Amesus 1100* en la viscosidad del aceite PR a dos temperaturas: 25° y 60° C.

Respecto a los resultados obtenidos con el crudo PR y nuevamente comenzando con el Amesus 1100, se nota claramente como a las 2 temperaturas el producto químico disminuye muy ligeramente la viscosidad del aceite, pues las escalas en las que se grafica son de intervalos cortos; aún así, la concentración a 1,102 ppm sigue siendo mejor en reducir la viscosidad a 25° C. Sin embargo, a 60° C la disminución en la viscosidad por parte de ambas concentraciones es apenas notoria, pues la mayor diferencia en todo el espectro es de apenas 0.1 cP.

En lo que respecta al efecto que tiene el producto zwitteriónico en este aceite, en la Figura 4.39 se muestran las gráficas de resultados.

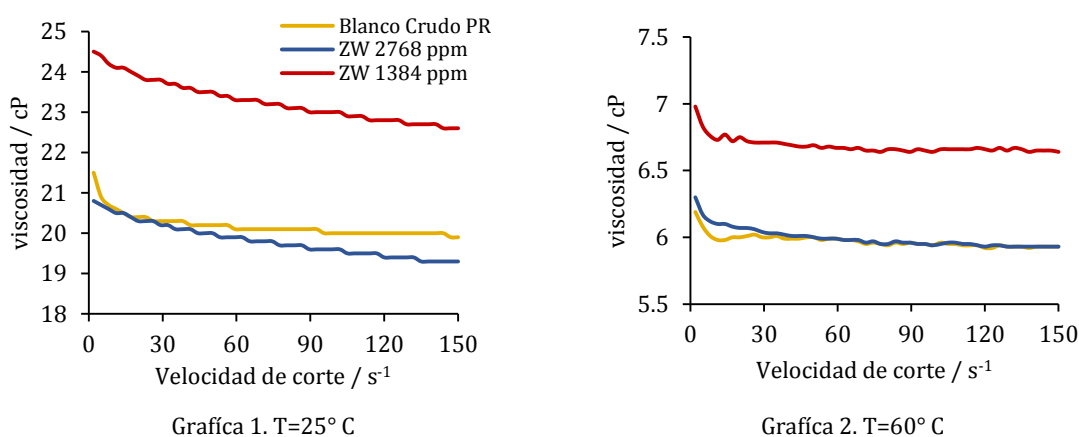


Fig. 4.39. Reogramas que muestran el efecto que tiene el producto *zwitteriónico* en la viscosidad del aceite PR a dos temperaturas: 25° y 60° C.

Estos resultados obtenidos para el aceite PR con el producto Zwitteriónico presentan algunas características similares a los obtenidos con el mismo producto y con el aceite CS mostrados anteriormente (Figura 4.37). Esto es, el producto Zwitteriónico a una concentración de 1,384 ppm incrementa ligeramente la viscosidad del aceite PR, sin embargo estos incrementos en viscosidad fueron significativamente menores comparados con los obtenidos para el aceite CS.

En general, se puede concluir a partir de los resultados reológicos obtenidos, que el producto Amesus puede ser considerado como un agente químico con propiedades reductoras de la viscosidad y mejoradoras de flujo, principalmente para aceites pesados. Por otro lado, el producto Zwitteriónico puede incrementar la viscosidad, principalmente en aceites pesados y a temperaturas bajas, lo que indicaría que bajo estas condiciones, el producto zwitteriónico podría estar actuando como sitio de nucleación para la formación de fases sólidas parafínicas.

Bibliografía y Referencias

1. Ayirala Subhash C., Rao Dandina N. (2004). *Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects: 241(1), 313–322.
2. Brown C.E., Neustadter E.L. (1980). *The Wettability of Oil/Water/Silica Systems With Reference to Oil Recovery*. Journal of Canadian Petroleum Technology: 19(3), 100-110.
3. ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. (8 de enero de 2014). *Global.britannica.com* . Obtenido de <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/221929/fullers-earth>
4. Evdokimov Igor N. (2005). *Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content*. Fuel: 84(1), 13–28.
5. Fish Richard H., Komlenic John J., Wines Brian K. (1984). *Characterization and Comparison of Vanadyl and Nickel Compounds in Heavy Crude Petroleums and Asphaltenes by Reverse-Phase and Size-Exclusion Liquid Chromatography/Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Analytical Chemistry: 56(1), 2452-2460.
6. Mena-Cervantes Violeta Y., Hernández-Altamirano Raúl, Buenrostro-González Eduardo, Beltrán Hiram I., Zamudio-Rivera Luis S. (2013). *Development of oxazolidines derived from polyisobutylene succinimides as multifunctional stabilizers of asphaltenes in oil industry*. Fuel: 110(1), 293–301.
7. Miller J. T., Fisher R. B., van der Eerden A. M. J., Koningsberger D. C. (1999). *Structural Determination by XAFS Spectroscopy of Non-Porphyrin Nickel and Vanadium in Maya Residuum, Hydrocracked Residuum, and Toluene-Insoluble Solid*. Energy & Fuels: 13(1), 719-727.
8. Hernández Altamirano Raúl, Zamudio Rivera Luis Silvestre, Mena Cervantes Violeta Yasmín, Beltrán Conde Hiram Isaac, Durán Valencia Cecilia de los Ángeles, López Ramírez Simón, Buenrostro González Eduardo. (2012). *Composición Base de Líquidos Zwitteriónicos Geminales como modificadores de la Mojabilidad en Procesos de Recuperación Mejorada de Petróleo*. Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, PCT. No. de Publicación: WO 2012/064168 A1.
9. Parsons Charles L. (1913). *Fuller's Earth*. Department of the Interior Bureau of Mines. Whashington Government Printing Office: 6,7.
10. Xu Wei, Ayirala Subhash C., Rao Dandina N. (2006). *Compositional Dependence of Wetting and Contact Angles in Solid-Liquid-Liquid Systems under Realistic Environments*. The Canadian Journal of Chemical Engineering: 84(1), 44-51.
11. Zhang Peimao, Tweheyo Medad T., Austad Tor. (2007). *Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-}* . Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects: 301(1), 199–208.

A grayscale photograph of a hand placing a puzzle piece into a larger assembly. The puzzle pieces are interlocking and form a larger shape. The background is a light gray with a subtle pattern of puzzle pieces. The text is centered over the image.

Capítulo V
Conclusiones

5.1 Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un estudio experimental para evaluar las propiedades multifuncionales de dos productos químicos: Zwitteriónico y Amesus 1100 desarrollados por el Instituto Mexicano del Petróleo. Para llevar a cabo lo anterior se utilizaron dos muestras de aceites provenientes de dos campos mexicanos: CS (aceite crudo pesado) y PR (aceite crudo ligero).

Para las muestras de aceites crudos se realizaron las extracciones de fracciones de asfalto y resina. Respecto a los primeros se obtuvo el 19.25 y 2.013 % en los aceites CS y PR, respectivamente. Por otra parte, el contenido de resinas de cada uno fue de 15.0761 y 18.0375 %, nuevamente en los aceites CS y PR, respectivamente

Para evaluar las propiedades multifuncionales de cada surfactante se utilizaron diferentes técnicas experimentales:

1. La inhibición de agregación de asfaltenos
2. Evaluación de la dispersión de asfaltenos en sedimento de petróleo
3. Modificación de la mojabilidad
4. Evaluación del comportamiento reológico de aceites en presencia de productos

En lo que concierne a los experimentos de inhibición de agregación de asfaltenos, el agente zwitteriónico evaluado mostró mejores eficiencias con los asfaltenos del aceite crudo PR, dado que probablemente estos contienen más grupos polares, lo que propicia una mejor interacción entre los asfaltenos y el producto químico Zwitteriónico, teniendo mejores eficiencias a 2,000 ppm y a una temperatura de 90° C. Por otra parte, en los asfaltenos CS se muestran mejores eficiencias a partir de 1,000 ppm y 90° C, esto con la conclusión de que estos asfaltenos posiblemente tengan menos grupos polares haciendo que a partir de esta concentración se obtengan eficiencias cercanas al 90 %.

Dentro de este mismo experimento se derivó evaluar las resinas como inhibidores de agregación concluyéndose sobre la importancia que tiene el relación R/A (resinas/asfaltenos) sobre la eficiencia en la inhibición. Esta importancia radica en el hecho de que a mayor relación R/A la eficiencia disminuye pues se aleja cada vez más de la relación *natural* R/A existente en los aceites crudos. Nuevamente se hace hincapié en que esto no quiere decir que entre más se

aproxime a la relación *natural* se obtengan mejores eficiencias sino más bien se conserva la relación de concentraciones necesarias para una mejor estabilidad de los asfaltenos.

Lo que respecta a las pruebas de dispersión de asfaltenos, se hace un análisis de los tres diferentes parámetros que definen al experimento: concentración de producto químico, efecto de la masa del sedimento y la temperatura. Para el primer y segundo parámetro se concluye que la cantidad de asfaltenos a dispersar guarda una relación estrecha con la cantidad de producto químico, por lo que la eficiencia disminuye al no ser suficiente la cantidad de producto químico, mientras que al ir aumentando la concentración de producto la eficiencia mejora, pues hay más producto disponible para dispersar más asfaltenos. En lo que refiere a la temperatura no se muestra un efecto significativo.

Para los experimentos de modificación de la mojabilidad se evaluaron ambos productos surfactantes. El Amesus 1100 y el Zwitteriónico. Los resultados mostraron que la temperatura y la salinidad del medio tienen un efecto significativo y favorable en los experimentos de modificación de mojabilidad realizados, a mayor temperatura y salinidad se reducen significativamente los tiempos de modificación de mojabilidad. Respecto a la comparación del desempeño de ambos surfactantes como modificadores de la mojabilidad, el producto Amesus 1100 presentó en general mejores eficiencias que el producto Zwitteriónico.

De la evaluación del comportamiento reológico de aceites en presencia de productos se puede concluir, que el producto Amesus 1100 puede ser considerado como un agente químico con propiedades reductoras de la viscosidad y mejoradoras de flujo, en cambio, el producto Zwitteriónico puede incrementar la viscosidad, principalmente en aceites pesados y sobretodo a temperaturas bajas, indicando que puede actuar como sitio de nucleación para la formación de fases sólidas parafínicas.

Tras llevar a cabo el análisis respectivo de cada evaluación se obtuvo el siguiente diagnóstico final. En general, ambos productos presentaron propiedades multifuncionales; respecto al producto Zwitteriónico, se observa que cumple con las siguientes propiedades: inhibidor de la agregación de asfaltenos, dispersor de asfaltenos y modificador de la mojabilidad. En lo que refiere al producto Amesus 1100 cumple con las dos propiedades que se le evaluaron

(modificador de la mojabilidad y agente reductor de la viscosidad), en las cuales mostró un mejor desempeño comparado con el producto Zwitteriónico.